

149  
2el.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

CARACTERIZACION DE ESMALTES CERAMICOS  
A BAJA TEMPERATURA CON DIFERENTES  
CONCENTRACIONES DE PLOMO PARA SU  
UTILIZACION EN LA ALFARERIA TRADICIONAL  
MEXICANA

**T E S I S**

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

**ANGELICA SANCHEZ GONZALEZ**



MEXICO, D. F.

1997

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**Presidente:** Prof. Mercedes Meijueiro Morosini  
**Vocal:** Prof. María Asunción Castellanos Román  
**Secretario:** Prof. Víctor Manuel Castaño Meneses  
**1er. Suplente** Prof. Blas Flores Pérez  
**2do. Suplente:** Prof. Eric Mauricio Rivera Muñoz

**SITIOS DONDE SE DESARROLLO LA TESIS:**

Instituto de Física, UNAM  
Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ)

**Asesor del tema:**

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Víctor ~~Manuel~~ Castaño Meneses

**Supervisor Técnico:**

  
\_\_\_\_\_  
M. en C. Ventura Rodríguez Lugo

**Sustentante :**

  
\_\_\_\_\_  
Angélica Sánchez González

*Al país de las águilas su reina volverá  
la cárcel de la luna precisará romper  
guardianes de otros tiempos a su lado vendrán  
y unidos todos juntos la batalla darán.*

*Son ámbulos andantes la verán avanzar  
y el único despierto su ayuda pedirá  
los peores y mejores por ella se mirarán  
y el agua de los cielos a todos limpiará*

*A toque del pasado el presente se oirá  
más solo en el silencio su voz se escuchará  
y en caso de sordera un sacrificio habrá  
cuya luz por milenios la ruta alumbrará*

**Lama Tagdra Rimpoche**

*A México:*

*Y a su gente por su apoyo incondicional en la preparación de profesionistas y técnicos que laboran en pro y grandeza de él.*

*A los Alfareros mexicanos:*

*Vendaderos artistas y maestros mexicanos que al igual que otros sectores industriales esperan el apoyo gubernamental, privado y científico para superar los problemas cotidianos que provocan el colapso artesanal.*

*Al Concurso "El rojo Vivo" y a FONART, CONACYT y a la UNAM-13e.  
patrocinadores de este, por su vinculación a la problemática alfarera a través de la  
Adecuación de combustibles en Hornos Alfareros.*

*A la Universidad Nacional Autónoma de México:*

*Mi alma mater que alimentó y promovió en mí el sentido de superación y el deber de llevar en alto su  
lema y nombre.*

*A la Facultad de Química y a sus profesores*

*A los cuáles debo todos mis conocimientos y los culpables de mi formación profesional.*

*A los próximos profesionistas*

*Que reiterarán nuestro compromiso para hacer crecer nuestro país.*

*A mis padres:*

*Saúl Sánchez y Alicia González por su comprensión, paciencia, amor, ayuda y por todos los momentos que me ayudaron a crecer espiritualmente y moralmente creando la ciudadana que soy.*

*A mis hermanos*

*Victor Manuel, Saúl, Alma, Marco Antonio, Alicia, Gabriela, Miguel, Carlos y Ricardo por su apoyo y amor, esperando que sigan por el camino de la superación en pro de la grandeza de México.*

*A*

*Guadalupe, Alberto y Victoria González, Miguel Sánchez, Francisca Espanza, Janny Díaz, Ana María López, Olivia Fuentes y Juan Manuel Prado en los cuales siempre encontré apoyo y palabras de aliento, mi eterna gratitud y reconocimiento.*

*♥ En memoria a Catalina Celaya y Victoria Villafría*

*Este trabajo está dedicado especialmente a ellas, ejemplo de la mujer mexicana, dignidad, trabajo, honradez y superación, con mucho cariño, su ausencia es solo física.*

*A mis amigos*

*Tania Campos, Marlyn Flores, Lidia Ortiz, Margarita Ortiz, Rosa María Jiménez, Gilberto Ortiz, Martín Rivera, Pablo Campos, Luis Antonio Nakasone, Leticia Carrera, Rebeca Díaz, Artemisa González y a Ricardo Díaz que con su apoyo me alentaron a superarme y terminar este trabajo mi amistad y gratitud por siempre.*

*A*

*Graciela González, Irene Márquez y Ricardo y Mariano Pérez Camacho por su ayuda desinteresada en los momentos más difíciles.*

*Al Dr. Daniel Montielongo Ramírez*

*Por compartir la experiencia y satisfacción en el desarrollo del prototipo ganador en el concurso "Al Rojo Vivo" que nos involucro con la problemática alfarera, además de sus aportaciones en este trabajo.*

## AGRADECIMIENTOS

Al personal de las IFNLAM (Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México) e ININ (Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares) que hicieron posible la realización de este trabajo así como a las que por error se omitían

A las profesoras Mercedes Huijucuro y María Asunción Castellanos, integrantes del jurado por sus correcciones y aportaciones a este trabajo.

Al Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses director de esta tesis, que aceptó el tema con interés y agrado dedicando parte de su tiempo en la revisión de este trabajo.

Al M. en C. Ventura Rodríguez por su apoyo incondicional, así como sus críticas constructivas y tiempo en la revisión de este trabajo.

Al Dr. Octavio Peñalosa, Director del IFNLAM, por las facilidades prestadas sin las cuales no hubiera podido terminar esta tesis

Al Dr. José Ifacamán, Director del ININ, por las facilidades prestadas para la realización de esta investigación.

Al Sr. Mario Covarrubias, integrante del sector alfarero de la Cámara Nacional de la Industria de la Transformación (CANACINTRA), que proporcionó las muestras analizadas.

A:

M. en C. Jacqueline Cárstas, M. en C. Alicia Arizmendi, Dr. José Reyes Gasga, I. Z. Lidia Ortiz Velazquez, Fia. Eduardo Tóres, M. en C. Jesús Arenas, I. Z. Salvador Jiménez, Biol. Thelma Jalón, I. Z. Ricardo Soria, I. Z. Daniel Montalongo, Dr. Javier Miranda, Z. A. Laura Sánchez, Tén. Ana Ma. Benavides, Tén. María Susana Saelis, Tén. Gerardo de Jesús Barragán, Tén. Leticia Carapia, Tén. Mauricio de Jesús Flores, I. Z. Romeo Rodríguez, I. Z. Rosa Ma. Lima, Sr. Juan Cairé, Sr. Edgar Mendez, Sr. Pedro Mejía, Sra. Guadalupe Janga y al Sr. Ernesto Gómez, Por su amistad, ayuda y comentarios en cada una de las técnicas aplicadas.

Angélica Sánchez González

## INDICE

<b>OBJETIVO</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUCCION</b>	<b>1</b>
<b>CAPITULO I: FUNDAMENTOS</b>	
<b>I.1 Vidrio</b>	<b>5</b>
<b>I.1.1 Modificadores, Generadores y Generadores intermedios de red</b>	<b>6</b>
<b>I.1.2 Esmaltes Cerámicos</b>	<b>12</b>
<b>I.1.2.1 Esmaltes transparentes</b>	<b>14</b>
<b>I.1.2.2 Esmaltes opacos</b>	<b>14</b>
<b>I.1.2.3 Esmaltes cristalinos</b>	<b>15</b>
<b>I.1.2.4 Fallas en los Esmaltes</b>	<b>16</b>
<b>I.1.3 Esmaltes Comerciales</b>	<b>18</b>
<b>I.1.3.1 Esmaltes Crudos</b>	<b>19</b>
<b>I.1.3.2 Esmaltes Fritados o Fórmula Molécula</b>	<b>19</b>
<b>I.1.4 Esmaltes Coloreados</b>	<b>21</b>
<b>I.1.5 Esmaltes a Baja Temperatura</b>	<b>22</b>
<b>I.2 Fórmula Seger o Fórmula Molécula</b>	<b>24</b>
<b>CAPITULO II: METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b>	
<b>II Desarrollo Experimental</b>	<b>25</b>
<b>II.1 Método de Análisis PIXE</b>	<b>26</b>
<b>II.1.1 Fundamentos</b>	<b>27</b>
<b>II.1.2 Películas gruesas a bajas energías</b>	<b>29</b>
<b>II.1.3 Instrumentación para el Análisis PIXE</b>	<b>30</b>
<b>II.1.4 Preparación de muestras para la técnica multielemental de Rayos X Inducidos por Partículas Pesadas</b>	<b>31</b>
<b>II.1.5 Resultados de la técnica multielemental de Rayos X Inducidos por Partículas Pesadas (PIXE)</b>	<b>32</b>
<b>II.2 Microscopía Electrónica de Barrido</b>	<b>39</b>
<b>II.2.1 Fundamentos</b>	<b>39</b>
<b>II.2.2 Preparación de muestras sometidas a los tratamientos térmicos de 850C, 900C y 950C, para su análisis en la técnica SEM</b>	<b>42</b>
<b>II.2.3 Preparación de muestras para la técnica de caracterización Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)</b>	<b>43</b>
<b>II.2.4 Resultados de la técnica de caracterización de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)</b>	<b>43</b>
<b>II.3 Espectroscopia</b>	<b>80</b>
<b>II.3.1 Espectrografía de Emisión de Arco y Chispa</b>	<b>81</b>
<b>II.3.2 Preparación de muestras para la técnica de caracterización Espectrografía de Emisión por Arco</b>	<b>88</b>
<b>II.3.3 Resultados cuantitativos y cualitativos de la técnica de caracterización de Emisión por Arco</b>	<b>88</b>

II.3.3 Resultados cuantitativos y cualitativos de la técnica de caracterización de Emisión por Arco	88
II.4 Técnica Multielemental Espectroscopía de Emisión por Plasma (ICP-AES)	90
II.4.1 Preparación de muestras para la Técnica multielemental Espectroscopía de Emisión por Plasma	95
II.4.2 Resultados de la técnica de caracterización de Espectroscopía de Emisión por Plasma	98
II.5 Espectrofotometría de Absorción Atómica	99
II.5.1 Preparación de muestras para la técnica Espectrofotometría de Absorción Atómica	101
II.5.2 Preparación de blancos y patrones	102
II.5.3 Determinación del Plomo Libre	104
II.5.4 Resultados de la técnica de caracterización de Absorción Atómica	105
II.6 Difracción de Rayos X	106
II.6.1 Ley de Bragg	108
II.6.2 Preparación de muestras	109
II.6.3 Resultados de la técnica de caracterización de Difracción de Rayos X	110
II.7 Resultados Globales	134
II.7.1 Resultados muestra MC1	140
II.7.2 Resultados muestra MC2	145
II.7.3 Resultados muestra MC3	147
II.7.4 Resultados muestra MC4	149
II.7.5 Resultados muestra MC5	151
II.7.6 Resultados muestra MC6	153
II.7.7 Resultados muestra MC7	155
II.7.8 Resultados muestra MC8	157
II.7.9 Resultados muestra MC9	159
Discusión	161
Conclusiones	167
Bibliografía	169

## OBJETIVO

---

Determinar la composición química y características microestructurales a esmaltes con diferentes concentraciones de plomo antes y después de los tratamientos térmicos aplicados de 850° C, 900° C y 950° C utilizando diferentes técnicas analíticas.

## INTRODUCCION

---

La alfarería es una de las manifestaciones más importantes y bellas del arte popular mexicano, desde sus orígenes prehispánicos, aunque careciera de recubrimiento alguno, siempre ha conjugado la utilidad con la belleza plástica.

Antes de la llegada de los españoles a América, la piezas cerámicas se fabricaban a través del modelado a mano de la arcilla con rollo o anillos de esta misma, procediéndose a decorar con pigmentos naturales o con engobes (arcilla coloreada y finalmente tratadas a fuego directo en un horno). Los objetos elaborados tenían un uso específico, utilizándose en ritos ceremoniales, ornato, juguetería, entre otros, además de no contar con ningún tipo de recubrimiento ya que el vidriado era desconocido.

Como una de las consecuencias de la colonización en el Continente Americano son introducidas las técnicas de esmaltar la arcilla, ya que el costo de los objetos provenientes del viejo mundo era muy alto, surgiendo así una alfarería mestiza. Hasta el siglo XVIII la industria cerámica se estableció totalmente en México y la mayoría de las piezas eran esmaltadas por vidriados constituidos por un alto porcentaje de óxido de plomo (comúnmente llamada greta).

El sector alfarero elabora y esmalta en la actualidad bajo una gran diversidad de técnicas, que no han sido modificadas desde la colonia, objetos de arcilla tales como cazuelas, jarrones, figurillas, soles, entre otras manteniéndose como una de las más importantes tradiciones ancestrales en México. Los centros artesanales más importantes se ubican en Guanajuato, Michoacán, Jalisco, Estado de México, Hidalgo, Puebla y Oaxaca. (Fig. 1)



Fig. 1 Ubicación de los Estados de la República donde se encuentran los centros alfareros más importantes

La baja temperatura empleada en la mayoría de los hornos alfareros es muy importante por la mínima energía utilizada, donde las temperaturas requeridas son de 700° a 1000° C tardando en llegar a esas condiciones hasta 6 horas.

El manejo del contenido de óxido de plomo en el esmaltado tradicionalmente utilizado varia del 50% al 90% en peso en la alfarería mexicana ya este le da propiedades muy especiales como brillantez, textura, etc. El manejo de la greta ha ocasionado problemas en la salud del alfarero y en los usuarios de estos objetos, lo cual, al entrar en vigencia el Tratado de Libre Comercio firmado con Estados Unidos y Canadá, motivó la creación de normatividades con respecto al contenido de plomo y cadmio en la alfarería tradicional. Al no proponer el gobierno algún sustituyente del esmalte tradicional se ha ocasionado un colapso en este sector ya que los alfareros han emigrado a las ciudades o elaboran solo macetas, piñatas y objetos a un bajo precio.

Alrededor del año de 1991 el gobierno del Estado de México desarrolló un plan para la sustitución de la greta (compuesta de óxido de plomo), la cual es utilizada como principal componente del esmalte en las alfarerías. Estas medidas consistían en disminuir el contenido de plomo en los objetos elaborados, como consecuencia de que se observaron efectos en perjuicio de la salud de los alfareros y sus hijos. Se encontró que el plomo por las características del proceso, no era totalmente integrado a la pieza y el uso cotidiano de las piezas promovía que se disolviera en los líquidos y alimentos empleados, al ingerirse ataca el sistema nervioso central generando variadas enfermedades como el saturnismo y estravismo entre otras. [1,2]

Programas aislados para evitar la desaparición de este arte han promovido que algunos alfareros inquietos por esta situación elaboren sus propios esmaltes con baja concentración de plomo, a comparación de los usados tradicionalmente, a través de procesos provenientes de Sudamérica. [3]

En el año de 1992 se llegó a un acuerdo con la Dirección de Promoción Artesanal y el Centro Cultural "MOA", para llevar a cabo un estudio y un curso dirigido a los alfareros de Tecomatepec y Metepec (en el estado de Puebla), el cuál consistía en capacitarlos para elaborar sus propios esmaltes, bajo sus propias necesidades disminuyendo el contenido de plomo, satisfaciendo los límites máximos permitidos en la Norma Oficial Mexicana, establecida en 1991 (NOM-Q-47-1991). [4,5]

Hacia el año de 1994 se desarrolló un programa estratégico para la sustitución del plomo en la alfarería tradicional mexicana bajo el nombre de "Al Rojo Vivo", promocionado por FONART, CONACYT y la UAM Iztapalapa. Se consiguieron importantes logros en la investigación y reemplazo de esmaltes sin plomo, los cuales se desarrollaron tomando como patrón composiciones de esmaltes cerámicos utilizados en Sudamérica, adecuándolos a las necesidades de la alfarería mexicana. Los esmaltes estudiados en este trabajo se obtienen a partir de las denominadas "fritas" o esmaltes fritos, como más adelante se explicará. [6]

## CAPITULO I FUNDAMENTOS

### I.1 VIDRIO

El vidrio es un líquido subenfriado de alta viscosidad que no tiene un punto de fusión definido, sino más bien un largo intervalo de ablandamiento (intervalo de transición vítrea), en la cuál pasa de líquido a líquido subenfriado. *Esta propiedad es la que permite la formación del vidrio en el intervalo de temperaturas de trabajo y unos márgenes de ablandamiento prolongado.* El vidrio tiene una estructura reticular al azar, sin orden alguno y esta formada básicamente por el  $\text{SiO}_2$ .

Cualquier vidrio si se mantiene durante largos períodos a la temperatura adecuada (Fig. 1.1), el volumen específico disminuye rápidamente desvitrificándose en una masa de pequeños cristales. De acuerdo a la apariencia final que se desee del objeto esmaltado, esto puede ocasionar un problema en la alfarería ya terminada, pues aparece cierta opacidad en la superficie esmaltada. El vidrio como antes ya se había mencionado tiene una estructura reticular al azar, sin orden alguno, formando sólidos amorfos. Los conocimientos que se tienen acerca de la estructura vítrea se basan en hipótesis y conocimientos logrados indirectamente.

En la Fig. 1.1 si el enfriamiento es lo suficientemente rápido o si el líquido es muy viscoso al llegar a la temperatura  $T_s$  (temperatura de solidificación) no se llevaría a cabo la cristalización y el volumen del líquido subenfriado disminuiría rápidamente. En el punto donde se encuentra la temperatura  $T_v$  (temperatura de transición vítrea) se alcanza el punto de formación de vidrio o vitrificación, donde el líquido es tan viscoso que se solidifica.

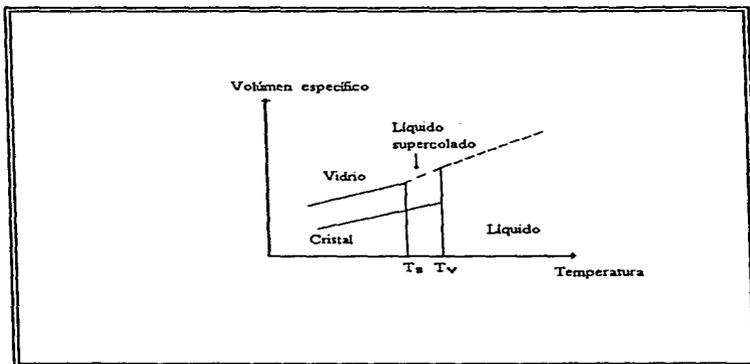


Fig. 1.1  
TEMPERATURA VS VOLUMEN  
ESPECÍFICO

### 1.1.1 MODIFICADORES, GENERADORES Y GENERADORES INTERMEDIOS DE RED

Todos los vidrios de interés para el ceramista son combinaciones de óxidos, la estructura del vidrio es desordenada y está basada, en su comportamiento químico, principalmente por:

- ♦ Formadores o generadores de la estructura reticular irregular o red los cuales están unidos entre ellos por puentes de oxígeno o a través de otros cationes de tal manera que la malla queda en algunas zonas con huecos donde pueden tener cabida otros elementos estos son capaces de formar vidrios por sí mismos. Zachariasen en 1932, encontró que los átomos del vidrio forman una extensa red tridimensional no ordenada y simétrica como el cristal, que al disminuir su temperatura y volumen específico rápidamente, se forma el vidrio o estado vítreo. [1]

Además estableció cuatro reglas que deben cumplirse para que un óxido forme un vidrio:

- 1) Cada átomo de oxígeno no debe estar enlazado con más de dos cationes.
- 2) El número de átomos de oxígeno alrededor de un catión debe ser pequeño.
- 3) El tetraedro de oxígeno debe compartir vértices, pero no aristas.
- 4) Por lo menos deben ser compartidos tres vértices de cada tetraedro. [13]

El  $\text{SiO}_2$ , el  $\text{B}_2\text{O}_3$ , y el  $\text{P}_2\text{O}_5$  son los más usados comúnmente, para formar vidrios aunque existen otros compuestos como el  $\text{BeF}_2$  que también los forman. Los vidrios de borosilicatos consisten en una parte molecular de boro por cuatro partes de silicio, volviéndose un boro tetracoordinado y contribuyendo a la resistencia mecánica y térmica.

- ◆ Los generadores intermedios de red son elementos con un gran radio iónico que aunque no pueden formar vidrios por sí mismos entran en la red sustituyendo al  $\text{Si}^{4+}$  o al  $\text{B}^{3+}$  y en algunos casos forman su propia red con ciertos modificadores. Los óxidos más comunes son el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{CdO}$ .
- ◆ Los modificadores o fundentes que rellenan los huecos y debilitan los enlaces de los formadores de red ocasionando una disminución del punto de fusión y viscosidad del vidrio. Cuanto más modificadores se añaden, menos viscosidad tiene el vidrio y menos resistencia al ataque químico. Algunos de ellos, como el sodio, provocan vacíos en la red del vidrio y dan lugar a la desvitrificación o poca resistencia química, pero si se introducen en conjunto los iones de  $\text{Na}^+$  y el  $\text{Ca}^{2+}$  los huecos de la estructura son cerrados y se produce una estructura más fuerte. En general son cationes entre los que se encuentran metales alcalinoterreos, el efecto del fundente de los óxidos monovalentes (álcalis) es mayor cuanto menor sea el tamaño del catión, su adición debe ser limitada porque si entran en la red más de los que pueden caber, toda la estructura se derrumba al estado cristalino, produciendo defectos en el esmalte.

Sun ha demostrado que la resistencia de enlace simple de los óxidos da una correlación aceptable con la formación de vidrio, los generadores de red poseen gran resistencia de enlace, en los modificadores es bajo y en los intermedios la resistencia queda entre las dos anteriores. [1]

A continuación se indica la acción que ejercen los óxidos sobre las propiedades del esmalte y los compuestos con que son introducidos.

El Oxido de Silicio ( $\text{SiO}_2$ ) eleva el punto de fusión, la viscosidad, la resistencia química y la resistencia mecánica. Se introduce en forma de cuarzo, caolín, arcilla, pegmatita y feldespato; el cuarzo molido finamente puede provocar resquebrajaduras.

El Oxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ) eleva la resistencia química, promueve la cristalización y puede opacificar el esmalte; es de reducción fácil confiriéndole al esmalte propiedades de semiconductor electrónico.

El Oxido de Circonio ( $\text{ZrO}_2$ ) opaca el esmalte, eleva su resistencia química y el punto de fusión, se introduce en forma de circón o como óxido.

El Oxido de Estaño ( $\text{SnO}_2$ ) es un opacificante enérgico, mejora notablemente la resistencia del esmalte a los álcalis y a la humedad.

El Oxido de Cerio ( $\text{CeO}_2$ ) tiene la función de un opacificante. [14]

El Anhídrido Bórico ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) es un fúndente enérgico, confiere brillo y eleva la dureza; reduce la tendencia a las resquebrajaduras, dificulta la cristalización, mejora la estabilidad térmica, rebaja el c.d.t. y apenas favorece la difusión. Se introduce en forma de bórax, ácido bórico, calcita borosódica ( $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), hidroboracita ( $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y acharita ( $\text{MgHBO}_3$ ). Se utiliza para hacer vidriados de baja

temperatura libres de óxido de plomo y con facilidad se hidrata con agua del ambiente desprendiéndose del soporte. [15]

El Oxido de Aluminio o alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) es un óxido indispensable en los esmaltes, en cantidades grandes es capaz de elevar el punto de fusión y la viscosidad de la masa fundida; mejora la elasticidad y la resistencia química, reduce un tanto la aparición de resquebrajaduras, favorece escasamente la difusión e impide la cristalización. Agregado en pequeñas cantidades (0.1 mol) facilita la buena difusión de esmaltes, se introduce con arcilla y feldespatos, la introducción de arcilla como aditivo disminuye la resistencia de los revestimientos con respecto a los ácidos. La alúmina en la presencia de álcali u óxidos alcalinotérreos pueden asumir la función del óxido bórico, formando tetraedros coordinados por iones de oxígeno procedentes de los álcalis, si reemplaza a la sílice puede ayudar a cerrar los espacios vacíos, así como los óxidos formados por el  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  y a veces también algunos metales alcalinotérreos como el  $\text{Mg}^{2+}$  y el  $\text{Be}^{2+}$ . [14]

El Oxido de Hierro III ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) colorante que actúa como fúndente enérgico, aunque en menor grado que el  $\text{FeO}$ , no es deseable pues favorece la cristalización y aumenta la conductividad electrónica del esmalte, en grandes cantidades en los esmaltes libres de plomo se cristaliza en forma de escamas doradas (esmalte venturina) y se introduce en calidad de impureza.

El Oxido de Cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , colorante verde) eleva la resistencia química confiere una buena impermeabilidad y tersura.

El Oxido de Plomo ( $\text{PbO}$ ) es el fúndente de mayor poder al facilitar un amplio intervalo de fusión durante el proceso de esmaltado, confiere brillo muy agradable y ayuda a la buena difusión; presenta un amplio intervalo de viscosidad para su utilización, disminuye la temperatura de fusión, tensión superficial del esmalte fundido y

la dureza superficial final además de la resistencia química y mecánica. Proporciona colores claros y brillantes, una superficie lisa y libre de burbujas, hace posible colorear a bajas temperaturas en amarillo con  $\text{SnO}_2$ , rojo con  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , amarillo y rojo  $\text{UO}_2$ , produce un tinte amarillo en esmaltes transparentes. Es muy tóxico y se introduce en la mezcla en forma de minio ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) o litartigio ( $\text{PbO}_2$ ). El plomo está unido a dos oxígenos que son los vértices de dos tetraedros distintos de  $\text{SiO}_4$ , los iones de plomo son capaces de formar "puentes" entre los grupos  $\text{SiO}_4$  a un nivel mayor que otros iones divalentes.

El Oxido de Cobre II ( $\text{CuO}$ ) es un fúndente pero influye poco en la difusión y en el brillo, tiñe el esmalte de azul (medio oxidante) y de rojo oscuro (medio reductor).

El Oxido de Calcio ( $\text{CaO}$ ) en los esmaltes con bajo punto de fusión actúa como fúndente débil y añadido en cantidad superior a 0.2 mol vuelve al esmalte mate. En los óxidos con alto punto de fusión actúa como fúndente enérgico, disminuye la tendencia a la resquebrajadura, facilita la cristalización aunque acorta el intervalo de fusión para el esmalte. Se introduce en la mezcla en forma de mármol, creta ( $\text{CaOCO}_2$ ) o Diópsido ( $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ ).

El Oxido de Magnesio ( $\text{MgO}$ ) fúndente enérgico que favorece la dureza, resistencia y elasticidad del recubrimiento vítreo, a grandes concentraciones favorece la cristalización aumentando el intervalo de fusión, se agrega como mármol, creta o dolomita ( $\text{MgO}\cdot\text{CaO}\cdot 2\text{CO}_2$ ).

El Oxido de Estroncio ( $\text{SrO}_2$ ) reduce la viscosidad sustituye al óxido de plomo y parcialmente a los álcalis del recubrimiento se introduce como  $\text{SrSO}_4$ .

El óxido de Bario ( $\text{BaO}$ ) es un buen fúndente que sustituye parcialmente al óxido de plomo en brillo rebaja la resistencia a las resquebrajaduras mejorando la difusión y se introduce en forma de barilita.

El óxido de Zinc ( $\text{ZnO}$ ) reduce el c.d.t. (coeficiente de dilatación térmico) favorece la cristalización y opacificación, da una coloración azul claro y eleva la elasticidad del esmaltado. Este óxido forma su propio tetraedro cada uno asociado a dos iones de álcali y da lugar a que se forme una estructura más fuerte (de los que serían en sus intersticios ordinarios rodeados completamente por grupos  $\text{SiO}_4$ ) proporcionando una mayor resistencia.

El óxido de Berilio ( $\text{BeO}$ ) es un buen fúndente que promueve la resistencia a los efectos de expansión por el calor proporcionado y mejora el brillo al recubrimiento.

El óxido de Sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) es un fúndente que reduce la viscosidad, eleva el c.d.t., el brillo y a concentraciones altas favorece las resquebrajaduras se introduce con el borax cristalizado ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) o como feldespato sódico ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ).

El óxido de Litio ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) es el fúndente más enérgico que favorece el brillo, la cristalización y la difusión.

El anhídrido Fosfórico ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) proporciona resistencia a los ácidos en recubrimiento vítreos libres de  $\text{SiO}_2$ .

A continuación se resume en la tabla I.1 las propiedades principales de los componentes principales de los esmaltes cerámicos.

Tabla I.1  
PROPIEDADES DE LOS PRINCIPALES COMPONENTES  
DE ESMALTES CERÁMICOS

COMPUESTO	P. M. g/mol	p. f. ° C	c. d.	c. t. s.	c. d. r.	c. e.	Otras características
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	102	2030	10	6.2	13.1	100	n, r, i
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	291.5	655			31.9		n, i, o, c - R
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	197.8	S- 193			-11.0		n, i, o
BaO	153.3	192.3	1.4	3.7	1.7	75	b, f - R, m
BeO	25	2570	0.1		22.8		b, f, i
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69.6	450	-0.2	0.8	5.2		a, f, v - R
CdO	128.4	D-900					b, f - R, i - R
CaO	56.1	2570	1.9	4.8	-1.7	150	b, f - R, m, o - R
CeO <sub>2</sub>	172.1	2600					a, R, o, c
ZnO	81.4	1975	0.7	4.7	17.7	100	b, f - R, i - R, o
CoO	75.0	1935	1.3	4.5			b, f - R, c
CuO	79.5	1326	0.7				b, f, c
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	152.0	2435					n, r, v - R, c
SnO <sub>2</sub>	150.7	1127	0.7		13.1		a, r, i - R, o
ZrO <sub>2</sub>	123.4	2700	0.4	4.1	13.1		b, f - R, i - R, o
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	159.7	1565	0.3	4.7	5.2		n, r - R, v - R, c
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	141.9	582					a, f - R, v, o - R
Li <sub>2</sub> O	29.9	1427	4.9	4.5	1.7	190	b, f, m
MgO	40.3	2800	0.6	6.6			b, f - R, m
MnO	70.9	1650	1.6	4.5	1.7	20	b, c
NiO	74.7		1.3	4.5			b, r, c
PbO	223.2	888	0.9	1.2	-8.1	43	b, f, i - R, c - R
K <sub>2</sub> O	94.2	D-350	3.2	1.0	-5.0	53	b, f, m
SiO <sub>2</sub>	60.1	1710	0.2	3.4	17.7		a, r, v
Na <sub>2</sub> O	62.0	S-1275	4.1	1.5	22.8	60	b, f, m
TiO <sub>2</sub>	79.9	1540	-0.2	2.9			a, r, c
UO <sub>2</sub>	270	3000					a, r, c
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	181.9	690					a, v, c

En donde:

c.d.	coeficiente de dilatación lineal	b	óxido básico
c.t.s.	coeficiente de tensión superficial	n	óxido neutro
c.d.r.	coeficiente de dureza	r	refractario
v	óxido vitrificante	f	fúndente
c.e.	coeficiente de elasticidad	o	opacificante

---

i	óxido intermedio	c	colorante
m	óxido modificador de retículo	D-	descompone
a	óxido ácido	S-	sublima
-R	con reservas		

## I.1.2 ESMALTES CERÁMICOS

El esmalte o vidriado es una fina capa amorfa (vítreo) o de vidrio y cristales, fritada sobre la superficie de la cerámica (bizcocho). Este recubrimiento se aplica en forma de suspensión acuosa de los materiales que componen al vidriado por atomización o inmersión, donde la capa debe ser uniforme y con un espesor aproximado entre 0.5 a 0.8 mm.

Las ventajas que presenta el esmaltado o vidriado son muy valiosas, proporciona las siguientes propiedades a la pieza cerámica: **brillo, textura, impermeabilidad y resistencia térmica.** El esmalte al interaccionar con la arcilla promueve estas propiedades ya que forma varias capas a causa de su contacto con esta y la atmósfera del horno. El corte de una pieza alfarera (Fig. I.3) muestra las capas que se producen como una consecuencia del proceso de esmaltado: La capa I por el contacto con la arcilla y el esmalte; la intercala (capa II): no tiene contacto con la arcilla ni con el oxígeno del ambiente y la última capa (capa III): el medio ambiente del horno y el esmalte provoca que la composición sea diferente a las anteriores. El esmalte reacciona con la arcilla dando lugar a una capa intermedia que facilita la unión de ambos y la compensación de tensiones, en esta capa se produce la cristalización. [11]

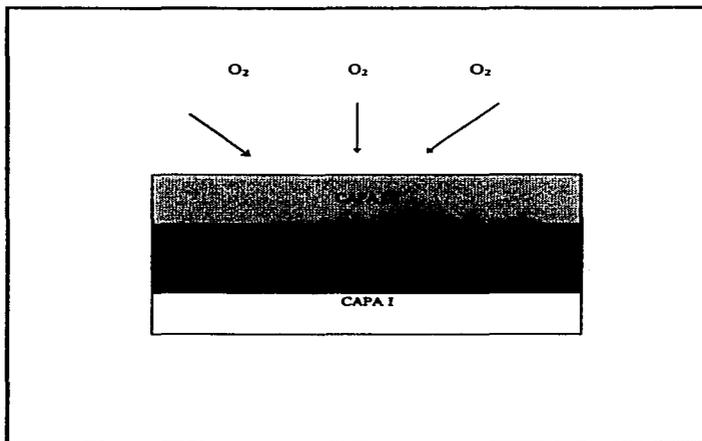


Fig. 1.2  
CORTE DE UNA PIEZA ALFARERA

Para recubrir el objeto se utiliza una suspensión de esmalte finamente triturado, este puede ser la greta o creta (esmalte tradicional) o esmaltes comerciales (que pueden ser esmaltes fritados o esmaltes crudos) y después se les proporciona temperatura en el horno alfarero. El estado vítreo se desarrolla entonces durante la fusión, el propósito del esmaltado es proporcionar al objeto características en cuanto a su apariencia física, así como también de una resistencia mecánica y química. [1]

El coeficiente de dilatación térmica es muy importante para el alfarero ya que al interactuar físicamente la arcilla y esmalte, se crea un ajuste perfecto entre ellos a

través de un proceso térmico donde los coeficientes de dilatación térmica deben ser semejantes, sin embargo en la práctica esto no es real pues en general el coeficiente del esmalte es menor que el del cuerpo.

Los esmaltes son mucho más complejos que los vidrios, pues por lo general contienen más de cuatro óxidos, además de estar presentes como capas delgadas (con baja masa), su reacción con la arcilla y sus inclusiones no vítreas, le proporciona características de adherencia.

Los esmaltes pueden clasificarse en esmaltes transparentes, opacos y cristalinos por la apariencia física que le proporcionan a las piezas recubiertas.

#### **I.1.2.1 ESMALTES TRANSPARENTES**

Depende de diversos factores como el espesor, temperatura adecuada para la formación del esmalte manteniéndola durante un intervalo de tiempo suficiente para eliminar burbujas y enfriando rápidamente evitando la creación y crecimiento de cristales. La molienda de las fritas en polvo debe ser lo más fina posible, como ya se mencionó anteriormente para promover la sinterización óptima de los elementos.

Los esmaltes transparentes no deben tener inclusiones agujeros o superficies internas que puedan dispersar la luz y no contienen electrones o iones libres los cuales a través de estados energéticos puedan emitir o absorber longitudes de ondas que proporcionarán cierta coloración. [10]

#### **I.1.2.2 ESMALTES OPACOS**

Su apariencia física se debe a la cantidad y tamaño de cristales o pigmentos que limita la refracción y reflexión de la luz, en general el tamaño de las partículas

dispersas (burbujas, góticulas, cristales o pigmentos) está entre los valores de  $2\eta m$  a  $200 \eta m$ . Este tipo de esmaltes es resultado de diferentes mecanismos:

- ◆ Por pigmentos.- Se adicionan a la mezcla estos perfectamente molidos para generar una buena incorporación con la arcilla.
- ◆ Por segregaciones.- Durante el enfriado se genera la formación de cristales, los diferentes medios opacificantes utilizados son el  $Al_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $As_2O_3$ ,  $SnO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2 \cdot SiO_2$ ,  $CeO_2$ , y  $TiO_2$ .
- ◆ Por demezclado.- Se crean dos fases líquidas una de las cuales se dispersa en forma de pequeñas esferas, solidificándose ambas su índice de refracción es similar permitiendo la opacidad.
- ◆ Por gases.- Al formarse pequeñas burbujas dentro de la masa fundida genera un efecto opacificante ya que las burbujas tienden a incorporarse unas con otras creando una superficie irregular y burbujas grandes, los alfareros en general utilizan la opa opacidad por segregaciones o pigmentos.

### 1.1.3 ESMALTES CRISTALINOS

En general contienen poca cantidad de  $SiO_2$  y  $B_2O_3$  creándose un esmalte opaco y en determinadas cantidades es posible obtener fases cristalinas, las estructuras cristalinas más comunes en los esmaltes se muestran en la Tabla 1.2

Tabla 1.2

**FORMULAS Y NOMBRES DE LOS CRISTALES MAS COMUNES EN LOS  
ESMALTES CERÁMICOS**

COMPUESTO	FORMULA
Anortita	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Wollastonita	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
Forsterita	$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$
Olivino	$\text{MgO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$
Fayalita	$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$
Diópsido	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$
Cordierita	$2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$
Feldespatos de Bario	$\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Willemita	$2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$
Mullita	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Coridón	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Rutilo (Anatasa)	$\text{TiO}_2$
Hematites	$\text{Fe}_2\text{O}_3$

Los esmaltes de vidrio puro son raros, Smithson al realizar diferentes cortes demostró que las capas del vidriado no son transparentes y contienen también cristales. El orgullo y el máximo afán de los ceramistas es obtener "espejos", esto es, superficie de vitrificación totalmente brillantes donde se debe observar el "fondo" de la pieza.

#### 1.1.2.4 FALLAS EN LOS ESMALTES

Existen fallas en los esmaltes que se observan en el aspecto físico de estos.

1.- Cuarteo.- Llamado también craquelé, cracking, cuarteado; aparecen una serie de grietas finas y profundas y forman una malla más o menos tupida.

2.- **Saltado.**- Denominado también descascarillado, desconchado, pelado o escamado. Es el levantamiento del esmalte producido por la compresión que el soporte realiza sobre de él, en donde el coeficiente de dilatación del esmalte es menor que el coeficiente de dilatación de la pasta, o por la contaminación del soporte por polvo o arena impidiendo la fijación.

3.- **Roturas.**- La pieza se rompe en uno o más trozos. Las causas posibles pueden ser: Alta humedad en la pieza, enfriamiento demasiado rápido, descascarillado exagerado, presencia de granos gruesos, aplicación de esmaltes en capa exagerada.

4.- **Explosiones.**- Son los reventones locales en la superficie del soporte, por la presencia de granos gruesos y la evaporación rápida del agua.

5.- **Ampollas.**- Se caracteriza por la formación de formas punteadas, picaduras, burbujas, pinchado, salpitrado de aguja, hinchazones moteados en la superficie del esmalte. Esto es causado por gases, aire atrapado, temperatura de fusión insuficiente o tiempo de maceración corto. Además que a un enfriamiento lento la cristalización es favorecida.

6.- **Clapas y arrugas.**- Llamado también: clapeado, desplome, pliegue, arrugas, agrumado o piel de naranja. Existen zonas donde se forman pequeños grumos dejando a otros con menos esmalte (arrugas) o sin esmalte (clapas).

7.- **Escurrimiento.**- Aparece por una excesiva fluidez del esmalte, a la temperatura de tal manera que esta se agrupa en las zonas bajas del esmalte. Las principales causas son una composición inadecuada (con bajo punto de fusión o poca tensión superficial), espesor excesivo del esmalte, temperatura de fusión alta o tiempo de maceración grande, barbotinas del esmalte con baja densidad o viscosidad

baja, suciedad, crudo o recocado, pérdida de brillo: atmósfera del horno con demasiada humedad (o combustible de mala calidad), esmalte aplicado a un soporte húmedo.

8.- **Manchas.**- Causado por desprendimiento de gases por ciertos componentes del soporte con el esmalte.

9.- **Espuma.**- A causa de la solubilidad de ciertos componentes del soporte con el esmalte.

10.- **Pérdida de transparencia.**- Se forman cristales en la superficie del esmalte. Los compuestos que tienden a producir cristalizaciones son el  $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $SnO_2$ ,  $NaF$ ,  $CaF$ , los enfriamientos lentos tienden a producir estos fenómenos.

11.- **Cristalización.**- En la superficie aparecen grandes cristales con un alto contenido de alúmina o calcio (enfriamiento lento a los  $850^{\circ}C$ ) y sin tiempo de maduración prolongado. Los cristales formados (secundarios de mullita en forma de aguja, en el sistema normal triaxial reaccionando con la cal ( $CaO$ ) en el vidriado, afectando también el índice de refracción. Estas capas también interaccionan y complican la relación entre el cuerpo y barniz. Estas reacciones fueron estudiadas por mediciones electroquímicas en una gama de temperaturas (Roberts y Marshall, 1970). Encontraron que era ocasionado por el movimiento de los iones de  $O^{2-}$ , acompañado por el de cationes móviles. [13]

### **I.1.3 ESMALTES COMERCIALES**

La problemática del sector alfarero para la sustitución de los esmaltes tradicionales (greta), ha generado que los alfareros apliquen otros esmaltes comerciales a sus piezas. Es indispensable conocer básicamente como se elaboran

estos para plantear un plan de caracterización de las muestras proporcionadas por ellos.

### **I.1.3.1 ESMALTES CRUDOS**

La composición de este tipo de esmaltes se basa en mezclar materia prima como sulfatos, carbonatos, feldespatos, etc. dependiendo la cantidad de óxidos que deseen obtenerse para formar el esmaltado. Al dispersarse en agua y al someterse bajo un tratamiento térmico, esta mezcla no funde generalmente uniformemente dependiendo de la viscosidad, composición química de la masa fundida, velocidad de difusión de la sustancia disuelta y de la tensión superficial. Si la fusión no es completa conduce a formación de burbujas, cristalizaciones o defectos físicos que antes se habían mencionado.

### **I.1.3.2 ESMALTES FRITADOS O FRITAS**

El método de fabricación de la frita consiste en mezclar y fundir ciertos compuestos (carbonatos, sulfatos principalmente) que al ser tratados térmicamente en un intervalo de 1000 °C a 1100 °C se convierten en óxidos metálicos, silicoaluminatos o feldespatos, después el material fundido se vierte a un recipiente metálico con agua, en el cual el producto insoluble pasa a un estado sólido en pequeñas partículas (la temperatura de fusión no debe ser mayor de 1100°C pues la acción de los opacificantes cambia), el proceso de fusión termina aproximadamente a las 2 horas para obtener la frita. La salida de la frita debe ser en pequeñas cantidades bajo un flujo continuó de agua, para obtenerse partículas pequeñas y sea fácilmente dispersable, después se seca en recipientes de madera y se pasa a la molienda.

La molienda se realiza en un molino de bolas o mortero de porcelana, la frita se muele como una consecuencia de la acción rotatoria ocasionada por las esferas de

porcelana contenidas en su interior. La carga se retirará de la molienda cuando pase por una malla número 200, si la molienda es insuficiente presentará defectos de continuidad en su coloración u opacidad, pierden brillo, se sedimenta fácilmente y no funden a la temperatura requerida; al triturar excesivamente las fritas se separa sin cubrir suficientemente, dejando zonas vacías. Las fritas se muelen con una adición del 10 % en peso de arcilla o caolín para aumentar la suspensión o viscosidad del mismo, y al obtenerse un producto insoluble al agua, puede utilizarse esta como un vehículo para esmaltar las piezas. En la Fig 1.3 se ejemplifica el proceso para fabricar las fritas. [1.8.9]

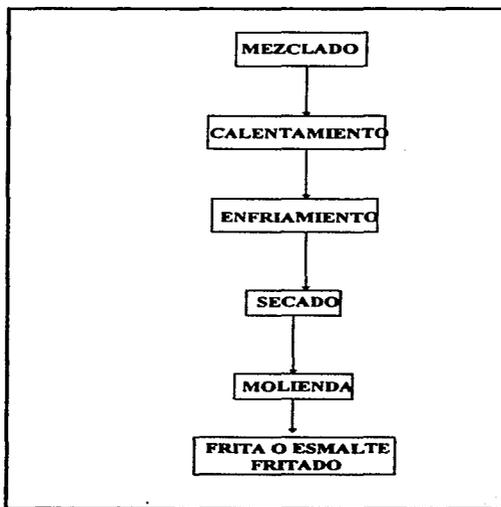


Fig. 1.3  
DIAGRAMA DE FLUJO PARA LA FABRICACIÓN DE FRITAS

#### 1.1.4 ESMALTES COLOREADOS

En el interior del país los métodos de fabricación de las piezas alfareras tiene una gran diversidad, así como también en la composición y metodología de aplicar los esmaltes. El decorado con esmaltes y/o pinturas tiene una gran importancia, ya que al contener cierta cantidad de plomo, sino es recubierta adecuadamente tiende a

solubilizarse en los alimentos que ahí se preparen. Los óxidos más utilizados en el país que proporcionan las coloraciones en los esmaltes y pinturas son mencionados en la Tabla I.4

**Tabla I.4**  
**OXIDOS UTILIZADOS PARA LA ELABORACIÓN DE COLORANTES**  
**EN LOS ESMALTES CERÁMICOS**

ÓXIDOS	COLORES GENERADOS
MnO	Negro - café
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Café - rojizo
CoO	Azul
CuO	Verde
NiO	Verde oscuro
Caolín*	Blanco

\* No es un óxido metálico, esta sustancia está compuesta por diferentes arcillas.

### I.1.5 ESMALTES A BAJA TEMPERATURA

En la alfarería tradicional mexicana es muy usual que los hornos trabajen a temperaturas bajas entre 850 °C y 950 °C (a comparación de la alfarería europea que trabaja alrededor de 1300 a 1500°C), por lo cual existe una necesidad de manejar vidriados que fundan a baja temperatura este proceso requiere de un ablandamiento además de conocer la estructura del vidrio. Kreidl y Weyl estudiaron el tema y propusieron varias maneras de rebajar el punto de ablandamiento que a continuación se mencionan:

1. Introducir algunas estructuras triangulares B-O<sub>3</sub> en lugar de estructuras tetraédricas Si-O<sub>4</sub>, se admite una sustitución hasta el 12 %.
2. Incrementar la relación de oxígeno (relación entre los moles de oxígeno y silicio, por ejemplo el 2Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub> tiene una relación de oxígeno de 4).

3. Sustitución parcial del generador de red de vidrio por otro de mayor dimensión o de valencia inferior. Por ejemplo, el  $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  o el  $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ .
4. Sustituir un modificador por otro de mayor potencial. Por ejemplo, el  $\text{Na}^+$  o  $\text{Li}^+$  por varios modificadores.
5. Sustitución del  $\text{O}^{2-}$  por iones monovalentes, por ejemplo,  $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{BeF}_2$ .

El realizar estos cambios para disminuir el punto de fusión de la mezcla provoca otras consecuencias, pues se reduce la estabilidad química y aumentan el coeficiente de dilatación térmica. [13]

La estabilización de la masa en el proceso de cochura y la actividad del esmalte con respecto a esta pueden apreciarse a través del coeficiente de acidez del esmalte, cuando más se aproxima este índice a la unidad, mayor es la estabilidad a la cochura\* y la actividad del esmalte con respecto a la arcilla. A mayor valor del coeficiente de acidez del esmalte (c.a), más elevado es el punto de fusión del mismo, el esmalte de carácter más ácido reacciona más enérgicamente con el de carácter más básico.

$$\text{c.a.} = \text{SiO}_2 / (\text{R}_2\text{O} + \text{RO} + 3\text{Al}_2\text{O}_3)$$

La introducción de alúmina en los esmaltes de plomo eleva la resistencia a los ácidos, la alúmina actúa como intensificador de la acidez mientras que el anhídrido bórico aminora la estabilidad de los ácidos .

---

\* Término utilizado por los alfareros para nombrar al proceso en el cual estan en contacto térmico el soporte y el esmalte.

## I.2 Fórmula Seger o Fórmula molecular

La fórmula de los esmaltes se reacomoda de acuerdo a la cantidad de óxidos básico, ácidos y anfóteros situándose en lugares específicos. Los óxidos básicos de metales mono y bivalentes ( $R_2O$  y  $RO$  principalmente modificadores de retículo o red), cuya suma se lleva siempre a 1, el óxido de plomo y óxido ferroso, intervienen como fundentes y se sitúan habitualmente a la izquierda de la fórmula molecular, en el centro de la misma los óxidos  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  y  $Fe_2O_3$ , ( $R_2O_3$  modificadores y generadores intermedios de retículo), la sílice y los óxidos de carácter ácido como son  $SnO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ , y  $Sb_2O_5$ , ( $RO_2$  o  $R_2O_5$  formadores de red) se ubican la derecha en la fórmula; tal agrupación de óxidos es en cierto modo convencional, pues los óxidos ácidos a temperaturas elevadas pueden manifestarse como fundentes. En la práctica se ha hecho común no tener en cuenta los óxidos metálicos colorantes, ya que generalmente se encuentra en cantidades pequeñas, indicándose tan solo como porcentajes en peso de la muestra. [1]

Esta formulación se calcula para cada una de las muestras caracterizadas y se explica más detalladamente en el Capítulo II para la muestra MC1.

## CAPITULO II METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La identificación de los diferentes elementos contenidos en los *esmaltes* estudiados juegan un papel primordial en la propiedad de estos. Cada elemento proporciona en conjunto con los demás propiedades importantes como la disminución del punto de fusión y viscosidad; evitan la cristalización que provoca defectos en el aspecto físico y las propiedades mecánicas de las piezas alfareras recubiertas. De ahí la importancia primordial para identificar y determinar la composición química de cada muestra a partir de técnicas cualitativas y cuantitativas así como el comportamiento final (en el esmaltado o vidriado) que también dependerá de la morfología y del ciclo de cochura o esmaltado.

Se trabajaron 9 muestras de Esmaltes Cerámicos proporcionadas por uno de los integrantes del sector alfarero.

Al desconocer por completo la composición de los vidriados se planteó una serie de pasos para caracterizar las muestras.

- 1) Realizar un análisis cualitativo de cada una de las muestras originales.- Se utilizaron las técnicas multielementales: de Emisión de Rayos X por Partículas Pesadas (PIXE) y Espectrografía de Emisión por Arco, las cuales por la mínima cantidad de muestra utilizada e información obtenida fueron fundamentales para el desarrollo de este trabajo.
- 2) Conociendo la composición cualitativa de los esmaltes.- Se procedió a cuantificar cada uno de los elementos contenidos en las muestras, a partir de las técnicas de Absorción Atómica, Emisión por Plasma, Emisión por Arco y Emisión de Rayos X por Partículas Pesadas. En donde las muestras fueron preparadas en función de los

elementos a cuantificar de tal manera que no fué la misma metodología para cada técnica y también los mismos elementos analizados. Sin embargo para observar la discrepancia o confiabilidad entre las técnicas aplicadas se tomaron algunos elementos de comparación (Fe, Al y Ca).

3) Las muestras originales se dispersaron en agua para posteriormente recubrir un cuerpo cerámico, que en este caso fué un ladrillo rojo comercial. Estas se sometieron bajo diferentes tratamientos térmicos (850°, 900° y 950°C) de tal manera que se mantuvo constante el tiempo del material dentro de la mufla, simulando las condiciones de un horno alfarero como el tiempo de ablandamiento (6 horas y 30 minutos respectivamente en donde la temperatura permaneció constante).

4) Se procedió a caracterizar la morfología de las muestras originales y del interior de los esmaltes después de los tratamientos térmicos aplicados, a partir de la técnica de Microscopía Analítica de Barrido (SEM).

5) Se cuantificó el plomo libre en los esmaltes cerámicos obtenidos en cada uno de los tratamientos térmicos aplicados.

6) Se analizó por medio de la Técnica de Difracción de Rayos X si existió alguna cristalización en la superficie del material, para las muestras más representativas.

A continuación se presenta los fundamentos de cada técnica aplicada así como la metodología para preparar las muestras.

## II.1 MÉTODO DE ANÁLISIS PIXE

El método de Emisión de Rayos X por Partículas Pesadas (PIXE) proporciona información multielemental tanto cualitativamente como cuantitativamente de las muestras estudiadas. A diferencia de otros métodos analíticos este **no es destructivo**.

## II.1.1 FUNDAMENTOS

El método de análisis PIXE detecta elementos (con una sensibilidad del orden de ppm) y se basa en la excitación de los átomos, contenidos en la muestra a analizar, con partículas pesadas (protones o partículas  $\alpha$ ) para producir emisiones de Rayos X.

Según el Modelo de Mecánica Cuántica los átomos contienen electrones que orbitan alrededor del núcleo a través de capas o niveles discretos de energía, denotados con los números enteros  $n = 1, 2, 3, \dots$  (llamados números cuánticos principales o también se les nombra con las letras K, L, M, ... respectivamente). En donde la capa K pertenece al nivel menor de energía y en cada capa aumenta paulatinamente. El número característico  $l$ , se denomina como momento angular el cual se relaciona con el número cuántico principal ( $n$ ) de la siguiente forma  $l = 2n - 1$ . Estos son subniveles que también pueden nombrarse como subíndice de la capa (exceptuando la capa K). Existen también los números cuánticos magnéticos ( $m$ ) y el espín ( $s$ ) que corresponde los valores  $-l \leq m \leq l$  y  $s = -\frac{1}{2}$  o  $\frac{1}{2}$ . Pauli estableció en su principio de exclusión que 2 o más electrones (o cuando un átomo adquiere electrones) no pueden tener los mismos números cuánticos. Si un electrón adquiere un excedente de energía queda ionizado y es liberado en forma de fotón cuya energía dependerá del átomo que se este excitando (radiación característica), y los electrones que se encuentran en los niveles más bajos tratarán de ocupar ese lugar. Este proceso generalmente involucra vacancias en la capa K y L, y si la longitud de onda de los fotones emitidos están en el intervalo de  $10^{-8}$  a  $10^{-12}$  m. se tratará de Rayos X.

El electrón expulsado por ionización (fotón) puede corresponder a diferentes capas (K,L,M,N,O o Q aunque generalmente son las dos primeras y dependerá del átomo excitado), el hueco es ocupado por electrones de las otras capas. En la Tabla II.1 la línea  $K_{\alpha}$  es la más intensa y la línea  $K_{\beta}$  está compuesta por una serie de transiciones (que se denotan por el subíndice 1,2,3,...) esta es la más penetrante por su menor longitud de onda, las radiaciones K y L son las más intensas en la producción de Rayos X por su bombardeo de electrones de alta velocidad. [16]

Tabla II.1

GRUPO	SUBGRUPO	NOMBRE DE LAS TRANSICIONES DOMINANTES	TRANSICIÓN
K	$K_{\alpha}$	$K_{\alpha_1}$	$L_3 \rightarrow K$
	$K_{\beta}$	$K_{\alpha_2}$ $K_{\beta_1}$	$L_2 \rightarrow K$ $M_3 \rightarrow K$
L	$L_{\alpha}$	$L_{\alpha_1}$	$M_5 \rightarrow L_3$
		$L_{\alpha_2}$	$M_4 \rightarrow L_3$
	$L_{\beta}$	$L_{\beta_1}$	$M_4 \rightarrow L_2$
		$L_{\beta_2}$	$M_3 \rightarrow L_2$
	$L_{\beta_3}$	$M_3 \rightarrow L_1$	
	$L_{\beta_4}$	$M_2 \rightarrow L_1$	

Bohr propuso que el proceso de emitir o absorber energía por un átomo solo se puede realizar discontinuamente, donde la energía radiada ( $E_r$ ) está en función de la frecuencia ( $\lambda$ ), la constante de Planck ( $h$ ) y un número entero ( $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ ), representado por la Ec. 2.1.

$$E_r = nh\lambda \quad 2.1$$

Si el átomo excitado está en las últimas capas del átomo, cambia a un estado de mayor energía emitiendo radiación monocromática y el salto de electrones de un

estado a otro provoca una absorción o radiación electromagnética, si esta transición es rápida a partir de estados excitados se le conoce como fluorescencia. Un átomo es ionizado al vencer la fuerza de enlace o amarre de este con el electrón que deja vacante su capa electrónica ( K, L, M, N, O ) al pasar a otro estado mayor energía.

Tomando en cuenta lo anterior es fácil entender la técnica PIXE, ya que un acelerador bombardea partículas pesadas a la muestra, estas al atravesarla ionizan los átomos dejándolos en un estado de excitación en el cuál se emiten Rayos X característicos de los elementos presentes en la muestra al regresar a su estado basal.

La región de energía más apropiada para PIXE va de 1 a 40 KeV, cubriendo los elementos más pesados que el sodio, su desventaja es que en átomos con energías semejantes se superponen los espectros, como en el caso del Potasio (3.314 KeV) y el Cadmio (3.317 KeV). La eficiencia del sistema está determinada por las características de fabricación del detector, de la distancia entre la ventana, el detector y la cámara, el ángulo sólido subtendido por la fuente de emisión de fotones.

Al ionizarse el átomo a través de las capas K,L (que son conocidas como sección eficaz para la producción de Rayos X) los límites de detección están determinados por los fenómenos físicos que a continuación se mencionan: la sección eficaz de ionización y la radiación de frenado (bremsstrahlung) del haz incidente y de electrones de la muestra, este último depende de la energía del proyectil, produciéndose una cierta distribución angular con respecto a la dirección del haz, la radiación producida presenta un continuo llega al detector y es el principal contribuyente al ruido de fondo en los espectros.

## II.1.2.PELÍCULAS GRUESAS A BAJAS ENERGÍAS

El análisis PIXE permite analizar muestras en estado sólido ya sea como aglomerados en polvo o como películas delgadas (espesores menores a 10  $\mu\text{m}$ ). El

método utilizado para las muestras originales, las cuales se empastillaron, fue el de películas gruesas (espesores mayores a  $10 \mu\text{m}$ ).

La radiación de frenado a altas energías se produce al interaccionar el núcleo del proyectil con el núcleo del blanco, con un comportamiento angular ligeramente menor a  $90^\circ$ , este por el efecto de retardación es oscilatorio pues aumenta a ángulos pequeños con la dirección del haz y disminuye a ángulos grandes. En general se utilizan protones para el método analítico PIXE y producen también radiaciones a baja energía por los electrones secundarios: si la energía es menor de 1 MeV el proceso dominante es el "bremsstrahlung atómico" y depende de la energía de ligadura de los electrones.

### II.1.3 INSTRUMENTACIÓN PARA EL ANÁLISIS PIXE

Los principales elementos del sistema comprenden a un haz de partículas cargadas provenientes de un acelerador, elementos intermedios entre el haz y la muestra como son un dispersor, colimadores y un detector de alta resolución el cual aumenta a ángulos pequeños con la dirección del haz y disminuye a ángulos grandes.

Los Rayos X emitidos por un blanco en la dirección de la Fig. 2.1 llegan a un detector de estado sólido el cual emite un pulso de acuerdo con la energía del fotón, que después de adecuarlo electrónicamente es enviado a un analizador multicanal en el que se obtiene el espectro característico. Este espectro consiste de una serie de picos correspondientes a las líneas de emisión de Rayos X característicos de cada elemento, superpuestos sobre la radiación de fondo, estos picos tienen una forma gaussiana debido a las justificaciones de energía del sistema de detección donde estas afectan la resolución del espectro. Algunos átomos tienen la misma energía en las líneas de emisión y producen una superposición de los picos, si existen muchos elementos en la muestra estas superposiciones aumentan, disminuyendo la información del espectro. [17]

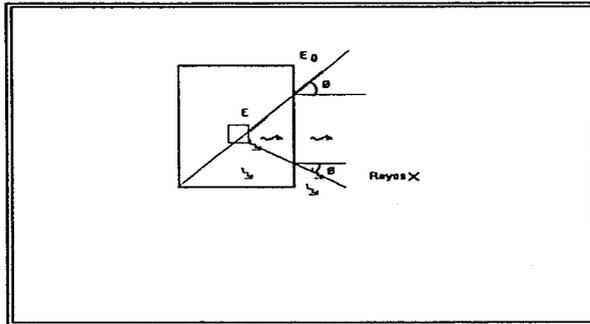


FIG. 2.1  
RAYOS X EMITIDOS POR UNA MUESTRA

#### II.1.4 PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA LA TÉCNICA MULTIELEMENTAL DE RAYOS X INDUCIDOS POR PARTICULAS PESADAS (PIXE).

Como es una técnica no destructiva, se trabajó con pastillas de la muestra original compactándola, se colocó cada pastilla por separado, en segmentos rectangulares de papel aluminio y después se instaló sobre un (portamuestras), a continuación se introduce dentro del equipo en un goniómetro que permitirá girar sus lados para analizar la muestra al interactuar el haz en forma perpendicular en la superficie. Después el equipo se cierra herméticamente para llevarlo a las condiciones de vacío correspondientes.

Las condiciones del equipo fueron las siguientes:

- a) Energía de 0.7 MeV que penetra aproximadamente hasta 10  $\mu\text{m}$  de la muestra y analiza un área de 1  $\mu\text{m}^2$ .
- b) El detector de Si(Li) se encuentra ubicado a 20° de la entrada del haz incidente sobre la muestra a analizar, para detectar los Rayos X emitidos.
- c) El vacío se genera a 10<sup>-6</sup> Torr.

Equipo utilizado en la Técnica Multielemental PIXE consta de un:

- 1) Acelerador tipo Van de Graff ubicado en el IFUNAM.
- 2) Detector de Si(Li) en estado sólido, separado del blanco por Mylar (material que frena los iones retrodispersados del material).
- 3) Un analizador multicanal donde llega la información, la cual es amplificada y enviada a una computadora que procesa el espectro resultante mediante un programa de cómputo.

La información obtenida por PIXE para caracterizar a cada muestra se realizó a partir de análisis espectrales, ya que estos presentaron líneas de rayos X característicos (Tabla III.1) de cada elemento. Los espectros obtenidos se analizaron en un programa de cómputo denominado Axil [27], que calcula el área bajo la curva de cada elemento respectivamente y a través del programa PIXEINT2 relaciona el área teórica con la experimental proporcionando la concentración de los elementos analizados. El programa es para muestras homogéneas con un tamaño de partícula aproximado de 5 micras.

## **II.1.5 RESULTADOS DE LA TECNICA MULTIELEMENTAL DE RAYOS X INDUCIDOS POR PARTICULAS PESADAS (PIXE).**

A continuación se presentan los espectros característicos de las muestras analizadas (Gráf. 2.1 a la Gráf. 2.9), así como los resultados cualitativos obtenidos a partir de la aplicación del programa Axil (tabla II.2) y los resultados cuantitativos determinados con el programa de cómputo PIXEINT2 de cada una de ellas (tabla II.3).

TABLA II.2 RESULTADOS CUALITATIVOS DE LA TÉCNICA MULTIELEMENTAL RAYOS X INDUCIDOS POR PARTÍCULAS PESADAS (PIXE)

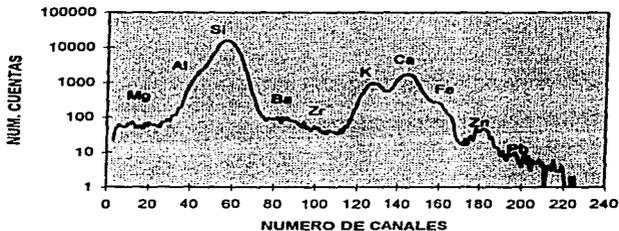
MUESTRA	Mn	Fe	Mg	Al	Ca	Cu	Ti	Zn	K	Pb	Si	Ba	Zr
MC1	X	√	√	√	√	X	X	√	√	√	√	√	√
MC2	X	√	√	√	√	X	X	√	√	X	√	√	√
MC3	X	√	√	√	√	X	X	√	√	X	√	√	√
MC4	X	√	√	√	√	X	X	√	√	X	√	√	√
MC5	X	√	√	√	√	X	X	√	√	X	√	√	√
MC6	X	√	√	√	√	X	X	√	√	X	√	√	√
MC7	X	√	√	√	√	X	X	√	√	X	√	√	√
MC8	X	√	√	√	√	X	X	√	√	X	√	√	√
MC9	X	√	√	√	√	X	X	√	√	X	√	√	√

TABLA II.3 RESULTADOS CUANTITATIVOS DE LA TÉCNICA MULTIELEMENTAL RAYOS X INDUCIDOS POR PARTÍCULAS PESADAS (PIXE)

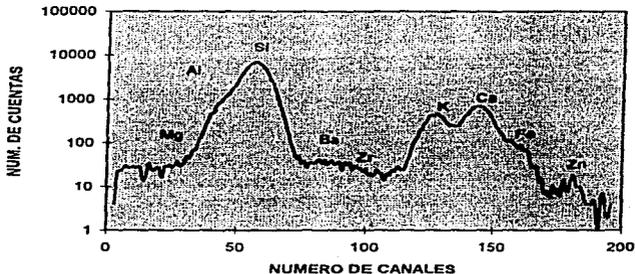
(% EN PESO)

	MC1	MC2	MC3	MC4	MC5	MC6	MC7	MC8	MC9
Fe	0.4288	0.1970	0.2998	0.900	0.1823	0.2408	0.1485	0.2228	1.2160
Mg	1.7765	1.6575	1.6502	1.3245	1.2578	1.6158	1.8412	0.9400	1.1084
Al	9.0049	8.2675	5.1833	5.5418	6.6559	9.1058	7.7805	8.3310	4.7575
Ca	7.4735	6.1917	5.3088	4.9081	4.7167	3.6902	4.5733	3.7493	4.4023
Zn	0.0858	0.8443	3.1277	4.7824	13.6262	0.4023	0.0503	3.3055	2.5139
K	2.8179	2.7018	1.1985	0.4574	2.2011	2.6053	3.8011	6.610	3.0789
Pb	0.7963	X	X	X	X	X	0.2488	X	X
Si	28.4850	28.0049	30.0011	26.8228	26.4138	27.9981	28.0335	28.800	23.3822
Ba	0.7960	0.0507	0.8050	0.0050	1.8343	0.0523	3.2666	0.0050	5.0021
Zr	X	0.6765	0.5242	0.4231	0.8909	0.5310	0.7543	0.6620	2.5139

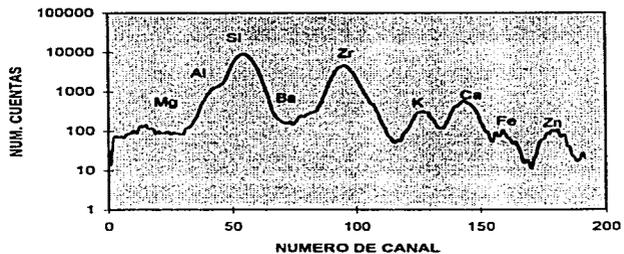
GRAF. 2.1  
ESPECTRO CARACTERISTICO DE LA MUESTRA MC1



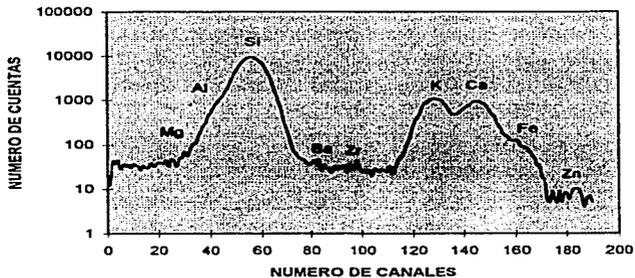
GRAF. 2.2  
ESPECTRO CARACTERISTICO DE LA MUESTRA MC2



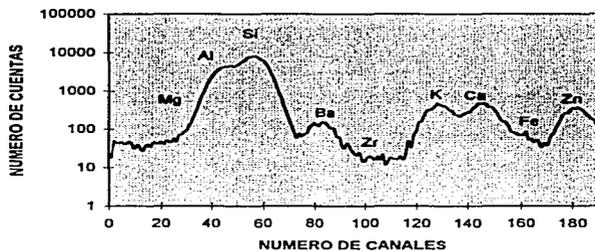
GRAF. 2.3  
ESPECTRO CARACTERISTICO DE LA MUESTRA MC3



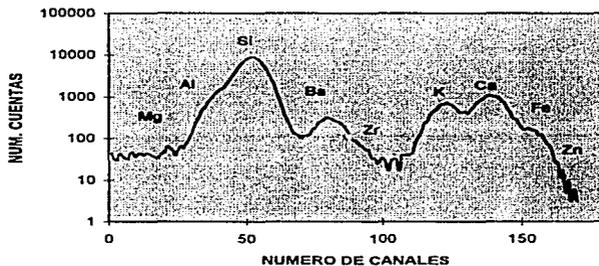
GRAF. 2.4  
ESPECTRO CARACTERISTICO DE LA MUESTRA MC4



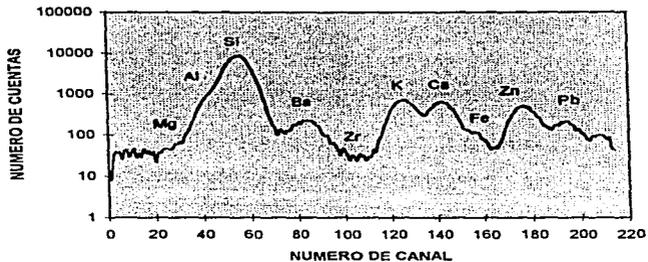
GRAF. 2.5  
ESPECTRO CARACTERISTICO DE LA MUESTRA MC5



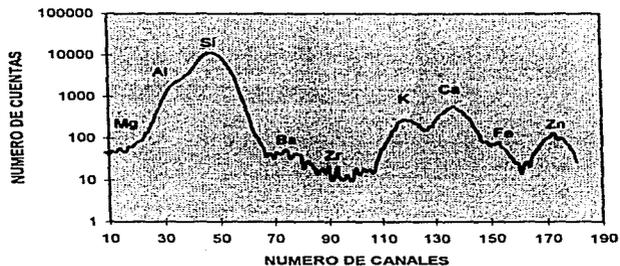
GRAF. 2.6  
ESPECTRO CARACTERISTICO DE LA MUESTRA MC6



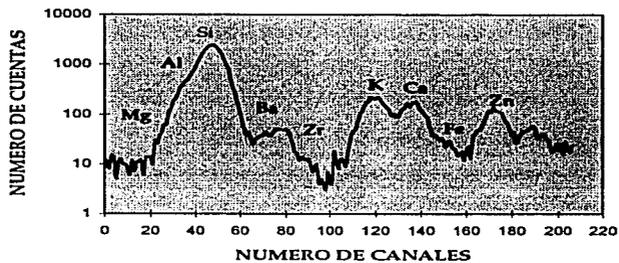
GRAF. 2.7  
ESPECTRO CARACTERISTICO DE LA MUESTRA MC7



GRAF. 2.8  
ESPECTRO CARACTERISTICO DE LA MUESTRA MC8



GRAF. 2.9  
ESPECTRO CARACTERÍSTICO DE LA MUESTRA MC9



---

## II.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

Esta técnica se utilizó para conocer la morfología de la muestra antes y después del tratamiento térmico, determinando la temperatura en la que los esmaltes obtenidos presentan menos defectos, fallas, fracturas, fisuras, entre otras más mencionados en el Capítulo I.

### II.2.1 FUNDAMENTOS

La microscopía electrónica consiste en la interacción de un haz de electrones con la muestra, que al chocar con esta se obtiene de acuerdo a la magnitud de la energía los siguientes procesos:

- 1) Electrones retrodispersados
- 2) Electrones secundarios
- 3) Electrones absorbidos
- 4) Rayos X característicos y electrones Auger
- 5) Electrones transmitidos y difractados

Dependiendo del tipo de detector podemos obtener diferente información de la muestra. El haz de electrones se genera por diferentes tipos de procesos y es casi igual por emisión termiónica o de campo, la emisión termiónica funciona calentando la superficie del sólido para que los electrones salgan de la superficie y la emisión de campo se promueve colocando un campo magnético suficientemente grande como para extraer los electrones de la superficie del metal. En la Fig. 2.3 se muestran las interacciones de un haz electrónico incidiendo en un sólido.

Durante este proceso se deben cumplir las siguientes condiciones para una excelente caracterización de la muestra: tener una imagen libre de aberraciones monocromáticas, incrementar el poder de resolución del microscopio, el haz debe ser lo suficientemente intenso y/o la sección transversal debe ser pequeña.

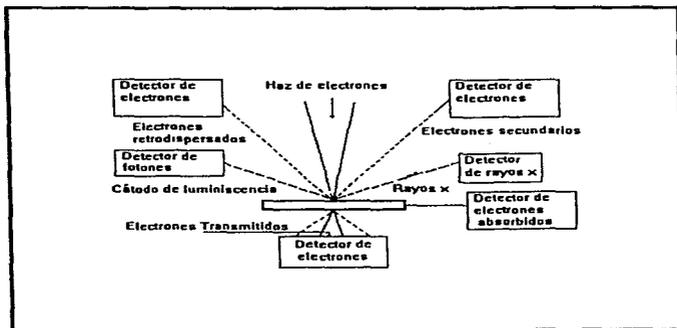


FIG. 2.3  
REACCIONES E INTERACCIONES DE UN HAZ SOBRE UNA MUESTRA

### 1) Electrones retrodispersados.

Al interaccionar los electrones con la muestra se generan este tipo de electrones a causa de la desviación de algunos hacia atrás por la dispersión elástica de los átomos de la red, su energía es muy cercana a la del haz incidente. El número de electrones dispersados depende del ángulo de incidencia, es decir de la posición del área donde incide el haz, al barrer distintas zonas de la muestra las variaciones en la

intensidad de electrones retrodispersados a un ángulo dado dará como resultado una fotografía topográfica superficial, la intensidad del haz retrodispersado aumenta conforme crece el número atómico de los elementos de la muestra, permitiendo analizar zonas que presenten diferente composición.

### **2) Electrones secundarios.**

Se emiten como el resultado de excitación atómica por el haz primario, caracterizándose por tener un espectro de energía muy bajo ( $< 50$  eV) en relación al haz inicial. Otra proporción de electrones de baja energía derivan por colisiones inelásticas, las imágenes creadas por este proceso son similares a los electrones retrodispersados los cuales pueden ser inducidos por iones, electrones o fotones.

En la técnica SEM (Scanning Electron Microscopy) se crean imágenes al enfocar un área muy reducida, los electrones secundarios emitidos por la muestra son recolectados por detectores especiales de tal manera que se establece una correspondencia entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente a la pantalla del tubo. La imagen de la muestra se obtiene por un generador de barrido que deflecta el haz incidente de manera que cada punto de área barrida de la muestra corresponda a otro de la pantalla. La resolución de este dispositivo se encuentra limitada por las aberraciones de las lentes, tamaño del punto incidente sobre la muestra, razón señal-ruido, campos extraños y vibraciones mecánicas. [18]

### **3) Electrones absorbidos.**

La energía de estos electrones les permite abandonar la muestra tratada y en conjunto con los electrones que abandonan la muestra generan un diferencial de energía y al decrecer el flujo de estos electrones proporciona información complementaria en conjunto con los electrones secundarios y retrodispersados.

### **4) Rayos X característicos y electrones Auger.**

El átomo al ser excitado y regresar a su estado basal de energía emite Rayos X característicos de cada elemento que en conjunto con un espectrómetro apropiado, y

un detector Geiger permiten construir un perfil de intensidades y conocer los elementos de la muestra junto con su concentración. En el caso que emitiera un electrón al regresar a un estado de energía menor, el átomo genera electrones Auger.

#### **5) Electrones transmitidos y difractados.**

Estos atraviesan la muestra estudiada y proporcionan información sobre la estructura interna de la misma y se utilizan en general en Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM).

### **II.2.2 PREPARACION DE MUESTRAS SOMETIDAS A LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE 850°, 900° Y 950°C PARA SU ANALISIS EN LA TECNICA SEM.**

A las muestras originales en polvo se dispersaron en un medio acuoso de tal manera que su densidad estuviera alrededor de 1.3 g/mL [1] procediéndose a recubrir el soporte cerámico, después se le introdujo dentro de una mufla y dependiendo las condiciones térmicas finales se procedió a dar una velocidad de calentamiento diferente:

- a) A la temperatura final de 850° C se necesitó una velocidad de calentamiento a 138 °C/h.
- b) A 900° C la rapidez de calentamiento fue de 146 ° C/h.
- c) A 950° C su velocidad de calentamiento fue de 155° C/h.

El proceso térmico duró en total 6:30 horas (a condiciones similares en los hornos alfareros), permaneciendo a la temperatura requerida por un período de 30 minutos, con el fin de liberar la mayoría de los gases contenidos en estas. En el enfriamiento se procedió a bajar la temperatura lo más rápido posible para evitar cristalizaciones programando la mufla para llegar a temperatura atmosférica (a 10 °C/min. de enfriamiento para todos los casos). De estas muestras se tomaron fragmentos para su análisis por SEM además de realizarse para las muestras originales sin tratamiento alguno.

### **II.2.3 PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA LA TÉCNICA DE CARACTERIZACIÓN MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).**

La metodología para preparar la muestra está basada en como está constituida la muestra, ya que en sólidos no conductores necesita recubrirse con un metal conductor. El procedimiento que se siguió en la preparación de las muestras fue el siguiente.

- a) Se tomaron trozos de la muestra
- b) Se colocaron cada una de ellas en un cilindro de latón y se pegaron con pintura de plata
- c) Se recubrieron con una película delgada de oro o carbón empleándose la técnica sputtering.
- d) Las muestras ya recubiertas se conservaron en un desecador para evitar la humedad del ambiente, hasta su análisis superficial.
- e) Una vez recubierta la muestra se observó su superficie en el Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-5300 del Instituto de Física a 25 kV.

Se analizó la superficie de las muestras originales MC1, MC2, MC3, MC4, MC6, MC7, MC8 y MC9 además de fragmentos de los esmaltes obtenidos al ser tratadas las muestras originales sobre el soporte cerámico a 850 °C, 900°C y 950°C .

### **II.2.4 RESULTADOS DE LA TÉCNICA DE CARACTERIZACIÓN DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)**

A continuación se presenta la morfología de cada muestra, además del comportamiento de estas a las distintas temperaturas de fusión.

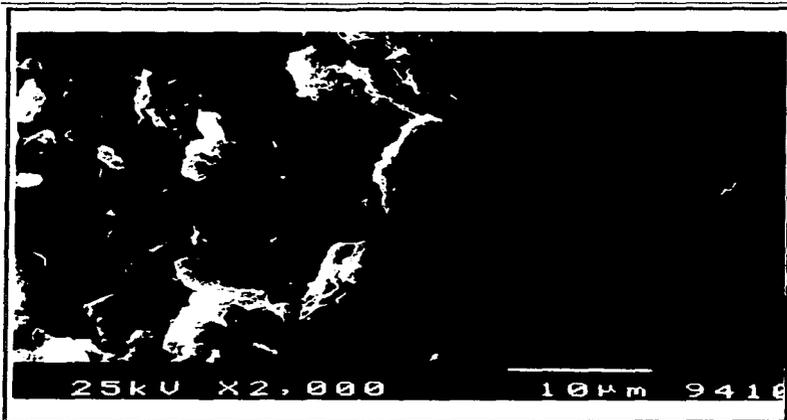


FIG 2.4 Micrografía de SEM correspondiente a la muestra MC1 sin tratamiento térmico, en la que se observan partículas sin forma definida de aproximadamente  $1\ \mu\text{m}$  y se aglomeran en partículas mayores a  $10\ \mu\text{m}$ .



FIG. 2.5 Micrografía de SEM correspondiente al interior de la muestra MC1 a 850 °C, observándose un área lisa que presenta pequeñas fisuras del orden de 10  $\mu\text{m}$  además de partículas sobrepuestas que varían entre 1  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$  distribuidas homogéneamente en toda la superficie.



FIG. 2.6 Micrografía de SEM representativa del interior de la muestra MC1 a 900°C, observándose en esta un área lisa (lado derecho) y el extremo izquierdo completamente rugoso, además de cavidades aproximadas a 50  $\mu\text{m}$ .



FIG. 2.7 Micrografía de SEM correspondiente al interior de la muestra MC1 a 950°C, se observan con pequeñas fisuras además de partículas sobrepuestas que varían entre 1  $\mu\text{m}$  y 10  $\mu\text{m}$ .

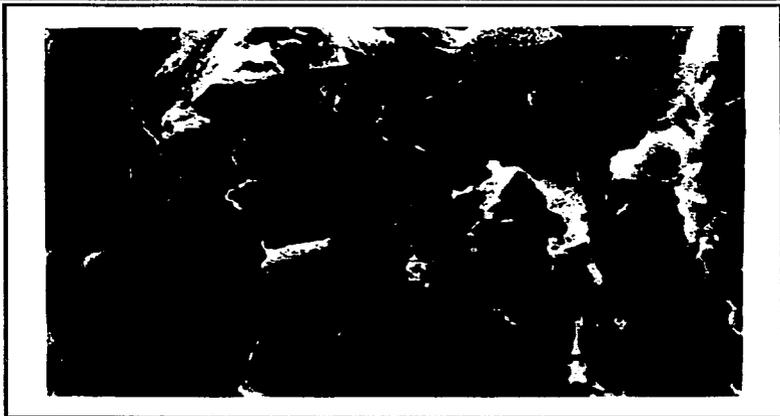


FIG. 2.8 Micrografía de SEM de la muestra MC2 original sin tratamiento térmico, la cual está constituida por placas triangulares e irregulares de tamaño aproximado de 10  $\mu\text{m}$ , distribuidas homogéneamente y con pequeñas partículas sobrepuestas que presentan tamaños entre 6  $\mu\text{m}$  hasta 10  $\mu\text{m}$ .



FIG. 2.9 Micrografía de SEM del interior de la muestra MC2 a 850° C, este se presenta rugoso y sobre de este se observan pequeñas partículas del mismo material con tamaño aproximado a 3  $\mu\text{m}$ .



FIG. 2.10 Micrografía de SEM del interior de la muestra MC2 a 900° C, en este encontramos agujeros de 6  $\mu\text{m}$ , cortes curvos y en la zona superior derecha fisuras además de partículas sobrepuestas del mismo material vítreo con tamaño aproximado de 1  $\mu\text{m}$ . En la zona inferior se observa cierta área lisa con fisuras en forma longitudinal de aproximadamente de 10 a 35  $\mu\text{m}$ .



FIG. 2.11 Micrografía de SEM del interior de la muestra MC2 a 950° C, se observa partículas entre 10  $\mu\text{m}$  y 3  $\mu\text{m}$  además de una gran cantidad de fisuras y grietas.



FIG. 2.12 Micrografía de SEM de la muestra MC3 original sin tratamiento térmico, se observa que está constituida por placas cuadrangulares entre 10 a 30  $\mu\text{m}$ , aunque proliferan en su mayoría partículas de tamaño aproximado a 30  $\mu\text{m}$ , las cuales se superponen unas a otras.



FIG. 2.13 Micrografía de SEM del interior de la muestra MC3 a 850° C, se observa un área rugosa y sobre de esta encontramos partículas del mismo material (aproximadamente de 1  $\mu\text{m}$ ).

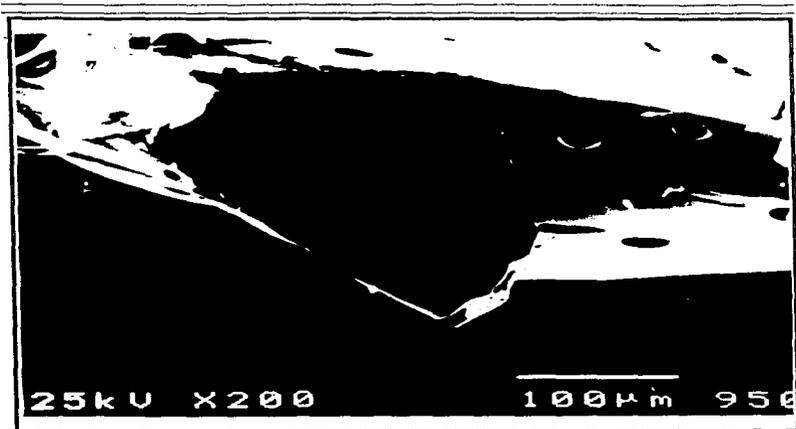


FIG. 2.14 Micrografía de SEM de un fragmento de la muestra MC3 tratada térmicamente a  $900^{\circ}\text{C}$ , se observa que esta presenta cracquelé y fisuras transversales además de cavidades circulares aproximadamente de  $25\ \mu\text{m}$ .



FIG. 2.15 Micrografía de SEM del interior de la muestra MC3 tratada térmicamente a 950° C, se observa que esta presenta cavidades mayores a 50  $\mu\text{m}$ , además de fisuras en forma transversal.

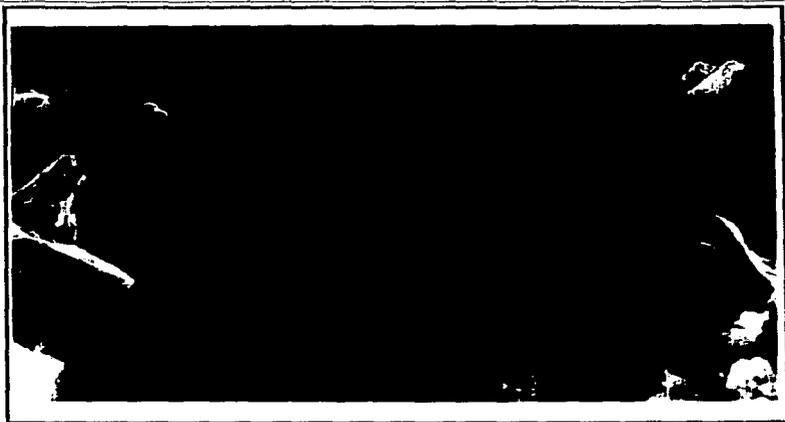


FIG. 2.16 Micrografía de SEM de la muestra MC4 sin tratamiento térmico, se observa que está constituida por partículas sin forma de 1 a 10  $\mu\text{m}$  dispersas sobre partículas compactas comprendidas entre 20 a 35  $\mu\text{m}$  los cuales tienen una superficie con relieve accidentado.

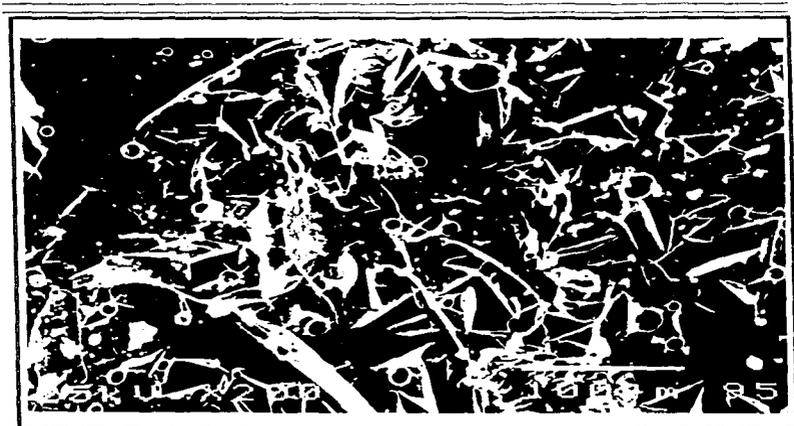


FIG. 2.17 Micrografía de SEM del interior de la muestra MC4 tratada térmicamente a 850° C, este presenta cavidades circulares entre 10 y 20  $\mu\text{m}$  los cuales son vestigios de la liberación de gases contenidos en esta. Se observan zonas lisas con fisuras transversales pequeñas en dirección transversal y pequeñas ondulaciones.

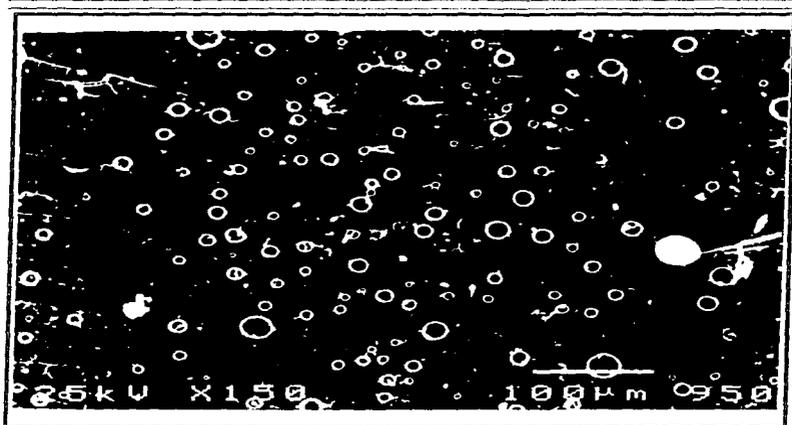


FIG. 2.18 Micrografía de SEM del interior de la muestra MC4 tratada térmicamente a 900° C, esta presenta una superficie parcialmente lisa con fisuras pequeñas además de una gran cantidad de cavidades circulares entre 10 y 25  $\mu\text{m}$ .



FIG. 2.19 Micrografía de SEM del interior de la muestra MC4 a 950° C, se observa que esta presenta cavidades circulares entre 8  $\mu\text{m}$  y 20  $\mu\text{m}$  de diámetro, existen partículas sobrepuestas de 1 a 3 micras además de un relieve parcialmente ondulado y liso.

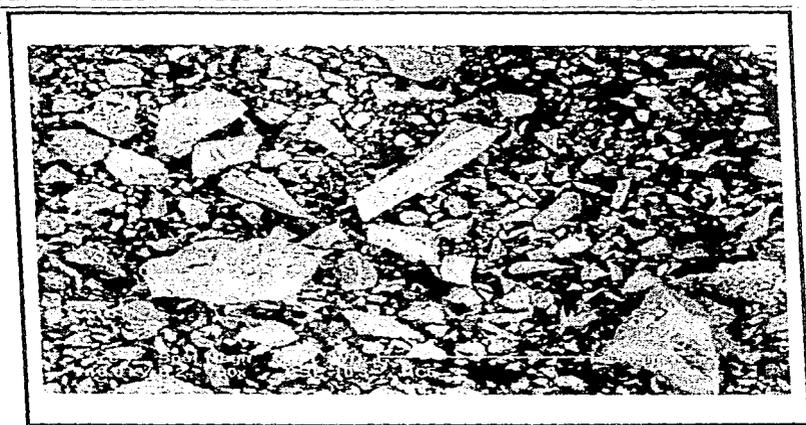


FIG. 2.20 Micrografía de SEM de la muestra MC5 original sin tratamiento térmico, la cual está constituida por partículas sin forma definida aglomeradas de aproximadamente  $1\ \mu\text{m}$  a  $50\ \mu\text{m}$ , distribuidas homogéneamente, proliferando las partículas de  $5\ \mu\text{m}$ .

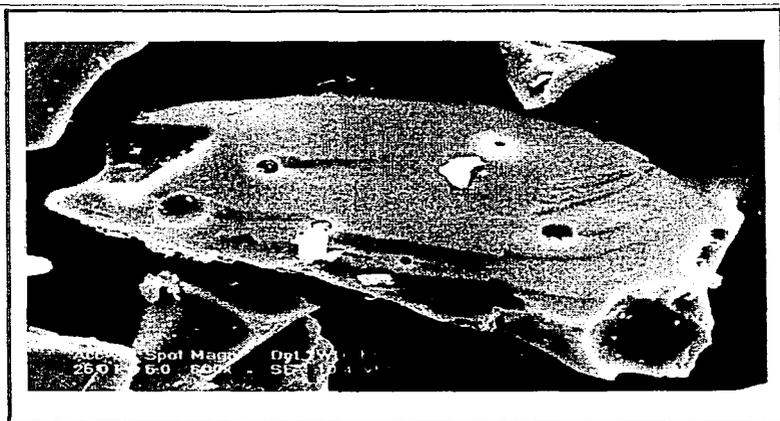


FIG. 2.21 Micrografía de SEM de un fragmento del interior de la muestra MC5 a 850°C, se observan cavidades de 5  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$  con profundidades de diferente dimensión distribuidas uniformemente.

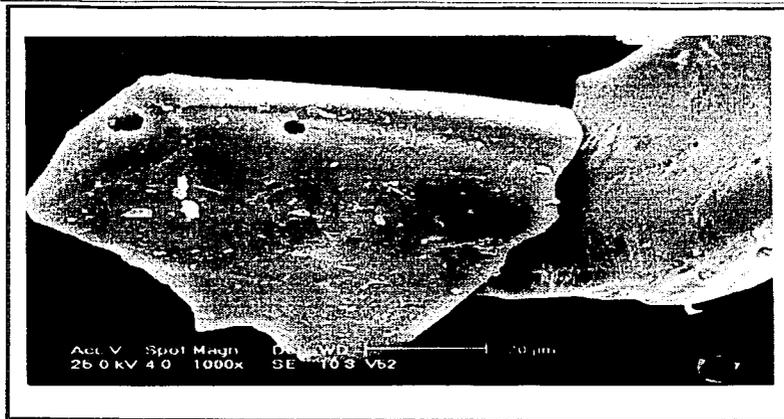


FIG. 2.22 Micrografía de SEM de un fragmento de la muestra MC5 a 900° C, esta presenta cavidades de diámetro de 5  $\mu\text{m}$  además de cortes curvos, ranuras longitudinales y partículas sobrepuestas del mismo material con tamaño aproximado de 5  $\mu\text{m}$ .

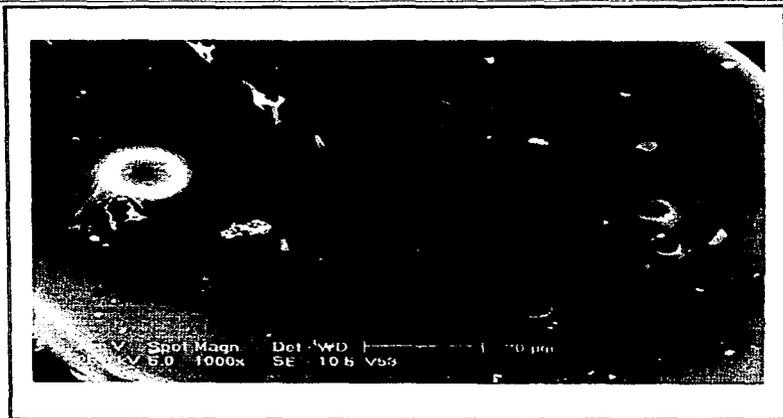


FIG. 2.23 La micrografía de SEM proporciona una imagen de un fragmento de la muestra MC5 tratada a 950°C, en la cual se observan cavidades de 10  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$ ; con menor profundidad que las micrografías anteriores presentaron los tratamientos de 850°, 900° y 950°C.



FIG. 2.24 La Micrografía de SEM proporciona un panorama general de la muestra MC6 original sin tratamiento térmico, la mayoría del área analizada está constituida por partículas sin forma definida que oscilan entre 3 a 10  $\mu\text{m}$ .

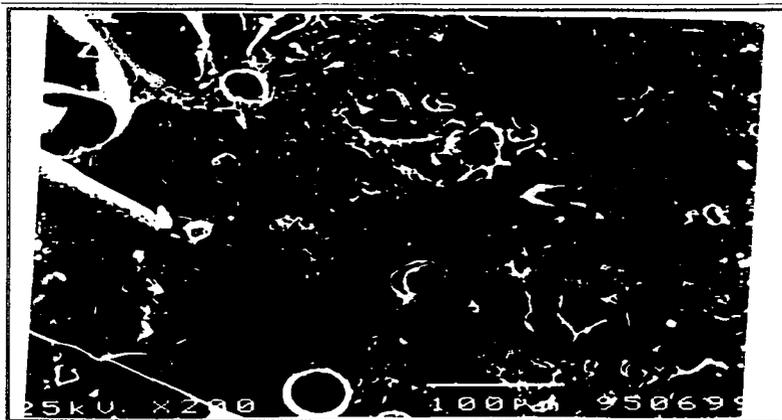


FIG. 2.25 Micrografía de SEM de a muestra MC6 tratada térmicamente a 850°C. esta presenta el interior del esmalte completamente rugoso, con cavidades circulares y amorfas, además de encontrarse vestigios del gas desalojado que oscilan entre 13  $\mu\text{m}$  a 80  $\mu\text{m}$ .

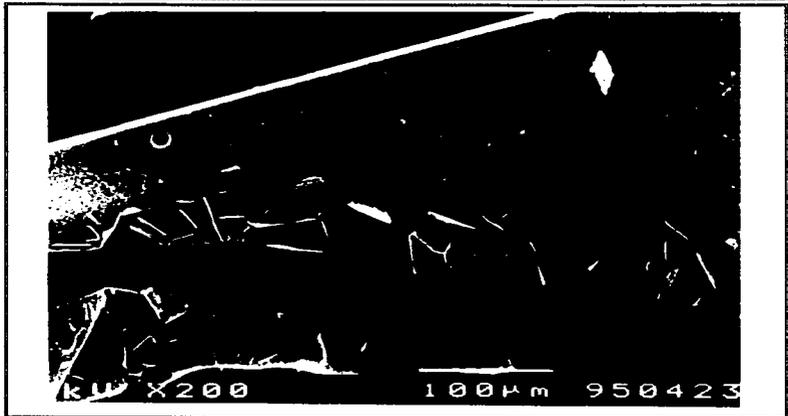


FIG. 2.26 Micrografía de SEM del interior de la muestra MC6 a 900° C, se observa la imagen de un vidrio obtenido bajo el cocimiento antes mencionado, la superficie es lisa con fisuras y con cortes curvos (característico de un vidrio).



Fig. 2.27 Micrografía de SEM del interior de la muestra MC6 a 950° C, el área es prácticamente lisa no contiene ningún tipo de defecto, los cortes son curvos, no presentando el interior fisuras ni cavidades.



FIG. 2.28 Micrografía de SEM de la muestra MC7 original, se observa que en su mayoría está constituida por partículas cúbicas y tetraédricas de  $10\ \mu\text{m}$ , y sobre de ellas encontramos partículas sin forma definida de  $1$  a  $5\ \mu\text{m}$  distribuidas homogéneamente sobre toda el área.



FIG. 2.29 Micrografía de SEM del interior de la muestra MC7 a 850° C, en el cual se observan cavidades de poca profundidad en toda el área de diferentes dimensiones (42 a 30  $\mu\text{m}$  de diámetro), además de fisuras y una superficie rugosa.



FIG. 2.30 Micrografía de SEM de un fragmento de la muestra MC7 a 900° C, se observan fisuras que la atraviesan en forma transversal y con cavidades de 1  $\mu\text{m}$  de diámetro. Además se alcanza a observar que el fragmento está constituido por varias placas.



FIG. 2.31 La Micrografía de SEM del interior de la muestra MC7 a 950°C, donde se observa una superficie lisa con cavidades de 8 y 12  $\mu\text{m}$ , además de ciertas ondulaciones localizadas en la mayoría del área.

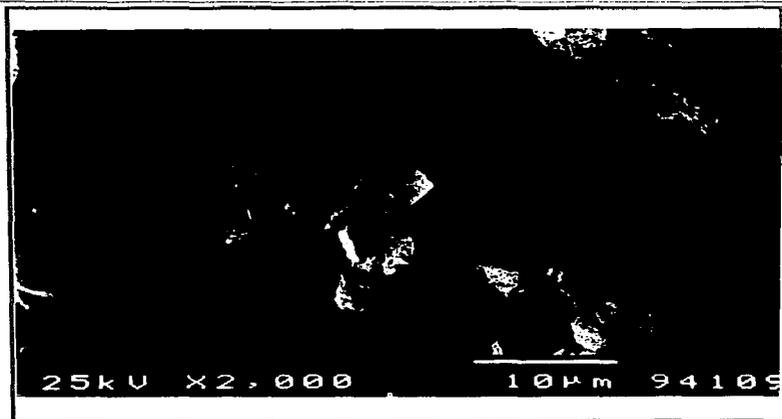


FIG 2.32 Micrografía de SEM de la muestra MCB original, donde se observan partículas sin forma entre 5  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$  y 50 $\mu\text{m}$ .



FIG. 2.33 Micrografía de SEM del interior de la muestra MCB a 850° C, donde se observa un área con cavidades de un diámetro aproximado a 30  $\mu\text{m}$  y partículas sobrepuestas distribuidas homogéneamente.

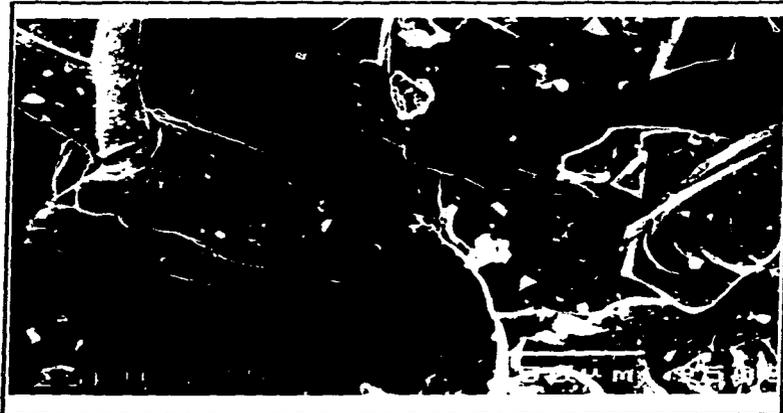


FIG. 2.34 Micrografía de SEM de fragmentos de la muestra MC8 a 900° C, se observan partículas con cavidades de 50  $\mu\text{m}$ .

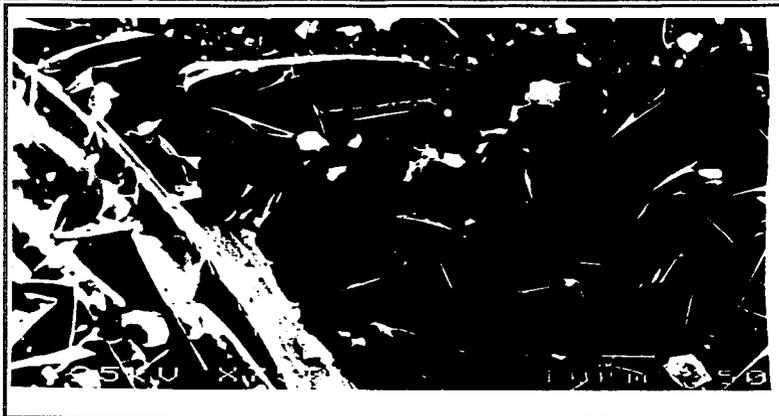


FIG. 2.35 Micrografía de SEM del interior de la muestra MC8 a 950° C, el cual se observa es liso existiendo ciertas ondulaciones, además de partículas sobrepuestas.

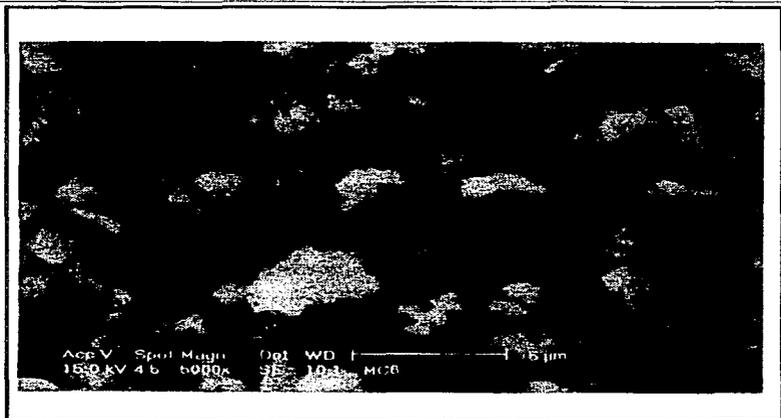


FIG. 2.36 Micrografía de SEM para la muestra MC9 original donde se observan partículas sin forma en su mayoría de  $4 \mu\text{m}$  distribuidas homogéneamente en toda el área.

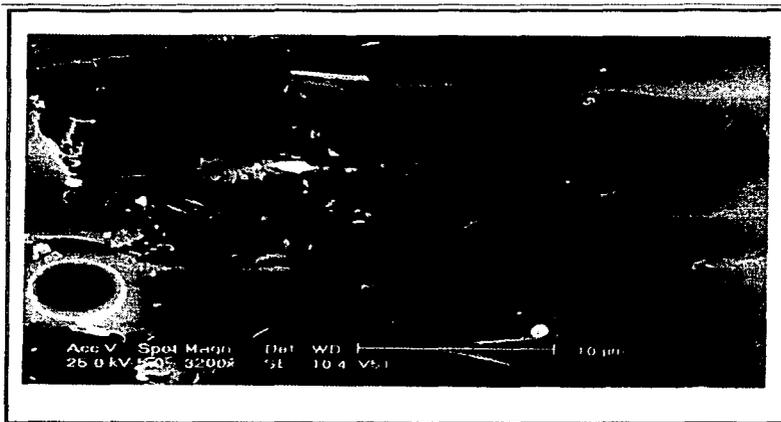


FIG. 2.37 Micrografía de SEM del interior de la muestra MC9 a 850° C, el cual presenta un área lisa con ciertos relieves y con cavidad de 4  $\mu\text{m}$ .



FIG. 2.38 Micrografía de SEM del interior de la muestra MC9 a 900° C donde se observa un área lisa con ciertos relieves en dirección transversal, además de pequeñas partículas sobrepuestas.

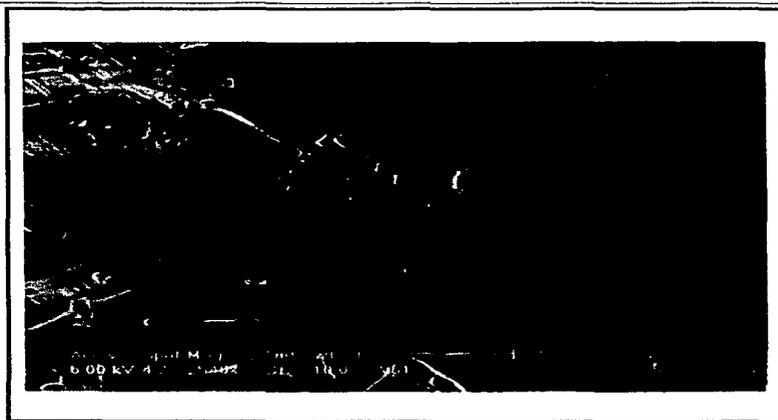


FIG. 2.39 Micrografía de SEM del interior de la muestra MC9 a 950° C, en esta se observa una superficie lisa con fisuras en diferentes direcciones .

## II.3 ESPECTROSCOPIA

Espectro se define como una representación gráfica o fotográfica de la distribución de intensidad de la radiación electromagnética emitida o absorbida por una sustancia en función de la longitud de onda o frecuencia de dicha radiación, los espectros se distinguen por emisión y absorción.

Espectro de emisión: se obtiene al excitar una sustancia y su intensidad se registra en un espectrografo, para obtenerlo se ilumina la muestra con una radiación continúa excitando al átomo (llama, arco, chispa, etc.).

La ecuación fundamental de la espectroscopía relaciona la constante de Planck ( $h$ ) la longitud de onda ( $\lambda$ ) y la velocidad de la luz ( $c$ ), la cual depende solo de los niveles de energía (Ec. 2.3.1). Los tipos de energía de un sistema molecular son de rotación, traslación (los cuales relacionan el movimiento de un átomo), vibración (oscilación del átomo), electrónica (depende de las posiciones medias del átomo), nuclear (disposición de las partículas componentes de los núcleos atómicos), entre otros.

$$\Delta E = hc/\lambda \quad 2.3.1$$

La ecuación de Planck (2.3.2) explica el fenómeno de absorción o emisión, ya que cuando se desplaza a la derecha se origina la espectrometría de emisión y hacia la izquierda se tiene la espectrometría de absorción atómica. Por lo tanto la emisión mide los átomos en su estado excitado ( $Me$ ) y la absorción a los átomos en su estado fundamental ( $Me^0$ ).

$$Me \leftrightarrow Me^0 + h\nu_1 + h\nu_2 + h\nu_3 + h\nu_4 + \dots \quad 2.3.2$$

Los espectros atómicos consisten de líneas de emisión o absorción (espectros lineales) y los espectros moleculares relacionan los niveles de vibración y rotación donde se presentan las zonas de absorción o emisión (espectros de bandas) de las moléculas. En la espectroscopía se obtiene información específica de los átomos o moléculas y/o también para un análisis elemental de la muestra. [22]

La zona utilizada para fines espectroquímicos del espectro visible se encuentra localizada entre la zona de radiación por ultravioleta e infrarrojo.

### **II.3.1 ESPECTROGRAFIA DE EMISION POR CHISPA Y ESPECTROGRAFIA DE EMISION POR ARCO**

La espectroscopia de emisión se basa en los espectros de líneas producidos por los átomos excitados. En la espectroscopia de emisión se utilizan diferentes fuentes de excitación de mayor energía, como arco y chispa que tienen gran aplicabilidad para cuantificar hasta 70 elementos diferentes con alto grado de sensibilidad determinando partes por millón (ppm). Entre sus ventajas encontramos que se necesita una mínima cantidad de muestra, bajo el mismo tipo de condiciones de excitación se pueden obtener buenos espectros para la mayoría de los elementos registrándose en forma simultánea y por la energía manejada se reducen las interferencias entre los elementos. Algunas de las desventajas de estas técnicas es que el tiempo empleado en el revelado de las placas fotográficas en las que se imprime el espectro, así como el costo de ellas es muy elevado, el tiempo de excitación debe estar bien definido, las dificultades para reproducir las intensidades de radiación y tiene una gran incertidumbre, de hasta el 20 % en peso, para altas concentraciones, lo cual se evita utilizando un patrón interno con concentraciones conocida. Estos se seleccionan de acuerdo a los siguientes parámetros:

- ◆ Su concentración es igual a la contenida en la muestra.

- ◆ Sus propiedades químicas y físicas deben ser similares para compensar las variables asociadas con la volatilización.
- ◆ La línea de emisión analizada del patrón y el elemento debe ser la misma.
- ◆ Las energías de ionización deben ser similares entre el patrón y el elemento de interés para que las iónizaciones sean similares en ambos.
- ◆ Las líneas del patrón y del elemento debe encontrarse en la misma región espectral.

Para muestras metálicas y sólidas es difícil encontrar una patrón similar pero se toma como base el elemento de mayor concentración y los demás se toman como secundarios, los cuales se introducen como polvo finamente molido.

La energía proporcionada por la fuente debe ser suficiente para volatilizar la muestra y convertir los componentes de la muestra en átomos o iones gaseosos.

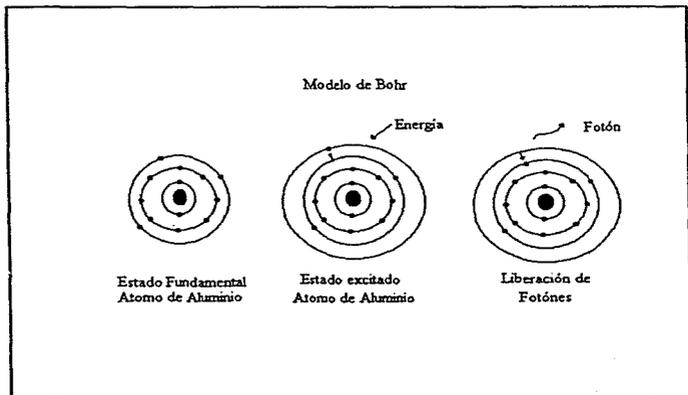
El manejo de las condiciones del equipo exige que estén bien delimitadas para evitar espectros superpuestos, los cuales se originan a causa de una radiación de fondo continúa emitida por los electrones calentados o por un mecanismo térmico, por espectros de bandas constituidos por una serie de bandas poco espaciadas en ciertas longitudes de onda, por las especies moleculares que se superponen a los niveles de energía vibratoria sobre los niveles electrónicos.

Para identificar a los elementos se toma en cuenta un elemento patrón, en este caso se hace con Hierro (Fe), para localizar las líneas sensibles de los elementos y en el caso de líneas desconocidas se realiza alineando la placa analítica y la de comparación hasta que coincidan las líneas de hierro y después comparando simultáneamente las líneas más sensibles de cada elemento.

Los efectos de otros elementos sobre la intensidad de las líneas emitidas de interés se puede reducir a un mínimo mezclando una gran cantidad de un material

apropiado a la matriz analizada (amortiguador espectroscópico o llamado también porteador).

En las fuentes de arco y chispa, la excitación de la muestra se produce en el espacio ubicado entre una par de electrodos (en este caso de 4 mm), al pasar una corriente eléctrica a través de estos existe una energía suficiente para atomizar la muestra y excitar los átomos que pasan a estados electrónicos superiores como se muestra en la Fig. 2.40. Los electrodos deben estar constituidos por un material inerte que no provoque interferencias sobre el espectro además de tener una buena resistencia al calor ( como el grafito).

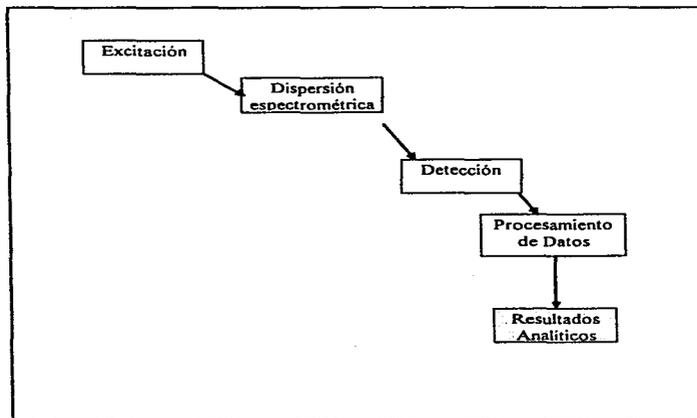


**FIG. 2.40**  
**MODELO DE BOHR PARA EL ATOMO DE ALUMINIO ABSORBIENDO**  
**CANTIDADES DISCRETAS DE ENERGIA Y EMITENDO FOTONES**

Uno de ellos es de forma cilíndrica con un cráter pequeño donde se introduce la muestra y el otro electrodo es una varilla de carbón con su punta redondeada. Este tipo de arreglo produce el arco o chispa más estable y reproducible dentro del análisis.

Con una chispa de baja corriente se provoca la formación de iones y al producirse el arco se mantiene el flujo de corriente (la electricidad es producida en el arco por el movimiento de los electrones e iones formados por la ionización térmica). Las corrientes varían de 1 a 30A de corriente continua o alterna. La temperatura se produce por la resistencia del material al movimiento de sus átomos y la velocidad de regresar a su estado basal de estos, llegando hasta 4 000° a 5 000° K. La precisión de la fuente de arco es inferior a la de chispa, pero es más sensible para partes por millón (ppm). En la técnica de Espectroscopía de Emisión por Arco se suministra energía (corriente eléctrica) en forma continua para obtener información más detallada de todos los elementos que constituyen la matriz del material. [24]

En el esquema siguiente (Fig. 2.41) se muestra el diagrama de flujo para un sistema de espectrografía de emisión por Chispa o Arco.



**FIG. 2.41 DIAGRAMA DE FLUJO PARA LA ESPECTROGRAFIA DE EMISION POR CHISPA O POR ARCO**

Después de suministrar la energía para la excitación de los átomos contenidos en la muestra pasa a una dispersión espectrométrica (Fig. 2.41). Esta se promueve al pasar la luz originada por esa excitación en las partes componentes del espectrógrafo. Al pasar el haz de luz por la rendija de entrada llega a una lente colimadora que lo transforma en un haz de luz paralelo que se incide sobre un material de vidrio ranurado el cual la difracta en sus componentes fundamentales y en la abertura de salida esta se imprime en una emulsión fotográfica contenida en una placa. Por un equipo especial se lee la transmitancia correspondiente a la muestra y al material de referencia o patrón estándar y se procesan los datos a través de programas computacionales llegando a un resultado analítico. [23]

### II.3.1 PREPARACION DE MUESTRAS PARA LA TECNICA DE CARACTERIZACION ESPECTROGRAFIA DE EMISION POR ARCO.

En la Técnica multielemental de Espectrografía de emisión se requirió utilizar un dispositivo para captar el espectro emitido por los elementos característicos de cada muestra, en este caso el equipo utilizado fué:

Un espectrógrafo Baird Atomic de 3 metros de distancia focal modelo GX-1 habilitado con un inyector Stallwood en la caseta de excitación

La fuente de poder fué un Baird Atomic modelo RE-1

Un molino mezclador Spex Mixer Mill

Electrodos de grafito

- 1.- Cátodo de 3.175 mm de diámetro y 45 mm de longitud.
- 2.- Anodo de 6.35 mm de diámetro, 15.9 mm de longitud y en su cavidad 1.5 mm de profundidad.
- 3.- Soporte de 3.175 de diámetro y 38.1 mm de longitud.

A continuación se tabulan la longitud de onda (Tabla II.4) y los límites de detección para cada elemento analizado, por la técnica Espectrografía de Emisión por Arco. [28]

TABLA II.4  
LIMITE DE DETECCION PARA LOS ELEMENTOS ANALIZADOS POR LA  
TECNICA MULTIELEMENTAL ESPECTROGRAFIA DE EMISION POR ARCO.

Elemento	Longitud de onda (Å)
	2680.4
	2528.1
	3179.3
	2794.8
	3247.6
	2994.4
	2497.73
	3302.3

Cada una de las técnicas espectrográficas requiere una preparación diferente para la muestra por el tipo de fuente empleada, en el caso de emisión espectrográfica por arco, se prepararon muestras concentradas y diluidas (para elementos con alta concentración) cuantificando Al, Si, Ca, Mn, Cu, Fe, B y Na de las diferentes fritas (muestras originales) siguiéndose el siguiente procedimiento:

**Muestra concentrada**

- 1) Pesar 1 gramo de muestra en una balanza analítica.
- 2) Secar la muestra a 70 °C en una estufa durante 2 días consecutivos, para eliminar el agua.
- 3) Se vierte en un recipiente:
  - 0.1 gramos de muestra
  - 0.5 gramos de grafito
  - 1 canica de metacrilato
- 4) Se agrega también el porteador correspondiente ( 0.3 gramos de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  con 0.1 gramos de GeO y en el caso de la determinación del Boro se utilizó 0.3 gramos de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  con 0.1 gramos de GeO).
- 5) Se colocan 30 miligramos de la muestra en el electrodo de grafito.
- 6) Se coloca el electrodo dentro de la cámara de excitación.

Las condiciones de trabajo fueron a 10 Å y 110 V.

Después de tomar lecturas para cuantificar la transmitancia de cada elemento contenido en cada frita (también llamada en el presente trabajo muestra original) y en los patrones estándar 97a y 120b (NBS), por un programa de cómputo que interpoló de acuerdo a esa lectura la concentración correspondiente para cada muestra. Esta técnica también fué utilizada para realizar análisis cualitativos de las muestras originales.



TABLA II.6

RESULTADOS CUANTITATIVOS DE LA TECNICA MULTIELEMENTAL ESPECTROGRAFIA DE EMISION POR ARCO

Elemento	MC1	MC2	MC3	MC4	MC5	MC6	MC7	MC8	MC9
>45	3.45±0.3	3.45±0.9	>4.50	>4.50	>4.50	>4.50	4.2±0.3	2.5±0.3	
>14		>14	>14	>14	>14	>14	>14	>14	>14
>4		1.78±0.4	>4	2.57±0.6	3.5±0.7	>4	2.35±0.6	1.64±0.4	
10±6		8±6		40±5	30±5	10±6	20±5	10±5	
<80		<80		<80		<80	<80	<80	
0.32±0.01		0.07±0.01		0.07±0.01		0.13±0.01		0.60±0.01	
1.74±0.04		0.2±0.02	0.21±0.01	0.26±0.01	0.21±0.01	<0.025	0.18±0.02	0.23±0.03	
2.63±0.52		>3	2.95±0.3	>3	>3	1.63±0.6	>3	1.08±0.3	

## II.4 TECNICA MULTIELEMENTAL ESPECTROSCOPIA DE EMISION POR PLASMA (ICP-AES)

Langmuir y Tonks definieron plasma como "un gas ionizado eléctricamente neutro confinado en tubos de descarga"; en general se menciona como el cuarto estado de la materia pero en el caso de la espectroscopia es un gas parcialmente ionizado, eléctricamente neutro y confinado en un campo electromagnético donde se alcanzan temperaturas entre 4 000° a 10 000° K, disociandose los componentes de la muestra incluyendo los más refractarios.

El sistema de análisis multielemental por espectrometría con un plasma como fuente de excitación está constituido por:

1. El plasma que dará las condiciones de una temperatura específica para la muestra.
2. El generador eléctrico de radiofrecuencia que aportará la energía necesaria para disipar el plasma a una temperatura dada.
3. El sistema de arrastre de la muestra, en este caso generado por el gas Argón, para que esta penetre al seno del plasma.
4. El sistema óptico el cual permitirá el análisis del espectro emitido por los átomos contenidos en la muestra.
5. El sistema de cómputo que permitirá el análisis cuali y cuantitativo a partir de las radiaciones emitidas.

En el caso del ICP-AES (inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry), el plasma de acoplamiento inductivo se genera por la acción de una corriente de alta frecuencia o radiofrecuencia que produce un campo magnético oscilante, hasta el que se lleva el gas que sustentará el plasma. Al inducirse la formación de iones y electrones en este campo se obtiene el efecto **JOULE** que

permite alcanzar temperaturas hasta 10 000° K con una intensidad luminosa radiante semejante a una llama.

El Plasma al ionizarse y encontrarse en estado de equilibrio entre partículas cargadas y neutras del gas (en este caso Argón) sigue la siguiente ecuación química (2.4.3).



En donde Ar es Argón,  $e^-$  son los electrones emitidos y  $\text{Ar}^+$  es el Argón ionizado.

Cuando se alcanza el potencial de ionización del Argón (15.7 eV), ocurre también el sentido inverso de la reacción emitiéndose el espectro del átomo de Argón y posteriormente al inyectarse el elemento (X) este se excita o ioniza mediante la siguiente reacción (Ec. 2.4.4.).



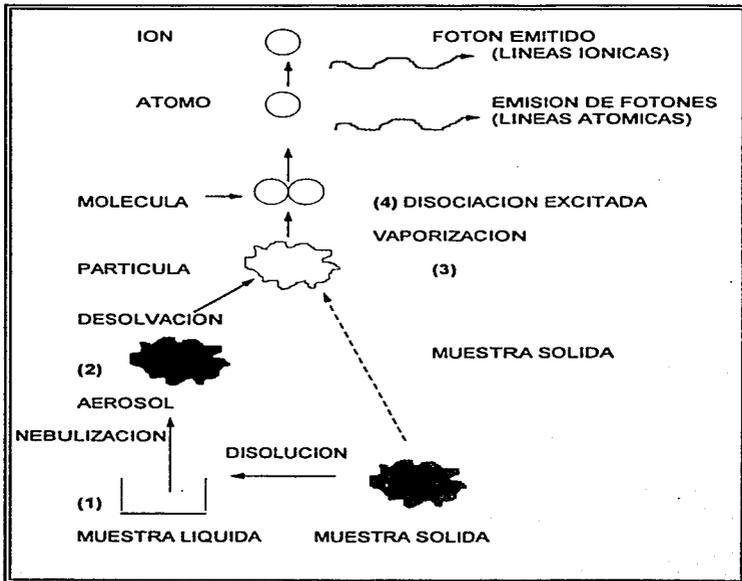
Donde  $X^+$  es el elemento ionizado emitiéndose energía, que al restarse con la energía original se tiene una diferencial de energía ( $\Delta E$ ).

De 0 a 16 eV se encuentra el Argón en dos estados metaestables (11.55 y 11.72 eV), los iones del Argón en su estado fundamental y excitado liberan energía, ionizando y excitando la mayoría de los elementos contenidos en la muestra (excepto los halógenos, los átomos doblemente ionizados como el Titanio, que se encuentran a potenciales de ionización mayor de 15 eV ). [24]

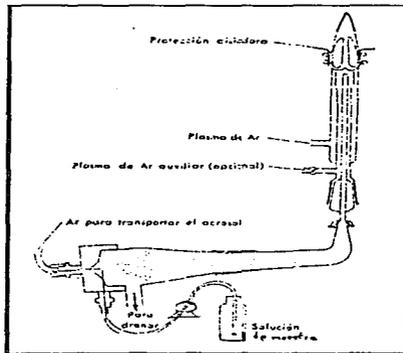
Al introducir la muestra puede realizarse en cualquiera de los tres estados de la materia, pero en el caso de encontrarse como sólido en polvo o contener minerales [22] no se ha desarrollado un método práctico para la excitación directa con plasma y es necesario disolverlos en un medio adecuado.

La Fig. 2.42 esquematiza los eventos ocurridos al inyectar la muestra a través de un nebulizador típico (Fig. 2.43) para la técnica ICP-AES.

1. Al introducirse la muestra en forma líquida, esta es absorbida por un capilar
2. Al llegar a la parte más estrecha del nebulizador se provoca el efecto vórtice, pulverizándose a un tamaño de partícula pequeño y fino, que es acompañado con un gas de arrastre.
3. La muestra es nebulizada al llegar las partículas a la bola de impacto, formándose un aerosol húmedo que es transportado por el Argón hasta donde se localiza el plasma.
4. El plasma proporciona la energía necesaria para que los elementos a identificar se exciten emitiendo fotones y dependiendo la energía aplicada será por líneas atómicas (átomos) y/o líneas iónicas (iones: cuando el átomo esté tan excitado que el electrón no tenga la energía necesaria para volver a su estado energético basal).



**FIG. 2.42**  
**EMISION ATOMICA: EVENTOS OCURRIDOS [24]**



**FIG. 2.43**  
**NEBULIZADOR TÍPICO PARA LA INYECCIÓN DE MUESTRA EN UNA FUENTE DE PLASMA**

Para realizar un análisis cuantitativo se requieren un conjunto de patrones internos para calibrar el equipo, donde sus composiciones deben aproximarse a las características físicas y químicas de la muestra, además de un patrón estándar para preparar la curva de calibración del equipo. [21]

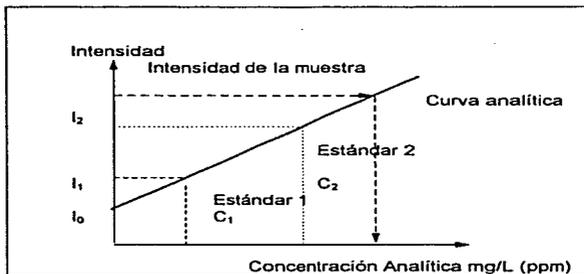


FIG. 2.44

### ESQUEMA DEL ANÁLISIS PARA MUESTRAS POR ANALIZAR EN ICP

El análisis para composiciones de uno o varios elementos con concentración desconocida dentro de una muestra se realiza a través de la comparación con patrones estándar de composición conocida a los cuales les corresponde una intensidad determinada. En la Fig.2.8 se encuentran localizadas las intensidades  $I_1$ ,  $I_2$  para las muestras estándar  $C_1$  y  $C_2$ . En el caso de la intensidad  $I_0$  corresponde a un blanco que no contiene el o los elementos analizados (o analito) para determinar la radiación de fondo, de tal manera que al leer la intensidad de la muestra problema a esta le corresponda una concentración específica. [23]

#### II.4.1 PREPARACION DE MUESTRAS PARA LA TÉCNICA MULTIELEMENTAL ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN POR PLASMA (ICP-AES).

El equipo de emisión por plasma tiene adaptada una computadora que ejecuta una serie de rutinas analíticas a través de un programa computacional construye

curvas analíticas reportando los resultados en ppm, al proporcionar al inicio de la secuencia de cálculo el peso de la muestra.

El programa se posiciona primero en la longitud de onda de referencia que pertenece al Argón y se establecen los parámetros óptimos para la determinación de cada elemento de acuerdo a la sensibilidad de la longitud de onda. Las curvas de calibración para cada elemento se establecen de tal manera que no rebase el 2% de error además de alimentar al inicio el blanco de reactivos y después los patrones en orden creciente a su concentración. Al introducir la muestra al equipo se toman dos lecturas y la computadora imprime los resultados en unidades de  $\mu\text{g/g}$  (ppm) de muestra.

A continuación se menciona en la Tabla II.7 los límites de detección para cada elemento en la técnica ICP-AES. [29]

TABLA II.7  
LÍMITES DE DETECCIÓN PARA LA TÉCNICA ICP-AES  
LONGITUD DE ONDA (Å) LÍMITE DE DETECCIÓN

Mn	2576.1	
Fe	2599.4	
Mg	2852.13	
Al	3082.15	
Ca	3158.87	
Cu	3247.54	
Zn	3372.8	
Na	4810.53	
Li	5895.92	
Co	6707.8	
K	7684.91	

A diferencia de la técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica las muestras se prepararon de diferente manera para identificar la cantidad de Litio contenida en cada una de ellas, además de cuantificarse el Mn, Fe, Mg, Al, Ca, Cu, Zn y Na realizando un análisis comparativo de los resultados con Espectrografía de

emisión por Arco, Espectrofotometría de Absorción Atómica y Rayos X Inducidos por partículas pesadas (PIXE).

A continuación se mencionan la metodología de preparación de las muestras.

- 1) Pesar 0.2 gramos de muestra por duplicado
- 2) Secar la muestra en una estufa por 2 horas
- 3) Agregar 1 mililitro de Ácido Fluorhídrico (48%) y 1 mililitro de Ácido Nítrico (70%).
- 4) Se coloca el líquido en un contenedor de teflon y se cierra herméticamente
- 5) En el horno de microondas se introduce el contenedor y las condiciones de operación son 120 psi durante 40 minutos.
- 6) Se lleva a sequedad incipiente, agregándole 1 ml de  $H_3ClO_4$ .
- 7) La muestra se recupera con 5 mililitros de Ácido Nítrico al 10 %.
- 8) Se aforó la solución a 50 mililitros.

Se realiza el mismo procedimiento con el patrón de referencia 1c del National Bureau Standar (NBS), tomándose aproximadamente por duplicado 0.2 gramos. El blanco consiste de Ácido Nítrico al 10 %.

El equipo utilizado en este desarrollo experimental fue:

Espectrómetro de emisión por plasma, Applied Research Laboratories (ARL) Modelo 35 000.

Generador de Radiofrecuencia ARL RF-1180

Computador PDP-11

Bomba peristáltica Gilson Miniplus 3

Teletipo Decwriter IV

## II.4.2 RESULTADOS DE LA TÉCNICA MULTIELEMENTAL ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN POR PLASMA (ICP-AES).

A continuación se presentan los resultados cuantitativos (tabla II.8), obtenidos a partir de esta técnica para las muestras originales analizadas.

TABLA II.8  
ELEMENTOS IDENTIFICADOS PARA LAS MUESTRAS ORIGINALES ANALIZADAS POR LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN POR PLASMA (ICP-AES)

	MC1	MC2	MC3	MC4	MC5	MC6	MC7	MC8	MC9
Mn	17±1	20±1	10±1	40±1	40±1	20±1	17±1	20±0.1	10±1
Co	0.10±0.02	0.10±0.02	0.09±0.01	0.10±0.03	0.07±0.03	0.15±0.02	0.10±0.01	0.66±0.02	0.68±0.03
Cr	0.064±0.01	0.062±0.01	0.95±0.05	0.12±0.01	0.13±0.01	0.15±0.01	0.063±0.01	0.18±0.01	0.94±0.04
Fe	5.3±0.15		2.9±0.10	4.96±0.11	4.30±0.08	4.8±0.54	5.13±0.18	5.39±0.07	1.91±0.54
Cu	6.05±0.20		2.85±0.02	2.5±0.24	2.94±0.11	3.88±0.15	6.12±0.28	1.91±0.06	1.98±0.83
Ca	<25		<25	6±1	30±6	<25	<25	8±1	200±20
Al	0.059±0.003		0.003±0.001	0.059±0.004	0.072±0.003	0.16±0.004	0.055±0.0013	0.04±0.001	0.44±0.02
Zn	3.97±0.022		1.98±0.03	3.5±0.11	9.94±0.45	0.18±0.004	<0.03	5.62±0.07	6.88±0.18
Mg	2.6±0.05		9.85±0.2	1.3±0.08	3.29±0.038	3.39±0.1	2.52±0.06	7.03±0.28	1.06±0.44
Na	0.3±0.04		0.003±0.0001	0.003±0.0001	0.42±0.015	1.4±0.08	0.003±0.0008	0.12±0.001	3.26±0.36
K	0.00±0.01		0.73±0.02	0.00±0.00	1.45±0.07	1.6±0.03	0.36±0.02	0.51±0.01	1.98±0.42

El Mn y Cu en ppm (partes por millón), el resto de los elementos en % en peso

## II.5 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

El análisis de absorción atómica se basa en vaporizar parte de la muestra midiendo su absorción de la radiación característica del elemento a determinar. En la actualidad en casi todas las aplicaciones analíticas de esta técnica, el vapor atómico se obtiene atomizando o nebulizando en una llama una solución de la muestra problema. La llama volatiliza al disolvente y en último término provoca la disociación en átomos de las diminutas partículas sólidas que quedan; una pequeña fracción de estos átomos es excitada por la llama y emite radiación, pero la mayor parte de ellos permanece en su estado fundamental. Se pueden excitar también por absorción de radiación los átomos que quedan en ese estado, pero para que este proceso tenga lugar un rendimiento aceptable es necesario que el contenido energético ( $h\nu$ ) de la radiación coincida exactamente con la variación de energía correspondiente a la transición electrónica que tiene lugar. Con los tipos de llama se suelen emplear, la anchura de la banda de absorción es en general menor que  $0.05 \text{ \AA}$ ; por lo tanto, la radiación que atraviesa la llama deberá tener idealmente una anchura de banda de  $0.1 \text{ \AA}$ .

Los componentes básicos de un espectrofotómetro de absorción atómica son los siguientes (Fig. 2.45): una lámpara de cátodo hueco, un mechero con atomizador, un monocromador, un detector fotoeléctrico, un amplificador de corriente continua y un aparato lector o registrador.

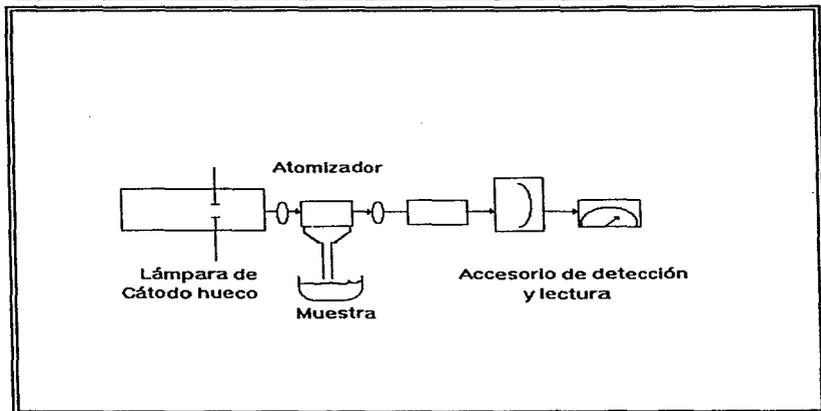


FIG. 2.45

## ELEMENTOS BÁSICOS DE LA TÉCNICA ELEMENTAL DE ABSORCIÓN ATÓMICA

La espectroscopia de absorción atómica se aplica principalmente a la determinación de los componentes menores de las muestras. La única limitación respecto al tipo de muestras para estudiarlas por esta técnica es que debe existir una solución capaz de disolver a la muestra, la sensibilidad alcanzada por este análisis es de partes por millón.

Como la fotometría de llama, las monografías relativas a la espectroscopia de absorción atómica dan sensibilidades en  $\mu\text{g/ml}$  ( $\text{T}\%$ )<sup>-1</sup>. Aunque los valores tabulados se refieren a un tipo particular de llama, longitud de camino óptico y de aparato; proporcionan una guía respecto al campo de concentraciones que deben

emplearse. Las tablas especifican además las condiciones experimentales más adecuadas.

La espectroscopia de absorción atómica mide la fracción de radiación, constituida por una línea espectral estrecha que es absorbida por átomo en su estado fundamental, los cuales presentan un pico de absorción estrecho. Estos factores hacen que el método sea altamente eficiente y que esté básicamente exento de todos los efectos de interferencia espectral que se observan en las técnicas de emisión. Como la mayor parte de los átomos se encuentra en su estado fundamental, la técnica es sensible y comparativamente exenta de los efectos originados por variaciones pequeñas de la temperatura de la llama. Permite determinar cantidades pequeñas de un elemento en presencia de grandes cantidades de otras sustancias.[26]

### **II.5.1 PREPARACION DE MUESTRAS PARA LA TECNICA ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA**

En la técnica de absorción atómica se observa la proporcionalidad entre la absorbancia y la concentración, de tal manera que para construir la curva de calibración se realizó a través de la lectura de la absorbancia de soluciones patrones con concentraciones conocidas y certificadas, los valores se corrigen con el método de mínimos cuadrados. Después se interpoló la absorbancia del elemento cuantificado correspondiéndole una concentración dada, esto se realiza para cada elemento.

Al prepararse las muestras cerámicas originales en polvo deben atacarse completamente la estructura vítrea del esmalte para evitar interferencias química o de matriz y la metodología utilizada fué la siguiente:

- 1) En un crisol de platino se agrega aproximadamente 0.1 gramo de la muestra problema con 1.5 gramo de una mezcla de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{H}_2\text{BO}_3$  (1:1).

- 2) Se somete el crisol a la flama de un mechero hasta fundir completamente los componentes iniciales en una sola fase, dejándolo por 2 horas a esa temperatura.
- 3) Después se retira la muestra del crisol con 20 ml de Ácido Clorhídrico (1:1).
- 4) El líquido se vacía del crisol a un matraz de 100 ml y se afora con agua bidestilada.
- 5) Repetir el procedimiento para cada muestra, respaldando los resultados con duplicados.

### **II.5.2 PREPARACIÓN DE PATRONES Y BLANCO.**

Se sigue el procedimiento anterior para la preparación del blanco pero sin la muestra cerámica utilizando según el caso los patrones 97a, 120b y 70a, estos se introducen en lugar de la muestra problema.

Como estos patrones carecían de Zinc y Plomo, se les adicionó antes del aforo soluciones de Pb y Zn (Titrisol), dependiendo la concentración de la muestra a analizar (previo muestreo). Para un mayor control en la técnica todo el material se lava con ácido nítrico al 10%.

Para efectuar el análisis elemental se enfoca la lámpara de cátodo hueco, hacia la celda de muestreo estableciendo las condiciones de operación del equipo como se indica en la Tabla II.9 Estos resultados se establecen conforme se analiza cada elemento (ajustando a cero absorbiendo agua bidestilada, entre cada lectura).

TABLA II.9  
 PARAMETROS EXPERIMENTALES DE LA TECNICA ESPECTROFOTOMETRIA  
 DE ABSORCION ATOMICA

Elemento	Longitud de onda (nm)	Temperatura	Gases	Slit	Altura del mechero	Fondo del mechero	Límites de sensibilidad (ppm)
Al	309.3	30	Acetileno - Oxido Nitroso	0.7	5	5.3	1
Ca	423.3	30	Acetileno - Oxido Nitroso	0.7	4.5	5.3	0.08
Cu	325.6	30	Acetileno - Aire	0.7	6.8	5.3	0.09
Fe	248.3	30	Acetileno - Aire	0.7	7	5.3	0.12
Mn	278.4	30	Acetileno - Aire	0.7	6	5.3	0.055
Mg	285.1	30	Acetileno - Oxido Nitroso	0.7	5.2	5.3	0.007
K	766.8	10	Acetileno - Aire	0.14	4.5	5.3	0.04
Na	588.7	9	Acetileno - Aire	0.7	5	5.3	0.015
Ni	251.4	30	Acetileno - Oxido Nitroso	0.7	3.2	5.3	1.8
Zn	213.6	30	Acetileno - Aire	0.7	7.1	5.3	0.018
Pb	217.0	30	Acetileno - Aire	0.7	5	5.3	0.5
Ba	553.5	30	Acetileno - Oxido Nitroso	0.7	5	5.3	0.4

### **II.5.3 DETERMINACION DE PLOMO LIBRE**

En este caso como no se contó con varios recipientes tomados al azar dentro de la camisa del horno, se decidió analizar el área esmaltada para cada uno de los esmaltes obtenidos a las diferentes temperaturas (850°, 900° y 950°C). (El área esmaltada fué de aproximadamente 16 cm<sup>2</sup>).

Esos fragmentos se lavan con agua común y corriente, para posteriormente enjuagar con agua destilada. Cada muestra se colocó dentro de un vaso de precipitado y se le adicionó 25 mL de ácido acético (1:20), el cual con anterioridad se había calentado a 60°C. Se cubre cada uno de los vasos con un vidrio de reloj y se deja reposar por 30 minutos. Al final del período se procedió a filtrar este extracto, enjuagando muy bien con agua destilada, vertiéndolo en un matraz volumétrico de 50 mL, se afora con agua tridestilada. Estas soluciones se analizan con la técnica de Absorción Atómica, construyéndose su respectiva curva de calibración con un blanco y diferentes concentraciones de plomo (solución titrisol).

## II.5.4 RESULTADOS CUANTITATIVOS DE LAS MUESTRAS ORIGINALES A PARTIR DE LA TECNICA DE ABSORCION ATOMICA

Con las absorbancias obtenidas de los patrones estándar del NBS (curva de calibración) se leyeron las siguientes concentraciones para los esmaltes analizados (muestras originales sin tratamiento térmico), las cuales se presentan en la tabla II.10.

TABLA II.10  
RESULTADOS DE LA TECNICA ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

	MC1	MC2	MC3	MC4	MC5	MC6	MC7	MC8	MC9
K	0.49±0.02	2.35±0.05	0.7±0.02	3.77±0.10	1.28±0.02	1.46±0.02	0.41±0.02	0.58±0.02	1.98±0.02
Mn	< 30	< 30	< 30	50±1	50±2	< 30	< 30	< 30	< 30
Fe	0.12±0.3	0.12±0.04	0.09±0.003	0.13±0.01	0.08±0.003	0.10±0.01	0.09±0.001	0.65±0.02	0.06±0.01
Zn	0.044±0.001	0.22±0.01	1.9±0.02	3.1±0.04	9.21±0.07	0.19±0.07	0.03±0.02	5.74±0.01	7.1±0.01
Pb	23.5±0.38		0.10±0.04	0.3±0.02	0.16±0.03	0.15±0.01	24.41±0.38	0.11±0.007	0.68±0.03
Cd	2.46±0.03		9.78±0.2	3.3±0.04	3±0.04	3.15±0.02	3.38±0.03	6.63±0.03	1.14±0.02
Co	5.68±0.7		2.77±0.04	1.0±0.10	2.87±0.03	7.62±0.08	4.10±0.16	1.52±0.07	1.98±0.03
Cr	19.8±0.72		22.52±0.76	1.0±0.10	25.6±0.52	22.17±0.57	19.8±0.9	21.3±0.15	16.2±0.24
V	0.054±0.01		0.82±0.02	0.3±0.02	0.12±0.002	0.15±0.001	0.53±0.002	0.16±0.001	0.87±0.001
Cu	< 200		< 200	< 200	< 200	< 200	< 200	< 200	< 200
Ba	0.097±0.002		0.89±0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0.68±0.03	3.75±0.02
Al	4.86±0.12	3.7±0.21	3.13±0.30	4.66±0.16	4.15±0.28	15.7±0.35	4.83±0.29	3.19±0.23	2.1±0.16

El Mn y Cobre se encuentran en ppm (partes por millón) y el resto de los elementos se encuentran en % en peso

## II.6 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Un rayo X es una radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz, pero con longitud de onda diferente y es producida por la desaceleración en el impacto de un haz de electrones de gran energía contra los átomos de un obstáculo. Todos los fenómenos eléctricos y magnéticos son manifestaciones diferentes de una misma fuerza electromagnética. Lo que la distingue es solo la frecuencia y la longitud de onda; como lo muestra la figura 2.46. De acuerdo a la longitud de onda los rayos X se pueden clasificar en el intervalo de aproximadamente  $10^5$  a  $100 \text{ \AA}$ , aunque para fines experimentales en difracción de Rayos X se utiliza la longitud de onda de  $0.5$  a  $2.5 \text{ \AA}$ . En esta Figura se observan las radiaciones ionizantes y que con demasiada exposición causan efectos irreversibles al perturbar la estructura atómica de la materia.

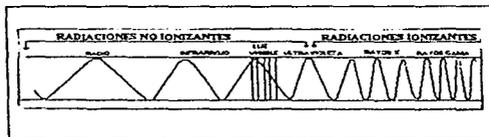


FIG 2.46: Espectro Electromagnético

En el estado sólido, las sustancias están formadas por partículas (iones, moléculas, átomos) que ocupan posiciones más o menos fijas. Si las posiciones se repiten a intervalos regulares se dice que es una sustancia cristalina, pero si la ordenación es irregular se dice que es una sustancia amorfa (o vítrea).

Cuando los Rayos X penetran en un sólido cristalino, las partículas del cristal lo dispersan. Cada átomo absorbe un poco de energía de Rayos X y de ahí la distribuye en todas direcciones; por lo tanto existe una dispersión de Rayos X.

Como los átomos de los diferentes elementos difieren en el número de electrones, su dispersión relativa varía y entonces la estructura del cristal determina la intensidad y posición del haz difractado. Debido a que los cristales son formaciones simétricas de átomos conteniendo filas y planos de elevada densidad atómica, son capaces de actuar como retículos de difracción tridimensionales. Sin embargo aunque la estructura de un cristal tenga una red idéntica a otra la dispersión de Rayos X es diferente dependiendo los átomos que los formen. La identificación de compuestos cristalinos a partir de difractogramas de difracción de Rayos X constituye probablemente la aplicación más importante de los métodos de difracción.

El dispositivo común en los laboratorios para generar la radiación X se le conoce como tubo de Rayos X. El tubo consta de una fuente de electrones o cátodo que consiste de un filamento de tungsteno que al calentarse por el paso de corriente provoca que salgan los electrones de ese material expulsados hacia el ánodo. Los Rayos X son generados en el punto de impacto de los electrones con el ánodo e irradiados en todas direcciones. Durante el impacto se pueden producir dos tipos de espectros de Rayos X el espectro continuo ( su intensidad varía de manera continua con la longitud de onda) y el espectro característico (está formado por radiaciones cuyas energía varían en forma discreta). En el espectro continuo se origina un rearreglo de los electrones expulsados en las órbitas más internas del átomo.

### II.6.1 Ley de Bragg

Los experimentos de difracción de Rayos X se pueden explicar matemáticamente por la teoría de Von Laue en una forma compleja y difícil de aplicar o por la ley de Bragg que es mucho más sencilla y universalmente usada. Esta representa a los cristales contruidos por familias de planos que actúan como espejos semitransparentes donde al incidir un haz monocromático de Rayos X, ocurre el proceso de difracción (representándose por uno de reflexión). Los Rayos X penetran bajo la superficie del cristal y los Rayos X reflejados de la familia de planos atómicos sucesivos, pueden estar o no en fase. El máximo de intensidad ocurre cuando la contribución de planos sucesivos están en fase. Esta condición se expresa:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

esta ecuación se conoce como Ley de Bragg, donde  $n$  es número entero,  $d$  es la distancia interplanar y  $\lambda$  es la longitud de onda de los Rayos X incidentes.

Normalmente un difractograma de difracción se representa como una gráfica, donde el eje Y se muestra la intensidad de los Rayos X difractados y en el eje X el doble del ángulo de dispersión, cuando se cumple la Ley de Bragg, aparece un máximo.

Por las características del material analizado, se utilizó un difractómetro de polvos para identificar los cristales característicos de cada una de ellas. El cual está constituido por:

- **Un goniómetro:** para medir los ángulos de difracción, este posiciona la muestra y el detector con un movimiento acoplado de los ángulos  $\theta$  y  $2\theta$  o un movimiento independiente del portamuestras  $\theta$  y el círculo del detector  $2\theta$ .
- **Tubo de Rayos X:** Es el encargado de producir los Rayos X. Los electrones que salen al calentar el cátodo de tungsteno chocan con los átomos del ánodo y

provocando que sus electrones salgan de sus órbitas y otros cercanos ocupen su lugar y al hacerlo liberan cierta energía.

- **Detector o contador:** Mide la cantidad de Rayos X que son difractados por la muestra. Convierte los Rayos X en una corriente eléctrica por pulsos, donde el número de pulsos por unidad de tiempo es proporcional a la cantidad de Rayos X que llegan al contador (intensidad de Rayos X).
- **Filtro:** al generarse los Rayos X también se obtienen una gran cantidad de longitudes de onda y el propósito de este es eliminar la radiación  $K\beta$  y reducir lo más posible el espectro continuo dejando solo los Rayos X con una longitud de onda, la de  $K\alpha$ ; cuando se coloca un filtro se dice que se tiene una radiación monocromática.
- **Relojes:** Los relojes sirven para el apagado automático del equipo de Rayos X
- **Computadora:** Al combinarse una computadora se le conoce como un "difractómetro de polvos automático" que controla el sistema y análisis de resultados. Esta máquina le confiere una gran velocidad de identificación de las fases presentes en la muestra a través de la selección de archivos de patrones JCPDS.[30,31]

### II.6.3 Preparación de muestras

Se manejó un Difractómetro de Rayos X SIEMENS D-5000, el cual es un instrumento que se emplea en la determinación de las distancias interplanares en los materiales policristalinos. El equipo se utiliza aplicando el método de polvos, esto significa que durante la operación del equipo se mantiene constante la longitud de onda de los Rayos X y lo que varía es el ángulo de difracción.

Al analizarse las diferentes muestras, tanto originales (en polvo) como las obtenidas a partir de los diferentes tratamientos térmicos (capa delgada sobre el soporte cerámico). Se realizó un análisis no cuantitativo de las fases presentes.

- **Muestras originales:** Para las muestras MC1, MC2 y MC3 originales en polvo se colocaron cada una de ellas en un portaobjetos de vidrio esmerilado (5 X 5.5 cm)

aproximadamente de círculo en el centro y con una profundidad que al aplicarse presión con un cubreobjetos se logró que la muestra quedara perfectamente adherida. Posteriormente se coloca la muestra dentro del equipo para la obtención del difractograma experimental.

- o **Muestras tratadas térmicamente:** Fragmentos esmaltados con las muestras MC1, MC2 y MC3 sometidos a 850° C, 900° C y 950°C respectivamente, además del soporte (con el fin de no confundir los cristales de este y el esmalte analizado) todos con un área aproximada de 2 cm<sup>2</sup> se adhirieron a los diferentes portaobjetos de vidrio esmerilado con un segmento de plastilina, colocándola de tal manera que se adhiera el fragmento utilizado y no cause interferencias en le material analizado, centrando la muestra dentro del portaobjetos.

Las condiciones de operación del equipo fueron las siguientes:

Ánodo de Cobre

Longitud de onda: 1.5406 nm

Ángulo inicial de Barrido: 2 °

Ángulo final de Barrido: 70 °

Tiempo de lectura: 1.3 seg

Tamaño de paso: 0.05 °

a 35 KV y 30 mA

La interpretación de los difractogramas se realizó con ayuda de los análisis de ICP, Absorción Atómica y el paquete DIFFRAC AT V3.3.

## II.6.4 RESULTADOS DE LA TECNICA EXPERIMENTAL DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

A continuación se presentan los resultados obtenidos por la técnica de difracción por rayos X del material original (muestras MC1, MC2 y MC3) y también de los esmaltes obtenidos, al someter estos bajo los tratamientos térmicos de 850°, 900° y

950°C. Se caracterizaron las fases cristalinas presentes en el soporte, para eliminarlas de las caracterizadas en la capa esmaltada.

A través del conocimiento de las distancias interplanares y la intensidad relativa se consultaron las tablas Powder diffraction file (PDF) encontrando las siguientes fases cristalinas que se resumen en la tabla II.11 a partir del análisis de los difractogramas respectivos a cada muestra (gráficas 2.10, 2.11, 2.12, 2.13, 2.14, 2.15, 2.16, 2.17, 2.18, 2.19, 2.20, 2.21 y 2.22).

**TABLA II.11**  
**FASES CRISTALINAS PRESENTES EN LAS MUESTRAS MC1, MC2 Y MC3**  
**(SIN TRATAMIENTO TERMICO Y A 850°, 900 Y 950°C RESPECTIVAMENTE) Y DEL SOPORTE CERAMICO**

	CUARZO	ALBITA	ANORTITA	HEMATITA	HIDROXIDO DE CALCIO Y PLOMO	OXIDO DE PLOMO Y POTASIO	OXIDO DE POTASIO	OXIDO DE PLOMO	OXIDO DE HIERRO Y POTASIO	CAOLINITA	OXIDO DE BARIO Y PALADIO
MC1	/	X	X	X	/	/	/	X	X	X	X
MC1A 850°C	X	/	/	/	X	X	X	X	X	X	X
MC1A 900°C	X	/	/	/	X	X	X	X	X	X	X
MC1A 950°C	X	/	/	/	X	X	X	X	X	X	X
MC2	/	X	X	X	X	X	X	X	X	X	/
MC2A 850°C	/	/	/	X	X	X	X	X	X	X	X
MC2A 900°C	/	/	/	X	X	X	X	X	X	X	X
MC2A 950°C	X	/	/	/	X	X	X	X	X	X	X
MC3	/	X	X	X	X	X	X	X	X	/	X
MC3A 850°C	/	/	/	X	X	X	X	X	X	X	X
MC3A 900°C	/	/	/	/	X	X	X	X	X	X	X
MC3A 950°C	/	/	/	/	X	X	X	X	X	X	X
SOPORTE	X	/	/	/	X	X	X	X	X	X	X

En las Tablas II.12, II.13, II.14, II.15, II.16, II.17, II.18 y II.19 se realiza la comparación de las distancias interplanares teóricas y experimentales a partir de las tarjetas PDF (Powder Diffraction File).

Tabla II.12  
Análisis de los difractogramas de la muestra MC1 y de la muestra MC1 tratada a 850°C, con las tarjetas PDF (la clave se encuentra entre paréntesis)

		Muestra MC1								Muestra MC1 a 850°C								
		Cuarzo (33-1161)		Óxido de Potasio (26-1327)		Óxido de Plomo y Potasio (21-0652)		Óxido de Plomo y Calcio (23-0135)				Anortita (41-1486)		Albita (41-1480)		Hematita (33-0664)		
dE	I/I <sub>e</sub>	dT	I/I <sub>e</sub>	dT	I/I <sub>e</sub>	dT	I/I <sub>e</sub>	dT	I/I <sub>e</sub>	dE	I/I <sub>e</sub>	dT	I/I <sub>e</sub>	dT	I/I <sub>e</sub>	dT	I/I <sub>e</sub>	
3.315	100	3.342	100							3.205	100	3.181	100	3.18	100			
												3.209	88	3.2	88			
												3.196	22	3.149	69			
3.09	41.5					3.07	75			2.513	40.5					2.519	70	
3.17	100			3.17	100					3.675	35.5							
2.793	100					2.812	100			3.720	30.6						3.684	30
2.903	32.5							2.918	65	3.151	21.3			3.149	14			
7.023	72.7			7.06	40					4.053	26.9	4.04	22	4.05	27			
2.615	60.6			2.61	20					3.490	22.6							
3.535	60.6			3.535	20					1.485	20.9							
1.378	21.3							1.375	10	2.690	20.9					2.7	100	
2.472	21.3							2.472	40	4.056	19.4							
4.12	100							4.12	100	1.833	40					1.84	40	
4.227	12.5	4.257	24							1.454	43					1.48	30	
										1.45	30					1.45	30	
4.76	38.9							4.74	80	1.694	26.7					1.694	45	

En donde: DT: Distancia interplanar teórica DE: Distancia interplanar experimental  
I/I<sub>e</sub>: Intensidad relativa teórica I/I<sub>e</sub>: Intensidad relativa experimental

Tabla II.13  
 Análisis de los difractogramas de la muestra MC1 a 900°C y de la muestra MC1 tratada a 950°C, con las tarjetas PDF (la clave se encuentra entre paréntesis)

		Muestra MC1 a 900°C						Muestra MC1 a 950°C									
		Anorita (41-1486)		Albita (41-1480)		Hematita (33-0664)				Albita (41-1480)		Anorita (41-1486)		Plattnerita (41-1492)		Hematita (33-0664)	
dE	1/d <sub>h</sub> E	dT	1/d <sub>h</sub> T	dT	1/d <sub>h</sub> T	dT	1/d <sub>h</sub> T	dE	1/d <sub>h</sub> E	dT	1/d <sub>h</sub> T	dT	1/d <sub>h</sub> T			dT	1/d <sub>h</sub> T
3.184	100	3.181	100	3.180	100			3.189	100	3.181	100	3.181	100				
		3.209	88	3.2	68					3.209	88	3.20	88				
		3.196	69	3.149	14					3.196	22	3.196	69				
2.929	81							3.501	100					3.5	100		
2.506	20					2.519	70	3.213	88.4			3.258	20				
1.826	18.1					1.84	40	2.123	44.2								
3.675	18.1							2.950	44.2								
4.037	17.9	4.04	22	4.03	27			1.829	38.4								
1.540	15.2							1.839	34.6					1.839	52	1.84	40
3.490	12.4							1.720	32.7							1.69	45
2.688	12.4					2.7	100	3.023	25.4								
								4.037	23.7	4.03	27	4.04	22				
								3.755	100	3.76	13						
								2.711	92.3					2.797	80	2.7	100
								2.490	20.3					2.48	21	2.319	70

Tabla II.14

Análisis de los difractogramas de la muestra MC2 y de la muestra MC2 tratada a 850°C, con las tarjetas PDF (en donde la clave se encuentra entre paréntesis)

Muestra MC2						Muestra MC2 a 850°C							
Cuarzo (33-1161)		Óxido de Paladio y Bario (40-0373)				Albita (41-1480)		Anortita (41-1481)		Cuarzo (33-1161)			
dE	h, l, E	dT	h, l, T	dT	h, l, T	dE	h, l, E	dT	h, l, T	dT	h, l, T		
3.299	100	3.342	100			3.209	100	3.181 3.209 3.196	100 88 22	3.18 3.21 3.25 3.15	100 80 20 20		
4.137	35.9					3.358	100					3.342	100
4.188	29.1					2.521	82.5						
2.803	100			2.795	100	1.965	53.2						
2.908	92.9			2.904	84	3.490	58.7						
2.479	89.1					2.386	47.2						
2.267	10.3	2.282	8			4.040	15	4.05	27	4.04	20		
2.410	43.4					2.946	47.2						
3.010	39.3			3.006	74	1.840	41.3					1.817	14
1.810	9.53	1.817	14			2.702	41.3						
1.530	10.3	1.542	9			1.776	35.3						
1.369	9.5	1.372	8			1.545	23.4					1.542	9
1.668	2.5			1.668	37	2.521	23			2.51	20		

Tabla II.15

Análisis de los difractogramas de la muestra MC2 tratada a 900°C y de la muestra MC2 tratada a 850°C, con las tarjetas PDF (la clave se encuentra entre paréntesis)

		Muestra MC2 a 900°C						Muestra MC2 a 950°C							
		Albita (19-1184)		Anortita (41-1486)		Cuarzo (33-1161)				Albita (41-1480)		Anortita (41-1481)		Hematita (33-0664)	
dE	h <sub>k</sub> , E	dT	h <sub>k</sub> , T	dT	h <sub>k</sub> , T	dT	h <sub>k</sub> , T	dE	h <sub>k</sub> , E	dT	h <sub>k</sub> , T	dT	h <sub>k</sub> , T	dT	h <sub>k</sub> , T
4.037	100	4.03	100	4.04	22			3.184	100	3.18	100	3.181	100		
										3.20	88	3.209	88		
										3.149	14	3.196	69		
3.184	26.9	3.22	65	3.181	100			2.499	41.2					2.519	70
		3.20	55	3.209	88										
		3.19	55	3.196	69										
2.929	24.4	2.927	30					3.361	39.7						
3.630	14.1	3.66	60					1.826	32.4					1.840	40
3.360	100					3.342	100	1.368	32.4						
2.110	100							4.037	30.9	4.03	27	4.04	22		
2.499	89.6							2.266	20.6						
3.735	89.6							2.696	100					2.7	100
1.822	44.3					1.817	14								
4.247	33					4.257	22								

Tabla II.16  
Análisis de los difractogramas de la muestra MC3 y de la muestra MC3 tratada a 850°C, con las tarjetas PDF (la clave se encuentra entre paréntesis)

		Muestra MC3						Muestra MC3 a 850°C							
		Caolinita (19-1184)		Óxido de Hierro y Potasio (26-1319)		Cuarzo (33-1161)				Albíta (41-1480)		Anortita (41-1481)		Cuarzo (33-1161)	
dE	I/I <sub>o</sub> E	dT	I/I <sub>o</sub> T	dT	I/I <sub>o</sub> T	dT	I/I <sub>o</sub> T	dE	I/I <sub>o</sub> E	dT	I/I <sub>o</sub> T	dT	I/I <sub>o</sub> T	dT	I/I <sub>o</sub> T
7.094	100	7.1	100					3.208	100	3.18	100	3.181	100		
										3.20	68	3.209	88		
										3.149	14	3.196	69		
3.555	100	3.56	100					2.521	60			2.52	10		
1.988	100							3.341	100					3.342	100
3.327	100					3.342	100	4.047	38	4.03	27	4.04	22		
5.381	52.9							1.453	57.7						
2.814	100			2.810	100			3.013	50						
				2.814	60										
4.232	47					4.257	22	3.880	46.2						
1.539	79.6							3.720	46.2						
2.999	75.1							1.515	44					1.542	9
2.447	35					2.450	8	2.115	42.3						
1.914	62.4							2.924	42.3						
1.598	62.4							2.227	34.6						
1.368	62.4							1.833	37					1.817	14
4.392	18	4.41	60					4.227	19					4.257	22
2.459	18	2.491	30												
1.449	18	1.488	30												
2.325	23.5	2.327	40			2.282	8								
1.822	23.5					1.817	14								

Tabla II. 17  
 Análisis del difractograma de la muestra MC3 tratada a 900°C, con las tarjetas PDF (la clave se encuentra entre paréntesis)

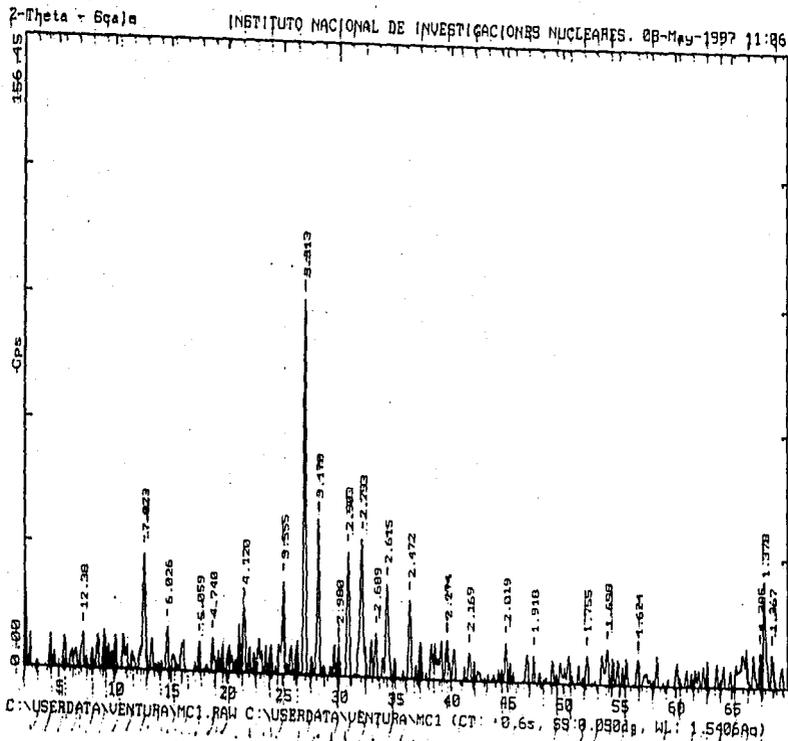
		Muestra MC3 a 900°C							
		Albita (41-1480)		Anortita (41-1486)		Hematita (33-0664)		Cuarzo (33-1161)	
dE	I/I <sub>s</sub> E	dT	I/I <sub>s</sub> T	dT	I/I <sub>s</sub> T	dT	I/I <sub>s</sub> T	dT	I/I <sub>s</sub> T
3.198	100	3.18	100	3.181	100				
		3.20	68	3.209	88				
		3.149	14	3.196	69				
3.748	30.5	3.56	100						
2.513	30.5					2.519	70		
2.132	25.6								
2.941	24.4	2.935	15						
3.338	100							3.342	100
4.027	76.8	4.03	27	4.040	22				
1.487	70.5								
1.879	58.9								
1.839	58.9					1.840	40		
2.705	100					2.7	100		
1.580	69.7								
1.693	77					1.694	45		
4.308	30							4.257	22
2.459	71							2.450	8
1.449	17.4								
1.822	59							1.817	14

Tabla II. 18  
 Análisis del difractograma de la muestra MC3 tratada a 950°C. con las tarjetas PDF (la clave se encuentra entre paréntesis)

		Muestra MC3 a 950°C							
		Albita (41-1480)		Anortita (41-1486)		Hematita (33-0664)		Cuarzo (33-1161)	
dE	I/I <sub>o</sub> E	dT	I/I <sub>o</sub> T	dT	I/I <sub>o</sub> T	dT	I/I <sub>o</sub> T	dT	I/I <sub>o</sub> T
3.208	100	3 18	100	3 181	100				
		3 20	68	3 209	88				
		3 149	14	3 196	69				
4.016	70	4 05	27	4 04	22				
3.307	100							3 342	100
2.504	91.6					2 519	70		
3.716	43	3 76	13			3 684	30		
2.924	38	2 935	13						
4.207	47.9							4 257	22
3.443	47.9								
1.789	45.8					1 840	40		
2.819	45.8							2 282	8
2.676	100					2 7	100		

Tabla II.19  
 Análisis del difractograma del soporte cerámico con las tarjetas PDF (la clave se encuentra entre  
 paréntesis)

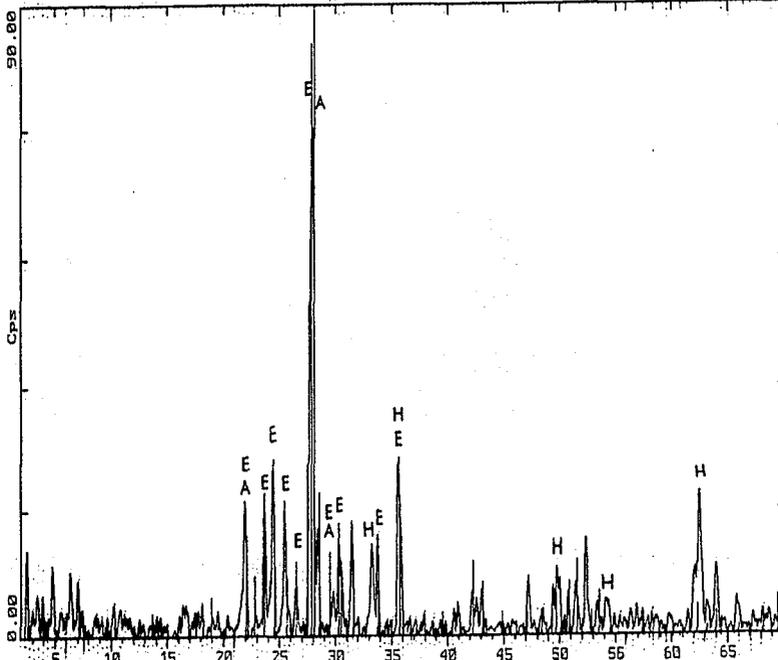
		Soporte					
		Albita (41-1480)		Anortita (41-1486)		Hematita (33-0664)	
dE	I/I <sub>s</sub> E	dT	I/I <sub>s</sub> T	dT	I/I <sub>s</sub> T	dT	I/I <sub>s</sub> T
3.195	100	3.18 3.20 3.149	100 68 14	3.181 3.209 3.196	100 88 69		
2.493	40					2.519	70
1.742	40					1.840	40
1.838	38						
1.682	30.2					1.694	45
4.037	30.2	4.03	27	4.04	22		
1.405	19						
3.129	17.5	3.149	14				
2.696	100					2.7	100



GRAFICA 2.10 DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA MCI

Z-Theta - Scale

INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES, 16-Apr-1997 12:06

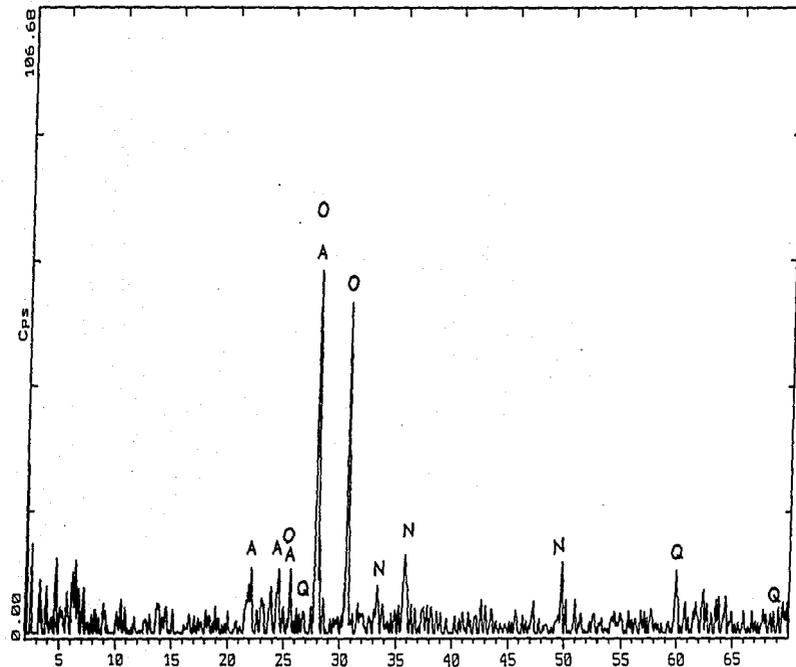


A: VENTURANV11.RAW C:\USERDATA\VENTURANV11 (CT: 1.3s, SS:0.050dg, WL: 1.5406Ao)  
E 41-1481 I (Ca,Na)(Si,Al)4O8 Anorthite; sodian, disordered (WL: 1.5406Ao).  
A ALBITA (41-1480)  
H HEMATITA (33-0664)

GRAFICA 2.11 DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA MCI A 850°C

Z-Theta - Scale

INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES. 09-Jun-1997 10:04



A:\VENTURANU12\RAW C:\USERDATA\VENTURANU12 (CT: 1.3s, SS:0.050dg, WL: 1.5406Ao)

A ALBITA (41-1480)

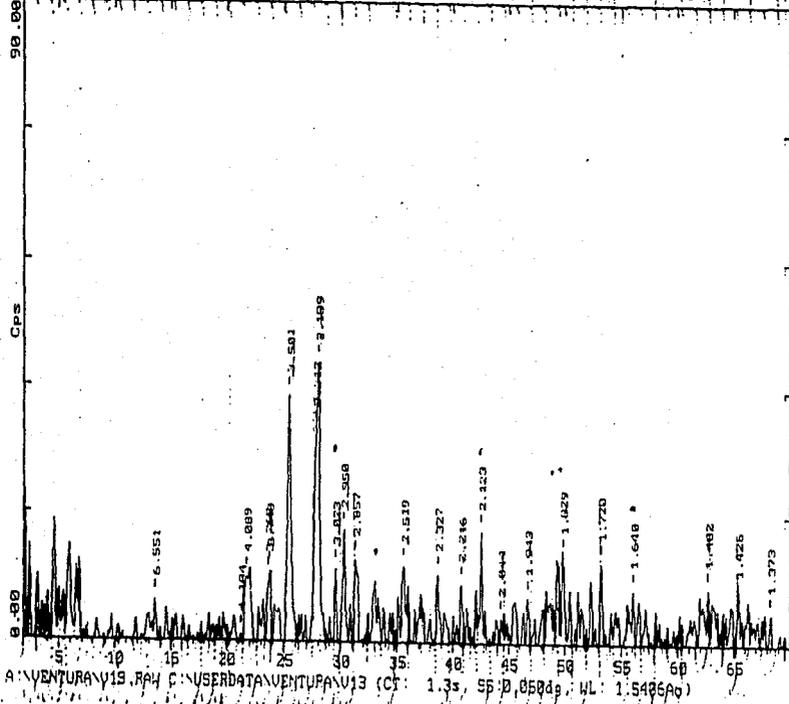
N HERATITA (33-0664)

O ANDRITA (41-1486)

GRAFICA 2.12 DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA MCI A 900°C

2-Theta - Scale

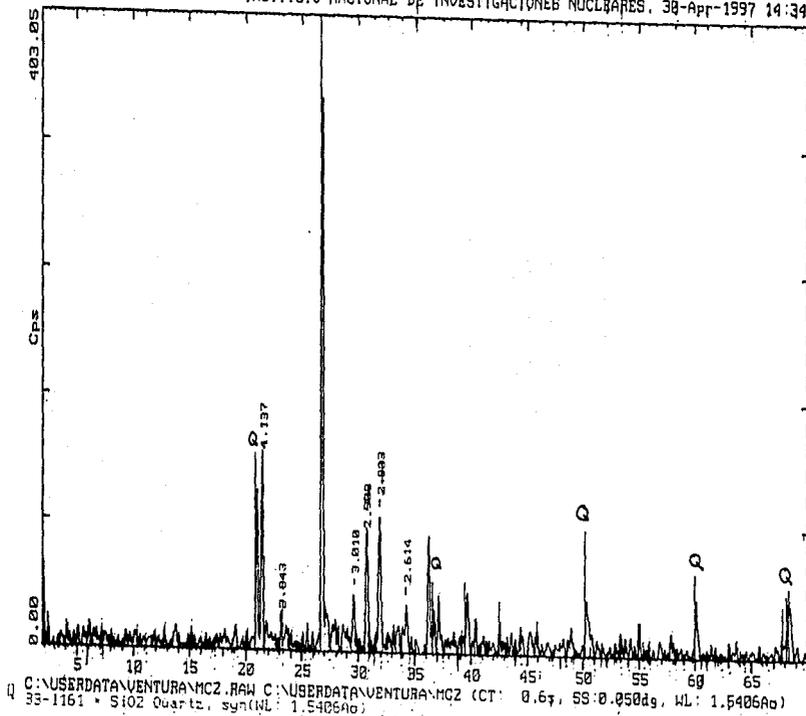
INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES. 08-May-1997 11:10



GRAFICA 2.13 DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA MC1 A 950°C

Z-Theta - Scale

INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES, 30-Apr-1997 14:34

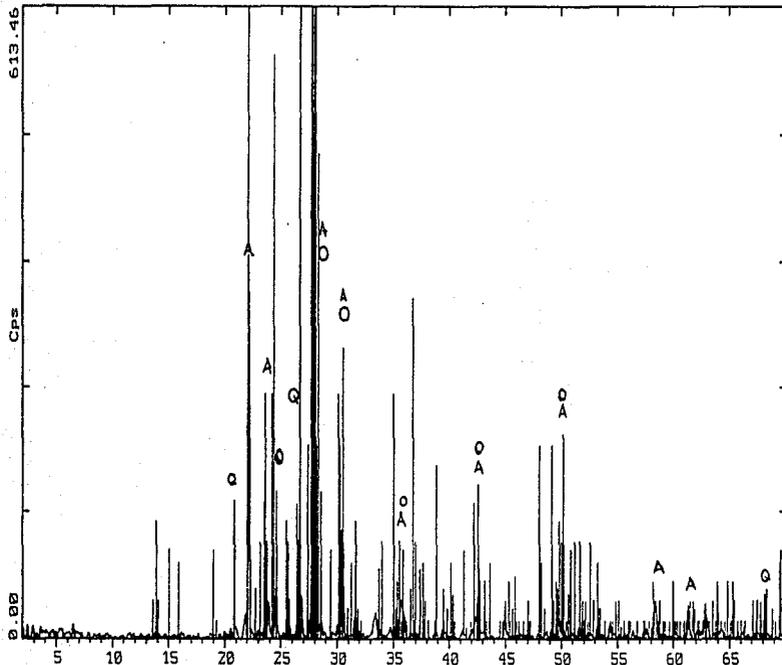


GRAFICA 2.14 DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA MC2



Z-Theta - Scale

INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES. 15-May-1997 10:41



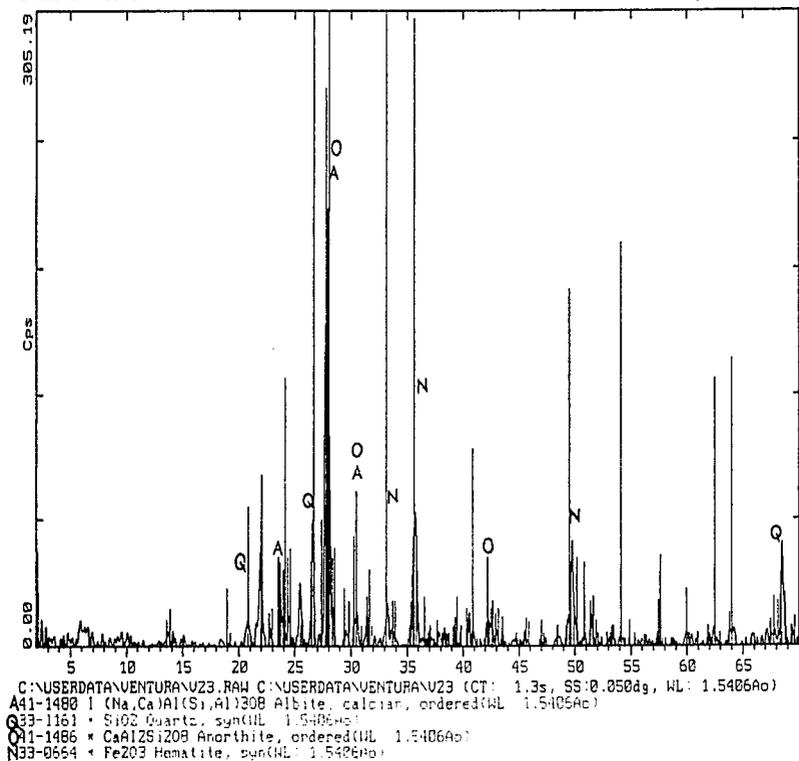
C:\USERDATA\VENTURAN\VZZ.RAW C:\USERDATA\VENTURAN\VZZ (CT: 1.3s, SS:0.050dg, WL: 1.5406Ao)  
Q 33-1161 \* SiO2 Quartz, syn(HL: 1.5406Ao)  
A 15-1184 | NaHSi3O8 Hibite, ordered(HL: 1.5406Ao)  
Q 41-1486 \* CaAl2Si2O8 Anorthite, ordered(HL: 1.5406Ao)

GRAFICA 2.16 DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA MC2 A 900°C

127

Z-Theta - Scale

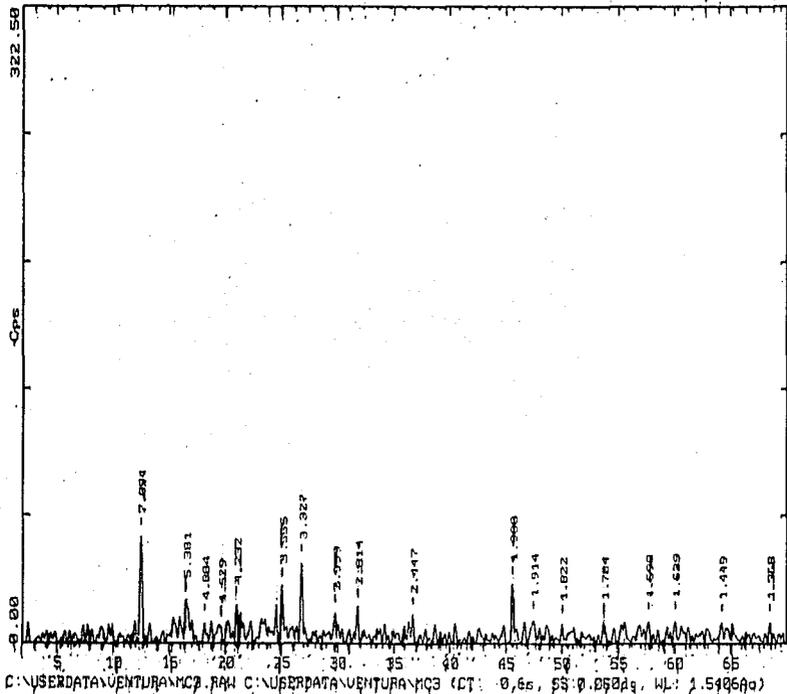
INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES. 15-May-1997 11:21



GRAFICA 2.17 DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA MC2 A 950°C

2-Theta =  $\theta$  [a]

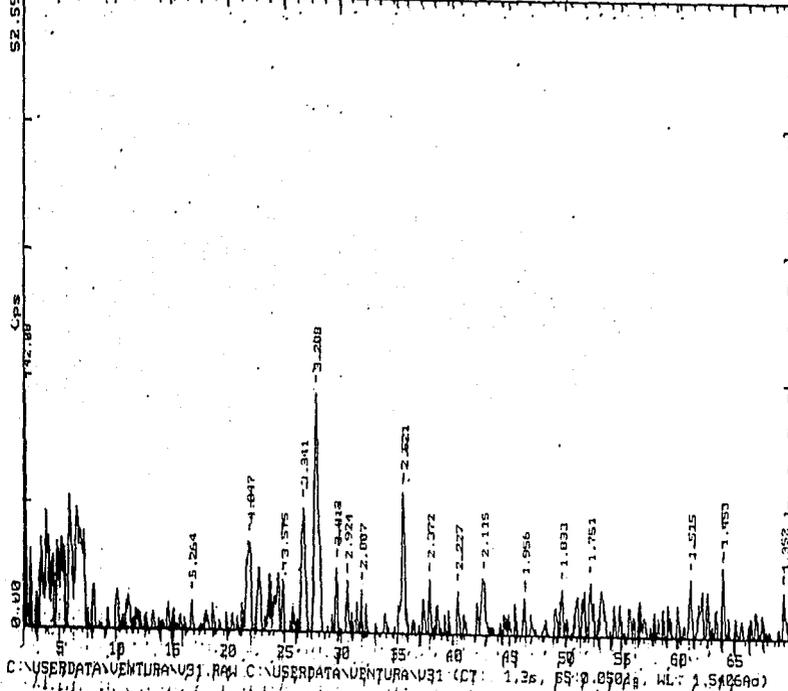
INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES. 08-May-1997 11:11



GRAFICA 2.18 DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA MC3

2-Theta = 2θ

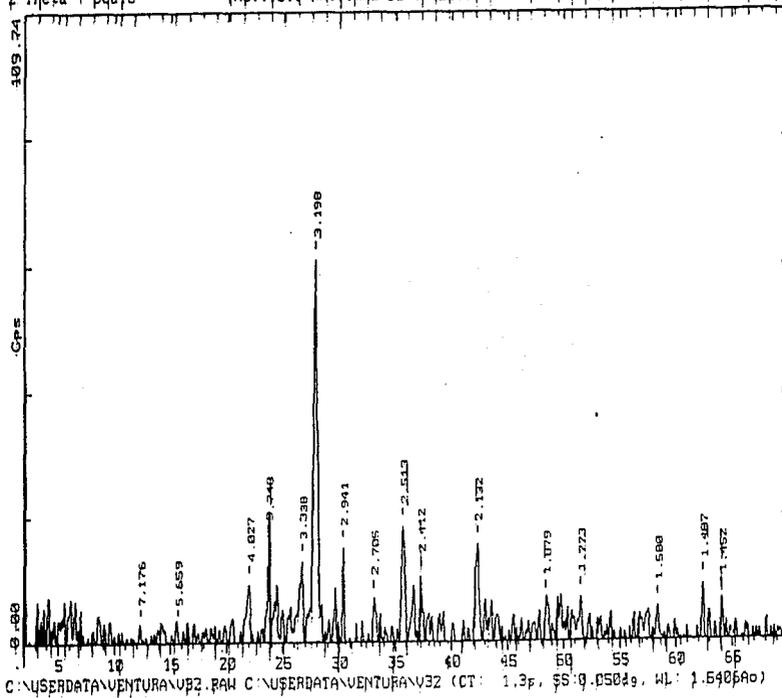
INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES. 08-May-1997 11:13



GRAFICA 2.19 DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA MC3 A 850°C

2-Theta + Bq/e

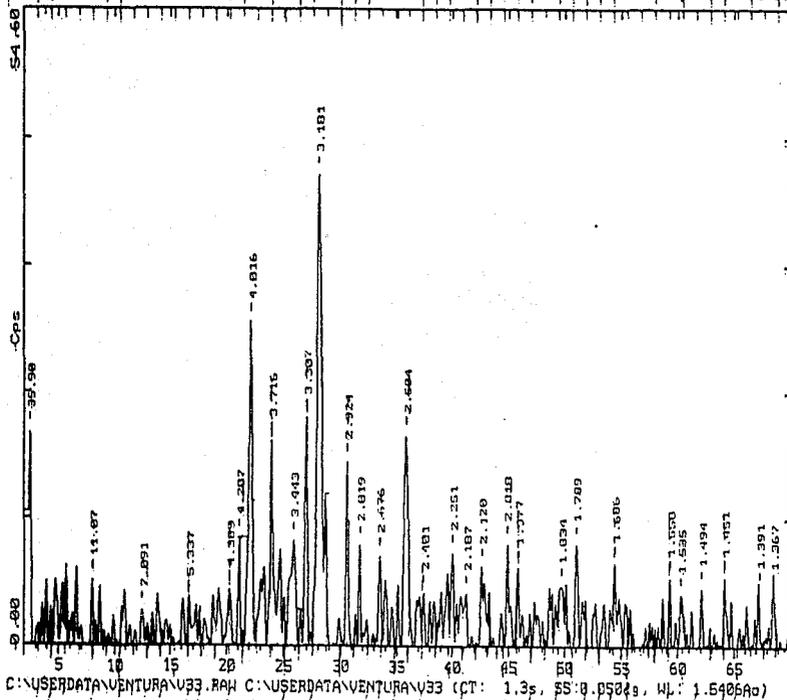
INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES. 26-Apr-1997 11:52



GRAFICA 2.20 DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA MC3 A 900°C

2-Theta =  $\theta$  eje

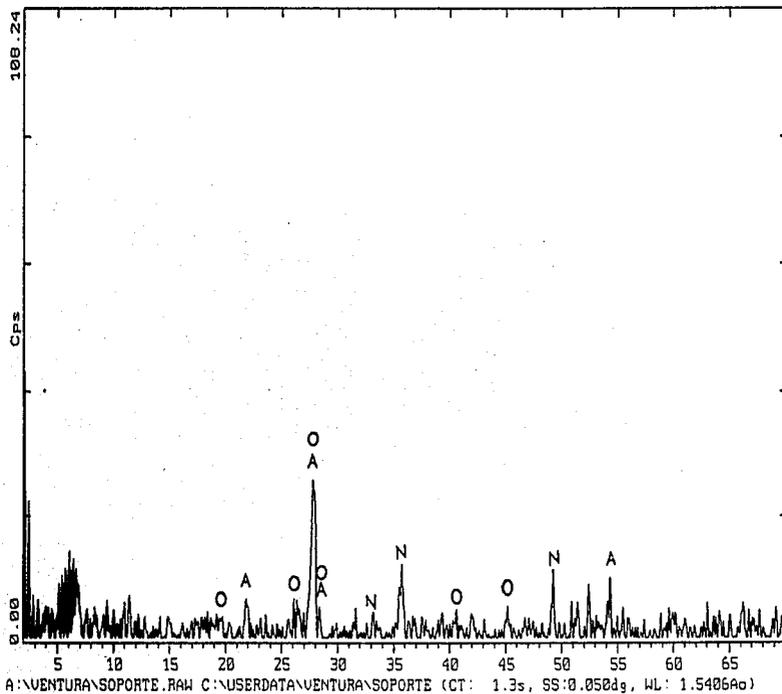
INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES. 25-Apr-1997 11:51



GRAFICA 2.21 DIFRACTOGRAMA DE LA MUESTRA MC3 A 950°C

Z-Theta - Scale

INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES. 09-Jun-1997 10:09



GRAFICA 2.22 DIERACTOGRAMA DEL SOPORTE CERAMICO

**II.7 RESULTADOS GLOBALES DE LAS MUESTRAS MC1, MC2, MC3, MC4, MC5, MC6, MC7, MC8 Y MC9**

A continuación se presenta el aspecto inicial de las muestras originales, antes de dispersarse en el medio acuoso y final al ser sometidas a los tratamientos térmicos (850°, 900°C y 950°C) después de recubrir un soporte cerámico (Fig. 2.47 y Fig. 2.48 respectivamente).

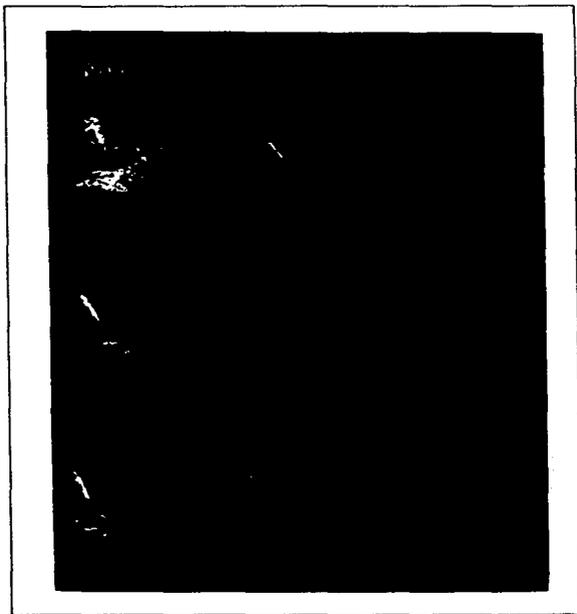


Fig. 2.47 Muestras originales en polvo

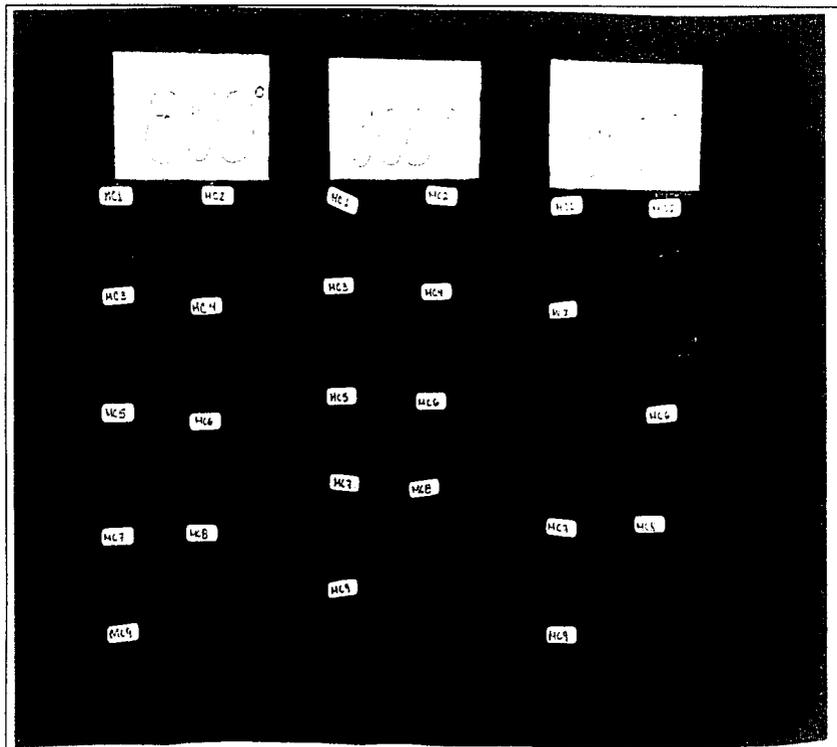


Fig. 2.48 Fotografía que presenta el aspecto final de las muestras originales sobre el soporte bajo el tratamiento térmico a 850°, 900°C y 950°C

## RESULTADOS GLOBALES

En la Figura 2.47 se puede apreciar el aspecto de las muestras originales, que se encuentran en forma de polvo aparentemente homogéneo. A partir de la Fig. 2.48 se observa como cambia el aspecto de los diferentes esmaltes al variar la temperatura final de fusión (850 °C, 900 °C y 950 °C).

En la muestra MC1 se observa que a 850°C no existe una suficiente transparencia y brillantez del esmalte aplicado. A 900 °C el aspecto mejora notablemente en algunas zonas del esmaltado ya que se presenta una mejor transparencia, al observarse a través de este el soporte utilizado. A 950 °C existe cierta opacidad que es posible sea por la presencia de cristales en el esmaltado.

En el caso de la muestra MC2 aparece cierta brillantez y transparencia que aumenta paulatinamente en cada una de las temperaturas empleadas, a los 950°C la transparencia y brillantez del esmalte ocupó una mayor área.

Los esmaltes obtenidos a los diferentes ciclos de fusión (850 °C, 900 °C y 950<sup>o</sup>) para la muestra MC3 proveen de una tonalidad oscura y transparencia al soporte que se incrementa paulatinamente a una mayor temperatura. A 950°C la transparencia y brillantez ocupa un área mayor mejorando el aspecto final del artículo esmaltado.

Para la muestra MC4 a 850°C presenta una superficie blanquizca, a 900°C se observa un incremento en la brillantez del esmaltado y a 950°C se obtuvo un esmalte opaco que presenta cierta brillantez.

En el caso de la muestra MC5, se presentó una mejor adherencia y transparencia a 950°C. A 850 °C y 900 °C el aspecto de la superficie es parcialmente opaca.

## *RESULTADOS GLOBALES*

Para las muestras MC6, MC7 y MC8 la adherencia, transparencia y brillantez sobre la superficie recubierta se empieza a presentarse hasta los 900 °C ya que el aspecto es semitransparente y a 950°C en toda la superficie adquiere una mayor brillantez y transparencia.

En el caso de la muestra MC9 su aspecto oscuro aparece en la superficie recubierta desde la temperatura de fusión de 850°C, aumentando paulatinamente su intensidad. A 950°C la brillantez y transparencia ocupa toda el área.

Se resume los resultados obtenidos por cada muestra, en la muestra MC1 se presenta paso por paso los cálculos que se realizaron para cada una de ellas, obteniéndose la fórmula Seger. En la técnica PIXE se interpretaron los espectros obtenidos a través del programa computacional AXIL, el cual proporcionó información cuali y cuantitativa de la mayoría de los elementos contenidos en la muestra. Por la técnica Espectrografía de Emisión por Arco proporcionó información cuali y cuantitativa para elementos que la anterior técnica por sus limitaciones no fue posible determinar. Por las técnicas Absorción Atómica y Espectroscopia de Emisión por Plasma, se determinaron concentraciones con mayor confiabilidad, por la sensibilidad de estas técnicas para esos elementos, por lo cual las dos primeras aunque se reportan los valores obtenidos sirvieron más en el aspecto cualitativo.

Después se presentan los óxidos que proporcionan al esmaltado final sus propiedades físicas, como opacidad, dureza, entre otras. Para determinar las cantidades de óxidos presentes en las muestras, se decidió utilizar las concentraciones más representativas de los elementos caracterizados, considerando las sensibilidades reportadas por cada elemento en las técnicas aplicadas.

## *RESULTADOS GLOBALES*

La fórmula Seger se calculó a partir de la concentración mínima de los óxidos más representativos como se explica paso por paso, en la muestra MC1. Así mismo se reportan los valores aproximados de plomo libre en cada área esmaltada.

Posteriormente para las muestras MC1, MC2 y MC3 se aplicó la técnica de Difracción de rayos X, identificando las fases cristalinas más importantes de las muestras originales y a los esmaltados obtenidos a las diferentes temperaturas de fusión.

II.7.1 RESULTADOS MUESTRA MC1

TABLA II.20

Resultados de la cuantificación elemental de la muestra MC1, obtenida a partir de las técnicas analíticas de Absorción Atómica (AA), Espectroscopia de Emisión por Plasma (ICP), Espectrografía de Emisión por Arco (EE) y Rayos X Inducidos por Partículas Pesadas (PIXE).

	AA	ICP	EE	PIXE
Fe	0.12±0.03	0.12±0.03	0.12±0.01	0.12±0.03
Mg	0.054±0.01	0.054±0.01		0.054±0.01
Al	4.86±0.12		> 4.5	4.86±0.12
Ca	5.68±0.07		> 4	5.68±0.07
Ti				
Zn	0.044±0.001	0.044±0.001		0.044±0.001
Na	2.48±0.03		2.63±0.30	2.48±0.03
Li				
K	0.49±0.02			0.49±0.02
Pb	23.5±0.38			23.5±0.38
Si	19.8±0.72		> 14	19.8±0.72
Ba	0.097±0.002			0.097±0.002
B			1.74±0.04	

X No se logró cuantificar la concentración del elemento por esa técnica.  
 - No se realizó el análisis para ese elemento

TABLA II.21

Resultados de la composición elemental de la muestra MC1, obtenida a partir de las técnicas analíticas de Absorción Atómica (AA), Espectroscopia de Emisión por Plasma (ICP) y Espectrografía de Emisión por Arco (EE).  
 En ppm (µg/mL)

	AA	ICP	EE
Ca	< 0.1		10.16
Si	< 0.1		> 80

### *RESULTADOS DE LA MUESTRA MC1*

Para determinar las cantidades de óxidos presentes en la muestra, se decidió utilizar las concentraciones más representativas de los elementos caracterizados. En el caso del Fe, Al y Li se utilizó las concentraciones determinadas por la técnica ICP ya que además de ser multielemental y al comparar las sensibilidades de todas las técnicas resultó la más adecuada. Para el Ca, Mg, Si, Ba, Pb, Zn, Na, y K se utilizaron los resultados obtenidos apartir de la técnica de Absorción Atómica, ya que su confiabilidad es mayor para estos elementos a comparación de las otras. Para los elementos que solo fueron determinados por una técnica, se utilizaron los datos reportados por ella, sin embargo en el caso del Zr no se consideró los reportes presentados por PIXE por diversas razones que a continuación se discuten.

En la técnica multielemental PIXE los resultados no convergieron con las otras técnicas porque el programa de cálculo PIXEINT2 no es adecuado para el tipo de muestras que se analizaron en el presente trabajo. Este programa es adecuado para muestras homogéneas con tamaño de partícula aproximado a 5 micras, además de no considerar películas gruesas. En el presente trabajo resultó más adecuado para realizar un análisis cualitativo multielemental sin destruir la muestra analizada.

Las concentraciones altas de los elementos constituyentes de la muestra al considerarlos como óxidos son los más usuales en los esmaltes en general.

Para la conversión de óxidos (estos se reportan en la Tabla II.22), se manejan los elementos con concentraciones más significativos y la cantidad mínima contenida de estos en la muestra, para posteriormente determinar la fórmula Seger.

TABLA II.22  
COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS ÓXIDOS MAS REPRESENTATIVOS CONTENIDOS  
EN LA MUESTRA MC1  
(% EN PESO)

OXIDOS	% EN PESO
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICP)	0.13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICP)	9.68
CaO (AA)	7.85
Na <sub>2</sub> O (AA)	3.28
Li <sub>2</sub> O (ICP)	0.60
PbO (AA)	24.73
K <sub>2</sub> O (AA)	0.56
SiO <sub>2</sub> (AA)	40.83
BaO (AA)	0.11
MgO (AA)	0.07
TiO <sub>2</sub> (ICP)	0.09
ZnO (AA)	0.05
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (EE)	5.47
Total	93.45

El carbono cuantificado en la muestra MC1 fue de 1.35% en peso (Equipo cuantificador de Carbono Leco)

El algoritmo de cálculo para obtener los coeficientes de los óxidos básicos, anfóteros y ácidos de la fórmula Seger es el siguiente:

1.- Se toma como base 100g, convirtiendo los porcentajes de cada óxido a masa.

Ejemplo:

$$\text{SiO}_2 = 100\text{g} \times 0.4083 = 40.83 \text{ g}$$

$$\text{PbO} = 100\text{g} \times 0.2473 = 24.73 \text{ g}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 100\text{g} \times 0.0968 = 9.68 \text{ g}$$

2.- De acuerdo a los Pesos Moleculares de los óxidos presentes en la muestra (tabla I.6) se convierten estos a moles (n). ( n = masa del óxido/ PM)

Ejemplo

$$n_{\text{SiO}_2} = 40.83 \text{ g} \times 1/60.1 \text{ (g/mol)}^{-1} = 0.6794 \text{ mol}$$

RESULTADOS DE LA MUESTRA MC1

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 9.68 \text{ g} \times 1/102 \text{ (g/mol)}^{-1} = 0.0949 \text{ mol}$$

3.- Se agrupan las moles de los óxidos en 3 grupos (como se menciona en la sección I.5.1)

RO/R <sub>2</sub> O	moles de óxidos básicos	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	moles de óxidos anfóteros	RO <sub>2</sub>	moles de óxidos ácidos
CaO	0.1399	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0949	TiO <sub>2</sub>	0.0011
Na <sub>2</sub> O	0.0529	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0008	SiO <sub>2</sub>	0.6794
Li <sub>2</sub> O	0.0201	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0786		
PbO	0.1108				
K <sub>2</sub> O	0.0059				
ZnO	0.0006				
MgO	0.0017				
BaO	0.0007				
total *	0.3327				

\* Total de moles de óxidos básicos

R: metal, O: óxidos

4.- Los moles de óxidos anfóteros, moles de óxidos básicos y moles de óxidos ácidos se dividen cada uno entre los moles totales de los óxidos básicos. Con el fin de que el total de los moles de óxidos básicos sea 1.

Coefficiente del número Seger para los óxidos básicos

$$\text{CaO} = 0.1399/0.3327 = 0.421$$

$$\text{Na}_2\text{O} = 0.0529/0.3327 = 0.159$$

$$\text{PbO} = 0.1108/0.3327 = 0.333$$

$$\text{K}_2\text{O} = 0.0059/0.3327 = 0.018$$

$$\text{BaO} = 0.0007/0.3327 = 0.002$$

$$\text{Li}_2\text{O} = 0.0201/0.3327 = 0.060$$

$$\text{ZnO} = 0.0006/0.3327 = 0.002$$

$$\text{MgO} = 0.0017/0.3327 = 0.005$$

$$\text{Suma de los coeficientes de los óxidos básicos} = 0.421 + 0.159 + 0.333 + 0.018 + 0.002 + 0.060 + 0.002 + 0.005 = 1$$

**Coefficientes de los óxidos ácidos y anfóteros**

$$\text{SiO}_2 = 0.6794/0.3327 = 2.041$$

$$\text{TiO}_2 = 0.0011/0.3327 = 0.003$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.0949/0.3327 = 0.285$$

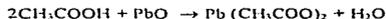
$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.0008/0.3327 = 0.002$$

$$\text{B}_2\text{O}_3 = 0.0786/0.3327 = 0.236$$

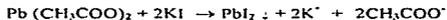
Al convertir los óxidos anteriores a la fórmula Seger correspondiente se obtiene:

$$0.421 \text{ CaO } 0.159 \text{ Na}_2\text{O } 0.060 \text{ Li}_2\text{O } 0.018 \text{ K}_2\text{O } 0.333 \text{ PbO } 0.002 \text{ BaO } 0.005 \text{ MgO } \\ 0.003 \text{ ZnO } 0.285 \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ } 0.002 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ } 0.236 \text{ B}_2\text{O}_3 \text{ } 2.041 \text{ SiO}_2 \text{ } 0.003 \text{ TiO}_2$$

El Ácido Acético utilizado sobre el esmaltado obtenido promovió la liberación del plomo contenido en este, como lo muestra la siguiente reacción:



El plomo liberado a las diferentes temperaturas para la muestra MC1, fue el siguiente: 0.4 ppm a 850° C, 0.3 ppm a 900° C y 0.3 ppm a 950° C, observamos que no exceden las normas oficiales vigentes. Sin embargo si consideramos que se obtuvieron esos resultados en un área de 16 cm<sup>2</sup> y suponiendo la construcción de un recipiente con mayor área sería necesario realizar un muestreo, de objetos esmaltados. Al incrementar la temperatura de vitrificación a 1050°C, adicionándole posteriormente ácido acético al esmaltado y realizando un análisis cualitativo de este añadiendo KI no se existió ningún precipitado, lo cual indica que ya no existió plomo libre, como se representa en la siguiente reacción.



Al utilizar la técnica de caracterización de difracción por rayos X, se identificaron en el esmaltado fases cristalinas con plomo y cuarzo, albita, anortita (formada durante los ciclos de fusión del esmaltado y perteneciente también al soporte) y hematita.

II.7.2 Resultados muestra MC2

TABLA II.23

Composición elemental de la muestra MC2, obtenida a partir de las técnicas analíticas de Absorción Atómica (AA), Espectroscopia de Emisión por Plasma (ICP), Espectrografía de Emisión por Arco (EE) y Rayos X Inducidos por Partículas Pesadas (PIXE) (% EN PESO)

	AA	ICP	EE	PIXE
Fe	0.12±0.04	0.08±0.02	0.07±0.01	0.1970
Mg	0.066±0.001	0.077±0.01	-	1.8575
Al	3.13±0.21	3.34±0.09	3.4±0.30	9.2875
Ca	4.05±0.10	4.24±0.1	3.64±0.8	6.1917
Ti	-	0.015±0.001	-	X
Zn	0.22±0.01	0.25±0.002	-	0.6443
Na	6.58±0.10	7.04±0.30	>3	X
Li	-	2.03±0.07	-	X
K	2.35±0.05	2.42±0.02	-	2.7018
Pb	1.47±0.04	-	-	X
Si	22±0.47	-	>14	26.0049
Ba	0.21±0.01	-	-	0.0507
Zr	-	-	-	0.6755
B	-	-	0.27±0.02	X

- X No se logró cuantificar la concentración del elemento por esa técnica.
- No se realizó el análisis para ese elemento

TABLA II.24

Composición elemental de la muestra MC2 obtenida a partir de las técnicas analíticas de Absorción Atómica (AA), Espectroscopia de Emisión por Plasma (ICP) y Espectrografía de Emisión por Arco (EE) (En ppm)

Elementos	AA	ICP	EE
Mn	<30	<20	10±6
Cu	<200	<20	<80

TABLA II 25  
COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS ÓXIDOS MAS REPRESENTATIVOS CONTENIDOS  
EN LA MUESTRA MC2  
(% EN PESO)

OXIDOS	% EN PESO
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICP)	0.09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICP)	6.11
CaO (AA)	5.53
Na <sub>2</sub> O (AA)	8.75
MgO (AA)	0.11
PbO (AA)	1.53
K <sub>2</sub> O (AA)	2.76
SiO <sub>2</sub> (AA)	46.07
BaO (AA)	0.22
ZnO (AA)	0.26
Li <sub>2</sub> O (ICP)	4.21
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (EE)	0.81
<b>Total</b>	<b>76.45</b>

El carbono cuantificado en la muestra MC2 fue de 1.65% en peso (Equipo cuantificador de Carbono Leco).

Fórmula Seger para la muestra MC2

0.233 CaO 0.335 Na<sub>2</sub>O 0.008 ZnO 0.069 K<sub>2</sub>O 0.016 PbO 0.003 BaO 0.006 MgO  
0.332 Li<sub>2</sub>O 0.141 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.001 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.027 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.808 SiO<sub>2</sub>

Al realizar el análisis aproximado del plomo liberado a las diferentes temperaturas de fusión empleadas, aparentemente no hubo liberación de este. Se recomienda realizar análisis con un mayor número de muestras cerámicas esmaltadas.

Las fases cristalinas presentes en los esmaltados obtenidos, contenían cristales del soporte cerámico (anortita y albita) y cuarzo y anortita de la muestra original.

II.7.3 Resultados muestra MC3

TABLA II.26

Composición elemental de la muestra MC3, obtenida a partir de las técnicas analíticas de Absorción Atómica (AA), Espectroscopia de Emisión por Plasma (ICP), Espectrografía de Emisión por Arco (EE) y Rayos X Inducidos por Partículas Pesadas (PIXE).

	AA	ICP	EE	PIXE
Fe	0.09±0.003	0.09±0.01	0.07±0.01	0.2998
Mg	0.82±0.02	0.95±0.05	-	1.6502
Al	3.13±0.30	2.90±0.10	3.45±0.9	5.1833
Ca	2.77±0.04	2.85±0.02	1.78±0.40	5.3065
Ti	-	0.003±0.001	-	X
Zn	1.90±0.02	1.98±0.03	-	3.1277
Na	9.78±0.20	9.85±0.20	>3	X
Li	-	0.003±0.0001	-	X
K	0.70±0.02	0.73±0.02	-	1.1985
Pb	0.10±0.04	-	-	0.003
Si	22.52±0.76	-	>14	30.9011
Ba	0.89 ±0.05	-	-	0.9050
B	-	-	0.20±0.02	X
Zr	-	-	-	0.8242

X No se logró cuantificar la concentración del elemento por esa técnica.

- No se realizó el análisis para ese elemento

TABLA II.27

Composición elemental de la muestra MC3, obtenida a partir de las técnicas analíticas de Absorción Atómica (AA), Espectroscopia de Emisión por Plasma (ICP) y Espectrografía de Emisión por Arco (EE).

En ppm (µg/mL)

AA	EE
<200	<80
<30	8±6

TABLA II.28  
COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS ÓXIDOS MAS REPRESENTATIVOS CONTENIDOS  
EN LA MUESTRA MC3  
(% EN PESO)

OXIDOS	% EN PESO
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICP)	0.12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICP)	5.26
CaO (AA)	3.82
Nb <sub>2</sub> O (AA)	12.93
MgO (AA)	1.33
PbO (AA)	0.06
K <sub>2</sub> O (AA)	0.82
SiO <sub>2</sub> (AA)	46.57
BaO (AA)	0.94
ZnO (AA)	2.33
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (EE)	0.58
TOTAL	74.76

El carbono cuantificado en la muestra MC3 fue de 0.04% en peso (Equipo cuantificador de Carbono Leco)

Al convertir los óxidos anteriores a la fórmula Seger correspondiente se obtiene:  
*0.093 MgO 0.193 CaO 0.590 Nb<sub>2</sub>O 0.081 ZnO 0.025 K<sub>2</sub>O 0.001 PbO 0.017 BaO  
 0.146 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.002 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.024 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.20 SiO<sub>2</sub>*

Al realizar el análisis aproximado del plomo liberado a las diferentes temperaturas de fusión empleadas, aparentemente no hubo liberación de este. Se recomienda realizar análisis con un mayor número de muestras cerámicas esmaltadas.

Las fases cristalinas presentes en los esmaltados obtenidos, contenían cristales del soporte cerámico (anortita y albita) y caolinita, albita y cuarzo de la muestra original.

## II.7.4 Resultados muestra MC4

TABLA II.29

Composición elemental de la muestra MC4, obtenida a partir de las técnicas analíticas de Absorción Atómica (AA), Espectroscopia de Emisión por Plasma (ICP), Espectrografía de Emisión por Arco (EE) y Rayos X Inducidos por Partículas Pesadas (PIXE).

	AA	ICP	EE	PIXE
Fe	0.13±0.01	0.10±0.03	0.10±0.01	0.0001
Mg	0.11±0.02	0.12±0.01	-	1.245
Al	4.86±0.16	4.96±0.13	>4.50	6.5619
Ca	4.19±0.10	4.35±0.20	>4.00	4.9811
Ti	-	0.059±0.004	-	X
Zn	3.10±0.04	3.17±0.11	-	4.0721
Na	3.00±0.04	3.14±0.06	2.95±0.30	X
Li	-	0.0011±0.0001	-	X
K	3.77±0.10	4.14±0.10	-	0.0017
Pb	0.10±0.02	-	-	X
Si	26.86±0.88	-	>14	-
Ba	<0.03	-	-	-
Zr	-	-	-	-
B	-	-	0.21±0.01	X

- X No se logró cuantificar la concentración del elemento por esa técnica.  
 - No se realizó el análisis para ese elemento

TABLA II.30

Composición elemental de la muestra MC4, obtenida a partir de las técnicas analíticas de Absorción Atómica (AA), Espectroscopia de Emisión por Plasma (ICP) y Espectrografía de Emisión por Arco (EE).

(En ppm)

AA	EE
<200	<80
50.11	50.15

TABLA II.31  
COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS ÓXIDOS MAS REPRESENTATIVOS CONTENIDOS  
EN LA MUESTRA MC4  
(% EN PESO)

ÓXIDOS	% EN PESO
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICP)	0.14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICP)	9.08
CaO (AA)	5.73
Na <sub>2</sub> O (AA)	4.00
MgO (AA)	0.15
PbO (AA)	0.09
K <sub>2</sub> O (AA)	4.40
SiO <sub>2</sub> (AA)	55.60
ZnO (AA)	3.79
TiO <sub>2</sub> (ICP)	0.11
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (EE)	0.67
TOTAL	83.76

El carbono cuantificado en la muestra MC4 fue de 0.04% en peso (Equipo cuantificador de Carbono Leco)

Al convertir los óxidos anteriores a la fórmula Seger correspondiente a la muestra se obtiene:

*0.012 MgO 0.340 CaO 0.215 Na<sub>2</sub>O 0.277 ZnO 0.155 K<sub>2</sub>O 0.001 PbO 0.296 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
0.003 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.032 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.074 SiO<sub>2</sub> 0.005 TiO<sub>2</sub>*

Al realizar el análisis aproximado del plomo liberado a las diferentes temperaturas de fusión empleadas, aparentemente no hubo liberación de este. Se recomienda realizar análisis con un mayor número de muestras ceramicas esmaltadas.

II.7.5 Resultados muestra MC5

TABLA II.32

Composición elemental de la muestra MC5, obtenida a partir de las técnicas analíticas de Absorción Atómica (AA), Espectroscopia de Emisión por Plasma (ICP), Espectrografía de Emisión por Arco (EE) y Rayos X Inducidos por Partículas Pesadas (PIXE)

	AA	ICP	EE	PIXE
Fe	0.08±0.003	0.07±0.03	0.07±0.01	0.1823
Mg	0.12±0.002	0.13±0.01	-	1.2578
Al	4.15±0.28	4.30±0.06	>4.5	6.8559
Ca	2.87±0.03	2.84±0.11	2.57±0.60	47.167
Ti	-	0.072±0.003	-	X
Zr	9.21±0.07	9.94±0.45	-	13.5262
Na	3±0.04	3.29±0.040	>3	X
Li	-	0.42±0.015	-	X
K	1.28±0.02	1.45±0.01	-	2.40(1)
Pb	0.16±0.03	-	-	X
Si	25.6±0.52	-	>14	26.1150
Ba	<0.05	-	-	118.343
B	-	-	0.26±0.01	X
Zr	-	-	-	0.8509

X No se logró cuantificar la concentración del elemento por esa técnica.  
 - No se realizó el análisis para ese elemento

TABLA II.33

Composición elemental de la muestra MC5, obtenida a partir de las técnicas analíticas de Absorción Atómica (AA), Espectroscopia de Emisión por Plasma (ICP), y Espectrografía de Emisión por Arco (EE).

(En ppm)

AA	EE
<0.05	<60
50±2	40±5

Al transformar los elementos anteriores en óxidos para posteriormente utilizar la cantidad mínima y obtener la fórmula Seger.

TABLA II.34  
COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS ÓXIDOS MAS REPRESENTATIVOS CONTENIDOS EN LA MUESTRA MC5 (% EN PESO)

OXIDOS	% EN PESO
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICP)	0.10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICP)	7.93
CaO (AA)	3.98
Na <sub>2</sub> O (AA)	4.00
MgO (AA)	0.20
PbO (AA)	0.14
K <sub>2</sub> O (AA)	1.51
SiO <sub>2</sub> (AA)	53.67
ZnO (AA)	11.33
TiO <sub>2</sub> (ICP)	0.11
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (EE)	0.07
Li <sub>2</sub> O (ICP)	0.87
TOTAL	83.89

El carbono cuantificado en la muestra MC5 fue de 0.01% en peso (Equipo cuantificador de Carbono Leco)

Al convertir los óxidos anteriores a la fórmula Seger correspondiente para la muestra MC5 se obtiene:

*0.015* MgO *0.218* CaO *0.199* Na<sub>2</sub>O *0.089* Li<sub>2</sub>O *0.427* ZnO *0.049* K<sub>2</sub>O *0.002* PbO  
*0.239* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *0.031* B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *0.002* Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *2.744* SiO<sub>2</sub>

Al realizar el análisis aproximado del plomo liberado a las diferentes temperaturas de fusión empleadas, aparentemente no hubo liberación de este. Se recomienda realizar análisis con un mayor número de muestras ceramicas esmaltadas.

II.7.6 Resultados muestra MC6

TABLA II.35

Composición elemental de la muestra MC6, obtenida a partir de las técnicas analíticas de Absorción Atómica (AA), Espectroscopia de Emisión por Plasma (ICP), Espectrografía de Emisión por Arco (EE) y Rayos X Inducidos por Partículas Pesadas (PIXE).

	AA	ICP	EE	PIXE
Fe	0.10±0.01	0.15±0.02	0.14±0.01	0.2408
Mg	0.15±0.001	0.15±0.01	-	1.6158
Al	5.1±0.35	4.8±0.54	>4.5	9.1098
Ca	3.46±0.08	3.88±0.15	3.5±0.71	6.6602
Ti	-	0.16±0.004	-	X
Zn	0.19±0.07	0.18±0.004	-	0.4021
Na	3.15±0.02	3.30±0.10	>3	X
Li	-	3.46±0.08	-	X
K	1.46±0.02	1.66±0.03	-	2.0093
Pb	0.15±0.01	-	-	X
Si	22.17±0.57	-	>14	27.9981
Ba	<0.05	-	X	0.0523
Zr	-	-	-	0.5810
B	-	-	0.21±0.01	X

- X No se logró cuantificar la concentración del elemento por esa técnica.
- No se realizó el análisis para ese elemento

TABLA II.36

Composición elemental de la muestra MC6, obtenida a partir de las técnicas analíticas de Absorción Atómica (AA), Espectroscopia de Emisión por Plasma (ICP) y Espectrografía de Emisión por Arco (EE).

(En ppm)

	AA	EE
Cu	<200	<80
Mn	<30	10±5

TABLA II.37  
COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS ÓXIDOS MAS REPRESENTATIVOS CONTENIDOS  
EN LA MUESTRA MC6  
(% EN PESO)

ÓXIDOS	% EN PESO
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICP)	0.19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICP)	8.0
CaO (AA)	4.73
Na <sub>2</sub> O (AA)	4.23
MgO (AA)	0.25
PbO (AA)	0.15
K <sub>2</sub> O (AA)	1.73
SiO <sub>2</sub> (AA)	46.22
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (EE)	0.58
ZnO (AA)	0.15
TiO <sub>2</sub> (ICP)	0.26
Li <sub>2</sub> O (ICP)	7.27
TOTAL	73.76

El carbono cuantificado en la muestra MC6 fue de 0.04% en peso (Equipo cuantificador de Carbono Leco).

Al convertir los óxidos anteriores a la fórmula Seger correspondiente se obtiene:  
*0.011 MgO 0.200 CaO 0.162 Na<sub>2</sub>O 0.577 Li<sub>2</sub>O 0.004 ZnO 0.044 K<sub>2</sub>O 0.002 PbO  
 0.186 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.003 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.020 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.826 SiO<sub>2</sub> 0.008 TiO<sub>2</sub>*

Al realizar el análisis aproximado del plomo liberado a las diferentes temperaturas de fusión empleadas, aparentemente no hubo liberación de este. Se recomienda realizar análisis con un mayor número de muestras ceramicas esmaltadas.

II.7.7 Resultados muestra MC7

TABLA II.38

Composición elemental de la muestra MC7, obtenida a partir de las técnicas analíticas de Absorción Atómica (AA), Espectroscopia de Emisión por Plasma (ICP), Espectrografía de Emisión por Arco (EE) y Rayos X Inducidos por Partículas Pesadas (PIXE).  
(% En peso)

	AA	ICP	EE	PIXE
Fe	0.09±0.001	0.10±0.01	0.13±0.01	0.1485
Mg	0.53±0.002	0.63±0.01	-	1.6412
Al	4.83±0.29	5.13±0.18	>4.5	7.7805
Ca	4.1±0.18	6.12±0.28	>4	4.5733
Ti	-	0.055±0.0013	-	X
Zn	0.03±0.02	<0.03	-	0.0503
Na	3.38±0.03	2.52±0.06	1.63±0.60	X
Li	-	0.003±0.0008	-	X
K	0.41±0.02	0.36±0.02	-	3.8011
Pb	24.41±0.38	-	-	0.2488
Si	19.8±0.9	-	>14	28.0335
Ba	<0.03	-	-	3.2866
Zr	-	-	-	0.7543
B	-	-	<0.025	X

X No se logró cuantificar la concentración del elemento por esa técnica.  
- No se realizó el análisis para ese elemento

TABLA II.39

Composición elemental de la muestra MC7, obtenida a partir de las técnicas analíticas de Absorción Atómica (AA), Espectroscopia de Emisión por Plasma (ICP) y Espectrografía de Emisión por Arco (EE).  
(En ppm)

	AA	ICP	EE
Mn	<30	-	10±6
Cr	<200	-	<80

**TABLA II.40**  
**COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS ÓXIDOS MÁS REPRESENTATIVOS CONTENIDOS**  
**EN LA MUESTRA MC7**  
**(% EN PESO)**

ÓXIDOS	% EN PESO
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICP)	0.13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICP)	9.31
CaO (AA)	5.49
Na <sub>2</sub> O (AA)	4.52
MgO (AA)	0.88
PbO (AA)	25.71
K <sub>2</sub> O (AA)	0.47
SiO <sub>2</sub> (AA)	40.45
TiO <sub>2</sub> (ICP)	0.09
<b>TOTAL</b>	<b>87.05</b>

El carbono cuantificado en la muestra MC7 fue de 0.15% en peso (Equipo cuantificador de Carbono Leco)

Al convertir los óxidos anteriores a la fórmula Seger correspondiente se obtiene:  
**0.071 MgO 0.313 CaO 0.233 Na<sub>2</sub>O 0.016 K<sub>2</sub>O 0.368 PbO 0.292 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.020 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**  
**2.152 SiO<sub>2</sub> 0.004 TiO<sub>2</sub>**

Al realizar el análisis aproximado del plomo liberado a las diferentes temperaturas de fusión empleadas, se encontró presencia de plomo de 0.8 ppm a las diferentes temperaturas, se recomienda realizar los análisis con un mayor número de muestras cerámicas esmaltadas y trabajar a condiciones superiores a 1050°C, donde el plomo se incorpora totalmente al esmaltado

II.7.8 Resultados muestra MC8

TABLA II.41

Composición elemental de la muestra MC8, obtenida a partir de las técnicas analíticas de Absorción Atómica (AA), Espectroscopia de Emisión por Plasma (ICP) y Espectrografía de Emisión por Arco (EE).  
(% En peso)

	AA	ICP	EE	PIXE
Fe	0.65±0.02	0.66±0.02	0.77±0.08	1.2328
Mg	0.16±0.004	0.18±0.01	-	0.9580
Al	3.13±0.23	3.39±0.07	4.2±0.3	6.3319
Ca	1.58±0.07	1.91±0.09	2.36±0.6	3.7543
Ti	-	0.04±0.001	-	X
Zn	5.14±0.01	5.62±0.06	-	7.3405
Na	6.63±0.09	7.03±0.28	>3	9.0
Li	-	0.12±0.002	-	X
K	0.58±0.02	0.58±0.01	-	1.8810
Pb	0.11±0.007	-	-	X
Si	21.34±0.85	-	>14	26.0018
Zr	-	-	-	10.5520
Ba	0.58±0.08	-	-	0.700
B	-	-	0.18±0.02	X

X No se logró cuantificar la concentración del elemento por esa técnica.  
- No se realizó el análisis para ese elemento.

TABLA II.42

Composición elemental de la muestra MC8, obtenida a partir de las técnicas analíticas de Absorción Atómica (AA), Espectroscopia de Emisión por Plasma (ICP) y Espectrografía de Emisión por Arco (EE).

(En ppm)

	AA	EE
	<200	<80
	<30	20±5

TABLA II 43  
 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS ÓXIDOS MAS REPRESENTATIVOS CONTENIDOS  
 EN LA MUESTRA MC8  
 (% EN PESO)

ÓXIDOS	% EN PESO
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICP)	0.92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICP)	6.24
CaO (AA)	2.11
Na <sub>2</sub> O (AA)	8.83
MgO (AA)	0.29
PbO (AA)	0.11
K <sub>2</sub> O (AA)	0.67
SiO <sub>2</sub> (AA)	43.85
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (EE)	0.51
BaO (AA)	0.56
ZnO (AA)	6.36
TiO <sub>2</sub> (ICP)	0.07
Li <sub>2</sub> O (ICP)	0.25
TOTAL	70.77

El carbono cuantificado en la muestra MC8 fue de 1.63% en peso (Equipo cuantificador de Carbono Leco)

Al convertir los óxidos anteriores a la fórmula Seger correspondiente se obtiene:  
 0.025 MgO 0.130 CaO 0.494 Na<sub>2</sub>O 0.024 BaO 0.029 Li<sub>2</sub>O 0.271 ZnO 0.025 K<sub>2</sub>O  
 0.002 PbO 0.212 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.020 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.025 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.530 SiO<sub>2</sub> 0.003 TiO<sub>2</sub>

Al realizar el análisis aproximado del plomo liberado a las diferentes temperaturas de fusión empleadas, se encontró presencia de plomo de 0.2 ppm a las diferentes temperaturas, se recomienda realizar los análisis con un mayor número de muestras ceramicas esmaltadas y trabajar a condiciones superiores a 1050°C, donde el plomo se incorpora totalmente al esmaltado

II.7.9 Resultados muestra MC9

TABLA II.44

Composición elemental de la muestra MC9, obtenida a partir de las técnicas analíticas de Absorción Atómica (AA), Espectroscopia de Emisión por Plasma (ICP), Espectrografía de Emisión por Arco (EE) y Rayos X Inducidos por Partículas Pesadas(PIXE) (% En peso)

	AA	ICP	EE	PIXE
Fe	0.60±0.01	0.68±0.03	0.60±0.01	1.2160
Mg	0.87±0.001	0.94±0.04	-	0.1054
Al	2.1±0.16	1.91±0.54	2.5±0.3	1.7576
Ca	1.98±0.03	1.69±0.43	1.64±0.4	1.3023
Ti	-	0.44±0.02	-	X
Zn	7.1±0.01	6.88±0.16	-	2.7139
Na	1.14±0.02	1.06±0.44	1.08±0.3	X
Li	-	3.26±0.86	-	X
K	1.98±0.02	1.98±0.42	-	1.0789
Pb	0.68±0.03	-	-	-
Si	16.2±0.24	-	>14	1.152
Ba	3.75±0.002	-	-	1.002
Zr	-	-	-	1.139
B	-	-	0.23±0.03	-

- X No se logró cuantificar la concentración del elemento por esa técnica.
- No se realizó el análisis para ese elemento

TABLA II.45

Composición elemental de la muestra MC9, obtenida a partir de las técnicas analíticas de Absorción Atómica (AA), Espectroscopia de Emisión por Plasma (ICP) y Espectrografía de Emisión por Arco (EE) (ppm)

	AA	EE
Ca	<200	<80
B	>30	10±5

COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS ÓXIDOS MAS REPRESENTATIVOS CONTENIDOS  
EN LA MUESTRA MC9

OXIDOS (% EN PESO)	% EN PESO
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICP)	0.93
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICP)	2.58
CaO (AA)	2.73
Na <sub>2</sub> O (AA)	1.51
MgO (AA)	1.44
PbO (AA)	0.70
K <sub>2</sub> O (AA)	2.35
SiO <sub>2</sub> (AA)	34.15
BaO (AA)	4.20
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (EE)	0.64
ZnO (AA)	8.79
TiO <sub>2</sub> (ICP)	0.70
Li <sub>2</sub> O (ICP)	6.24
TOTAL	66.96

El carbono cuantificado en la muestra MC9 fue de 1.64% en peso (Equipo cuantificador de Carbono Leco)

Al convertir los óxidos anteriores a la fórmula Seger correspondiente se obtiene:  
**0.078 MgO 0.107 CaO 0.054 Na<sub>2</sub>O 0.458 Li<sub>2</sub>O 0.060 BaO 0.237 ZnO 0.055 K<sub>2</sub>O  
 0.007 PbO 0.056 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.013 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.060 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.250 SiO<sub>2</sub> 0.019 TiO<sub>2</sub>**

Al realizar el análisis aproximado del plomo liberado a las diferentes temperaturas de fusión empleadas, se encontró presencia de plomo de 0.2 ppm a las diferentes temperaturas, se recomienda realizar los análisis con un mayor número de muestras ceramicas esmaltadas y trabajar a condiciones superiores a 1050°C, donde el plomo se incorpora totalmente al esmaltado

## DISCUSION

Durante el presente trabajo se utilizaron diferentes técnicas para caracterizar muestras, que hasta el momento no habían sido combinadas enriqueciendo, fortaleciendo y complementándose unas con otras.

A través de la Técnica de Microscopía Electrónica de Barrido se observó la morfología de las muestras originales, esto nos permitió concluir que si estas presentaban un tamaño homogéneo con tamaño de partículas alrededor de 10 micras se promovía una vitrificación homogénea desde los 900°C de todos los componentes dando un interior en el cual disminuían las fisuras y obteniéndose brillantez en la mayoría de la superficie. Si la muestra era de partículas heterogéneas y con tamaño mayor a las 20 micras se incrementaba la temperatura en el cual el esmaltado era brillante y transparente en la mayoría de la superficie (950°C). En las anteriores temperaturas para partículas con un tamaño mayor de 20 micras, los esmaltes obtenidos presentaron en el interior vestigios de burbujas por las cavidades presentadas además de una superficie rugosa.

Se explicó la carencia de brillantez al encontrar vestigios de burbujas que fueron originadas por la expulsión de gases contenidos (en general CO<sub>2</sub> de compuestos de la muestra original que al incrementar la temperatura de fusión se convertían en componentes gaseosos y como consecuencia, se generaban una alta cantidad de burbujas). En el caso de los esmaltes opacos fue por la presencia posiblemente a alguna cristalización.

Al reportar los resultados cualitativos obtenidos por la técnica multielemental de Rayos X Inducidos por Partículas Pesadas (PIXE) y complementándolos con los

resultados cualitativos obtenidos a partir de la técnica multielemental Espectrografía de Emisión por Arco obtenemos, que en general los esmaltes tienen prácticamente los mismos elementos, solo para las muestras MC4 y MC5 difieren por el Cr y Sb respectivamente.

En el caso de las muestras MC1, MC2 y MC3 al ser caracterizadas por la técnica de Difracción de Rayos X se identificaron las principales fases cristalinas. En el caso de la muestra MC1 con una concentración de PbO del 24.7% en peso, se caracterizaron fases cristalinas conteniendo en su estructura al ion Pb como el  $K_2Pb_3O_{10}$  (Óxido de plomo y potasio) y  $CaPb(OH)_6$  (Hidróxido de plomo y calcio), al incrementarse la temperatura se observa que a los 950°C se presentan vestigios de  $PbO_2$  que nos indica que no ha sido incorporado totalmente a la estructura vítrea, en todas las temperaturas.

Encontramos la presencia de Anortita, Albita y Hematita en los difractogramas analizados en la mayoría de las muestras sometidas a 850°, 900° y 950°C, en donde la Anortita y Hematita pertenecen al soporte y la Albita a la muestra y soporte. Esta conclusión se apoya al analizar los diagramas de fases correspondientes y por el bajo contenido en ellas de  $Fe_2O_3$ . [32]

El cuarzo fue una de las principales fases cristalinas presentes en las muestras MC1, MC2, y MC3 sin ningún tratamiento térmico, lo cual se debe a que es comúnmente utilizado como materia prima para la elaboración de esmaltes. En la muestra MC1 se incorpora totalmente desde el primer tratamiento térmico, en la muestra MC2 se identificó como fase cristalina a los 850° y 900°C, y para la muestra MC3 no se incorpora totalmente a la matriz vítrea en ninguno de los tratamientos empleados. Esto puede ser explicado porque en la muestra MC1 se encuentra en menor concentración (40.83% en peso) que en las muestras MC2 y MC3 (46.1% y

46.6% en peso respectivamente), además que es común la existencia de esta fase cristalina en los esmaltes cerámicos.

En los difractogramas analizadas se observa una gran cantidad de ruido, lo cual indica la necesidad de aplicar un mayor tiempo para una mayor definición de picos.

La concentración de PbO en cada uno de los esmaltes fue menor a los tradicionales, de tal manera que las muestras con mayor concentración de este óxido fueron la muestra MC1 con 23.5% y MC7 con 25.71% en peso, aclarando que los esmaltes tradicionales tienen un alto contenido de PbO desde un 50% hasta un 90 % en peso de PbO en el peso total del barniz.

De los esmaltes estudiados las muestras MC2, MC3, MC4, MC5 y MC6 a ninguna de las temperaturas aplicadas aparentemente se promovió la liberación de plomo soluble por uso, lo cual implica que se recomiende un análisis para una serie de muestras alfareras esmaltadas, para poder utilizarlo en uso doméstico. Las muestras MC1, MC7, MC8 y MC9 liberaron 0.2 a 0.8 ppm en todos los tratamientos térmicos para un área de 16 cm<sup>2</sup>. En este caso al liberarse plomo, es recomendable aumentar la temperatura de vitrificación a 1050°C para que se integre totalmente el plomo en la estructura vítrea aunque es posible cambie el aspecto físico del esmaltado y no sea transparente. Se recomienda un muestreo en hornos alfareros para todos los esmaltes utilizados y realizar los mismos análisis para un área mayor. En el caso que se siga utilizando estos esmaltes que contienen plomo soluble, el cual puede provocar intoxicaciones, acumulación de este en el organismo, contaminación en el medio ambiente y área de trabajo, debe ponerse la leyenda "Este producto tiene plomo" en forma visible tal como lo recomienda la Norma Oficial Mexicana. Esta recomienda como límites de solubilidad, para piezas planas de 7ppm, piezas huecas chicas 5ppm, grandes 2.5ppm y artículos para uso recreativo de 2.5ppm, las cuales están basadas en las normas internacionales:

ISO-6486/2-1981 y ISO-7086/2-1981 que permiten como límite 2 ppm para objetos con uso doméstico. [5]

El bajo contenido de elementos como el Manganeso, Titanio, Zirconio, Hierro y Cobre en los esmaltes era de esperarse ya que en mayores cantidades pueden proporcionar coloración u opacidad en el acabado final.

El uso principalmente del ZnO, CaO, BaO, Li<sub>2</sub>O y Na<sub>2</sub>O como sustituyentes del plomo, proporcionó características muy especiales al esmaltado, pero sin embargo no se eliminó totalmente de la estructura vítrea el contenido de plomo, por todas las características que le confiere al esmaltado.

La apariencia final de los esmaltes obtenidos a 850°C era en todos ellos completamente opaca (posibles cristalizaciones), no así a los 900°C donde las muestras MC2 y MC3 presentaron zonas opacas aisladas en la superficie. A 950°C el esmalte MC1 no presentó brillo en su superficie y el esmalte obtenido de la muestra MC4 se observó la aparición de zonas completamente opacas, además de ser un esmalte mate. Los esmaltes que proporcionaron mejor apariencia al soporte recubierto fueron la muestra MC2, MC3, MC5, MC6, MC7, MC8 y MC9 a 950°C ya que los demás carecieron de transparencia y brillantez, bajo los tratamientos térmicos (800° y 900°C). Las muestras MC1 y MC4 dieron una mejor apariencia a 900°C.

La Técnica PIXE no es la adecuada para caracterizar las muestras a causa de las limitaciones del programa de cálculo PIXEINT2, que no es aplicable a muestras heterogéneas, con tamaño de partícula mayor a 5 micras. Para aplicar exitosamente la técnica se necesita otro programa de cálculo para determinar las concentraciones de los elementos de este tipo de muestras. A través de SEM, se lograron determinar que en general eran heterogéneas con partículas mayores a 10 micras.

De las Técnicas empleadas en el presente trabajo se recomienda utilizar las Técnicas de Absorción Atómica y si es posible económicamente Espectroscopia de Emisión por Plasma (ICP) ya que sus límites de sensibilidad son muy altos y dieron resultados muy similares entre ambas técnicas, respaldados por patrones de referencia del NBS. Se determinó un elevado porcentaje de los elementos contenidos en cada muestra por la Técnica de Absorción Atómica seguido por ICP. Así para el Na, Ca, Pb, K, Si, Ba. Mg y Zn se utilizó la técnica de Absorción Atómica, para el Fe, Al, Li y Ti se utilizó la técnica de Espectroscopia de Emisión por Plasma (ICP).

El porcentaje determinado para cada muestra, considerando los óxidos cuantificados a partir de la cantidad mínima de los elementos más importantes, además de considerar el contenido de carbono fue el siguiente:

MC1	94.8% en peso
MC2	78.1% en peso
MC3	74.8% en peso
MC4	83.8% en peso
MC5	83.9% en peso
MC6	76.8% en peso
MC7	87.2% en peso
MC8	72.4% en peso
MC9	68.6% en peso

Se cuantificaron 16 elementos de los más comunes en una estructura vítrea (Fe, Mg, Al, Ca, Ti, Zn, Na, Li, K, Pb, Si, Ba, Cu, Mn, C y B), además de realizarse análisis cualitativos para cada muestra de 11 elementos más (Zr, As, Sn, Sb, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Ni y V) a través de dos técnicas con alta confiabilidad, por lo cual se llegó a suponer que el porcentaje restante corresponde a humedad y pérdidas por calcinación.

La presencia de compuestos con concentración que pueden provocar toxicidad son: compuestos de Ba (0.5 ppm), óxido de boro (15 ppm), CaO (1 ppm), soluciones de cromo (0.5ppm), sales de hierro (525 ppm), MgO (15 ppm), compuestos de Mn (5ppm), Niquel y compuestos de Niquel (1 ppm), ZnO (5 ppm), compuestos de circonio (5ppm), Cadmio en polvo (0.2 ppm), plomo y sus compuestos inorgánicos (0.2 ppm), cuarzo (250 ppm) y cuarzo amorfo (20 ppm). Es de suma importancia el manejo cuidadoso de ellos ya que causan efectos dañinos para la salud del alfarero, por intoxicación a través de la piel y de usuarios que utilizan estos utensilios. [33]

Por otro lado las NOM-CCA-031-ECOL-1993 y NOM-CCA-032-ECOL/1993 establecen los límites máximos permisibles de contaminantes en aguas residuales de origen urbano o municipal, los cuales pueden ser vertidos en el alcantarillado y es de suma importancia tener presente que en un futuro afectará a este sector, al no controlar los desechos sólidos que son tóxicos. [34]

## CONCLUSIONES

En el presente trabajo se cumplieron los objetivos iniciales:

Al determinar la composición química de los esmaltes analizados, independientemente si eran transparentes o mates, se lograron cuantificar los elementos principales y más comunes en ellos, aunque no fue el 100%.

Al analizar la microestructura y el comportamiento de cada muestra desde antes del tratamiento térmico nos dio pauta para entender que si tenía una gran diversidad de aglomerados la cohesión del esmalte era heterogénea reflejándose en el aspecto final de este. En general la temperatura de 950°C resultó la mejor para la apariencia final del esmalte.

De las técnicas aplicadas, cada una dio información importante, por las limitaciones que presentaron para este tipo de muestras, por ejemplo la técnica multielemental PIXE dio información cualitativa muy importante en la estructura de las muestras analizadas, sin destruir la muestra.

Los coeficientes obtenidos para las muestras cerámicas, resultaron del orden de esmaltes a baja temperatura (de 1.5 a 3 para los óxidos ácidos), según la bibliografía especializada.

Sin embargo aunque se conozcan las características y composición química de los esmaltes, así como la toxicidad que podrían provocar ellos, se necesita conocer si es económicamente rentable (lo cual no se desarrolló en el presente trabajo).

En general de los 9 esmaltes analizados, aparentemente 5 se pueden utilizar libremente y 4 con ciertas reservas ya que al liberar plomo, aunque estén por debajo de

En general de los 9 esmaltes analizados, aparentemente 5 se pueden utilizar libremente y 4 con ciertas reservas ya que al liberar plomo, aunque estén por debajo de las Normas Oficiales (NOM-Q-47-1991), la tendencia en el mundo es no utilizar compuestos que liberen plomo. Se recomienda realizar el análisis del plomo libre con muestras tomadas al azar de la camisa de un horno alfarero, para determinar con gran confiabilidad si es factible utilizar estos esmaltes sin riesgo a sufrir intoxicaciones, por este elemento u otro de los que contiene este tipo de muestras tan complejas.

Aunque en la actualidad hay esmaltes sin plomo, no son económicamente rentables, además de la tendencia de los alfareros a no abandonar los esmaltes tradicionales y sus costumbres. La concientización de este problema por parte de los alfareros, es primordial aunado a la realización de estudios para proponer el tipo de esmaltes de acuerdo a las arcillas empleadas por cada región. Así como la concientización de los daños irreversibles que podría provocar el uso indiscriminado de los combustibles y de los esmaltes tradicionales.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Wolf E. Matthes: "Vidriados Cerámicos, ...", 1ª. ed. Ediciones Omega, España, 1980
- [2] Daniel F. Rubin de la Borbolla: "Arte popular mexicano", Fondo de Cultura Económica, México, 1974
- [3] Gobierno del Estado de México y Centro Cultural MOA, "Estudio para la sustitución de la Greta", México, 1991
- [4] Hernández Avila: "Intoxicación por Plomo en México: Prevención y Control", 1ª. ed. Serie perspectivas en salud pública, DDF, México, 1995
- [5] Diario Oficial, Jueves 5 de Diciembre de 1991, Sector Secretaria de Comercio y Fomento Industrial (SECOFI)
- [6] CONACYT, FONART, UAM Izt., "Programa Estratégico para la sustitución del Plomo y Combustible en la Alfarería Vidriada Tradicional", México, 1994
- [7] Pavia y Vera Rubén: "Estudio sobre el Plomo soluble de la alfarería mexicana" (tesis) F.Q., UNAM. México, 1971.
- [8] Jorge Fernández Chiti: "El Libro del ceramista", 4ª. ed., Ediciones Renglón, Argentina, 1984
- [9] Jorge Fernández Chiti: "Manual de esmaltes cerámicos", Tomo III, Ed. del Taller Condorhuasi, México, 1984
- [10] William G. Maffat, et al; "Estructura", Ed. Limusa-Wiley, México, 1988
- [11] H. Salmang: "Los fundamentos físicos y químicos de la cerámica", Ed. Reverté, España, 1955
- [12] Paul Rado: "Introducción a la Tecnología Cerámica", Ed. Omega, España, 1990
- [13] Paul Rado: "Cerámica fina, tecnología y aplicaciones", Ed. Omega, España
- [14] Avgustinick: "Cerámica", Ed. Reverté, México, 1983
- [15] Bataller: "Vidriados crudos a baja temperatura sin plomo", Ed. Omega, España, 1987
- [16] Rodríguez Fernández: "Comparación de los métodos de análisis PIXE y RBS en medición de espesores de películas a bajas energías", UNAM, 1988

- [17] Aldape Francisca: "Curso regional...." IFUNAM, Física experimental 1993, Emisión de Rayos X Inducida por Protón (PIXE).
- [18] Barrio Rafael: "Formación de imágenes en el microscopio electrónico", 1978
- [19] Cruz-Garriz, et al: "Estructura Atómica: un enfoque químico", Ed. Addison-Wesley, 1ª Edición, México, 1987
- [20] Mata Zamora: "Obtención y caracterización de especies hidrolizadas de aluminio metálico como precursores de alúmina", UNAM 1994.
- [21] Ángel Vindel; "Espectroscopia de emisión por plasma ICP"; Química e Industria, Vol. 31 Núm. 3 Marzo 1985
- [22] Morcillo, "Espectroscopia, estructura y espectros atómicos"; Ed. Alhambra, 1ª Edición, España 1972
- [23] Skoog & West; "Análisis Instrumental"; Ed. Interamericana, 2ª Ed. México 1987
- [24] Soria Juárez, "Determinación espectrográfica cuantitativa de Samario, Europio, Gadolinio y Disprocio en compuestos de Uranio"(tesis, IQ), IPN, 1986.
- [25] G.L. Moore;"Introduction to inductively coupled plasma atomic emission spectrometry"; Vol. 3 ; Elsevier Science Publisher B.V. New York 1989.
- [26] P. Van Espen, H. Nulles, W. Maenhaut, "Microbeam Analysis"; D.E. Newbury; San Francisco Press, San Francisco 1979, p. 265.
- [27] J. Rickards, A. Oliver, J. Miranda y E. P. Zironi, APPL. Surf. Sci. 45 (1990) 155.
- [28] Massachusetts Institute of Technology; "Wavelength Tables"; 1ª ed. Ed. The MIT Press, 1969 England
- [29] Bowmans PWM, "Line Coincidence Tables for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry"; Vol. 1, 2ª ed., Ed. Pergamon Press Grain Britain, 1984.
- [30] Castellanos Maria Asunción, "Difracción de rayos X: método de polvos"; Química Inorgánica VI, Cuaderno de Posgrado 29
- [31] Carreño León Ma. del Carmen, "Estudio por difracción de Rayos X ...", Instituto Tecnológico de Toluca, 1996 (Tesis, IQ)
- [32] Levin, E.M. et al; "Phase Diagrams for Ceramists"; American Society , Columbus Ohio, Vol. I, 1964

[33] Driesbach; "Manual de envenenamientos, prevención ...", 4ª ed, Ed El Manual Moderno, 1981

[34] Diario Oficial, Lunes 5 de Septiembre de 1993, Sector Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales