



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA “LUIS RIVERA TERRAZAS”

**Caracterización y evaluación de los colorantes aplicados
durante el proceso de vitrificación de la cerámica
Talavera Poblana**

Tesis presentada por

Lisbeth Jhosely Yauri Condori

Para obtener el grado de

**MAESTRÍA EN CIENCIAS
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES)**

Dirigida por

**Director: Dr. Cesar Márquez Beltrán
Co-director: Dr. Jorge Raúl Cerna Cortez**

Puebla, México
Agosto 2023

2023 – Lisbeth Jhosely Yauri Condori

Derechos Reservados

Agradecimientos

Quiero expresar mi gratitud al Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas” por brindarme la oportunidad de ampliar mis conocimientos y por la formación que me han dado.

Al Dr. Cesar Márquez Beltrán y Dr. Jorge Raúl Cerna Cortés por darme la oportunidad de ser parte de su equipo de investigación y culminación de este trabajo.

M.C.S Gabriela Esquina Arenas por su orientación y consejos durante este trabajo.

Al Dr. Gerardo Enrique Córdova Pérez por sus sugerencias y consejos recibidos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por otorgar la beca durante mis estudios de maestría.

Dedicado a mi familia y seres queridos. Los amo.

Caracterización y evaluación de los colorantes aplicados durante el proceso de vitrificación de la cerámica Talavera Poblana

Resumen

La Talavera Poblana es un tipo de cerámica de alta calidad que se produce en la ciudad de Puebla y sus alrededores, caracterizada por su belleza estética, colorido y su tradición histórica. En su elaboración se utiliza una paleta de colores que son: azul fuerte, azul claro, amarillo, verde, negro, café y naranja. Siendo el azul fuerte uno de los colorantes más icónicos de la Talavera Poblana. En este trabajo, se evaluaron los colorantes antes mencionados durante el proceso de vitrificación de la cerámica Talavera Poblana, abordando aspectos como su composición química, estructura cristalina y morfología interna mediante técnicas avanzadas como la espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS), la difracción de rayos X (XRD) y la tomografía computarizada de rayos X (XCT).

La textura superficial del esmalte y los diferentes colorantes sometidos a un tratamiento térmico a 1050 °C, muestra que los colorantes: azul fuerte, amarillo, negro y café, tienen superficies lisas y más brillantes, esto se debe a altas concentraciones de fundentes alcalinos. En contraste, los colorantes naranja, verde y azul claro muestran superficies opacas y menos brillantes, esto se debe a altas concentraciones de fundentes alcalino-térreos. En la composición química elemental del esmalte y los colorantes, antes y después del tratamiento térmico, se encontró la presencia de metales alcalinos, alcalinotérreos, de transición, metaloides y otros metales. La composición química del esmalte y los colorantes en su fase vitrificada sufren cambios en contraste con aquellos sin tratamiento térmico. Los difractogramas de rayos X del esmalte y de los colorantes sin tratamiento térmico mostraron diferentes fases cristalinas. Se encontró que la fase cristalina mayoritaria es la fase ortorrómbica correspondiente al $SnPb_2O_4$ y también se observan otras fases minoritarias. Por otro lado, la coloración del jahuete previamente esmaltado se consigue mediante la incorporación de compuestos tales como: SnO_2 (blanco opaco), $SnPb_2O_4 - Fe_2O_3$ (naranja), $SnPb_2O_4 - Pb_2Sb_2O_7$ (amarillo), CoO (azul fuerte y azul claro), Fe_2O_3 (negro y café) y Cu_2O (verde). Estos compuestos se distribuyen en la masa fundida de forma heterogénea durante el tratamiento térmico. Los difractogramas de rayos X después del tratamiento térmico muestran un fondo amorfo relacionado con la fase amorfa del SiO_2 . En estos difractogramas se observaron diferentes fases cristalinas, donde la fase mayoritaria es el SnO_2 de fase tetragonal, excepto en el colorante amarillo que es la fase cúbica correspondiente al $Pb_2Sb_2O_7$, siendo ésta la fase mayoritaria. Adicionalmente, los compuestos anortita ($CaAl_2Si_2O_8$), $Pb_2Sb_2O_7$, cuarzo bajo (SiO_2), hematita (Fe_2O_3), cuprita (Cu_2O) y calcita ($CaCO_3$) son estables durante el tratamiento térmico y no cambian de fase cristalina. Finalmente, se ha caracterizado la morfología interna de las muestras en su fase vitrificada. Se observó que el volumen máximo del poro detectado en el esmalte es más grande en comparación con los colorantes aplicados. Esto es debido a la composición química elemental de los colorantes, los cuales ayudan a reducir el volumen de los poros. Por lo tanto, se obtienen mejores propiedades mecánicas en el producto final de la Talavera.

Characterization and evaluation of the colorants applied during the vitrification process of Talavera Poblana ceramics

Abstract

Talavera Poblana is a type of high-quality ceramic that is produced in the city of Puebla and its surroundings, characterized by its aesthetic beauty, color and historical tradition. In its preparation, a color palette is used that are: strong blue, light blue, yellow, green, black, brown and orange. Strong blue being one of the most iconic colors of Talavera Poblana. In this work, the aforementioned colorants were evaluated during the vitrification process of Talavera Poblana ceramics, addressing aspects such as their chemical composition, crystalline structure and internal morphology using advanced techniques such as Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), X-Ray Diffraction (XRD) and X-ray Computed Tomography (XCT).

The surface texture of the enamel and the different colorants subjected to heat treatment at 1050 °C, shows that the colorants: strong blue, yellow, black and brown, have smooth and brighter surfaces, this is due to high concentrations of alkaline fluxes. In contrast, orange, green and light blue colorants show opaque and less shiny surfaces, this is due to high concentrations of alkaline-earth fluxes. In the elemental chemical composition of the enamel and colorants, before and after heat treatment, the presence of alkali metals, alkaline earth metals, transition metals, metalloids and other metals was found. The chemical composition of the enamel and the colorants in their vitrified phase undergo changes in contrast to those without heat treatment. The X-ray diffractograms of the enamel and the colorants without heat treatment showed different crystalline phases. It was found that the majority crystalline phase is the orthorhombic phase corresponding to $SnPb_2O_4$ and other minority phases are also observed. On the other hand, the coloring of the previously glazed jahuete is achieved by incorporating compounds such as: SnO_2 (opaque white), $SnPb_2O_4 - Fe_2O_3$ (orange), $SnPb_2O_4 - Pb_2Sb_2O_7$ (yellow), CoO (strong blue and light blue), Fe_2O_3 (black and brown) and Cu_2O (green). These compounds are distributed in the melt heterogeneously during heat treatment. The X-ray diffractograms after thermal treatment show an amorphous background related to the amorphous phase of SiO_2 . In these diffractograms, different crystalline phases were observed, where the majority phase is the tetragonal phase SnO_2 , except in the yellow colorant which is the cubic phase corresponding to $Pb_2Sb_2O_7$, this being the majority phase. Additionally, the compounds anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$), $Pb_2Sb_2O_7$, low quartz (SiO_2), hematite (Fe_2O_3), cuprite (Cu_2O) and calcite ($CaCO_3$) are stable during heat treatment and do not change crystalline phase. Finally, the internal morphology of the samples in their vitrified phase has been characterized. It was observed that the maximum pore volume detected in the enamel is larger compared to the applied colorants. This is due to the elemental chemical composition of the colorants, which help reduce the volume of the pores. Therefore, better mechanical properties are obtained in the final Talavera product.

Índice general

I.	Introducción.....	1
1.1	Justificación	3
1.2	Objetivos.....	3
1.2.1	Objetivo general	3
1.2.2	Objetivos específicos.....	3
II.	Generalidades	5
2.1	Historia de la Cerámica.....	5
2.2	Materiales cerámicos	5
2.2.1	Estructuras cristalinas de cerámicas.....	6
2.3	Materia prima “arcilla”	8
2.4	Esmalte.....	9
2.5	Coloración en los cerámicos	10
2.6	Colorantes cerámicos.....	11
2.6.1	Colorante amarillo.....	13
2.6.2	Colorante negro	14
2.6.3	Colorante azul.....	15
2.6.4	Colorante verde.....	16
2.6.5	Colorante café o marrón	16
2.6.6	Colorante naranja.....	17
III.	Técnicas de caracterización	19
3.1	Microscopía Electrónica de Barrido	19
3.1.1	Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva.....	19
3.2	Difracción de rayos X	20
3.3	Tomografía computarizada de rayos X.....	21
IV.	Desarrollo experimental	23
4.1	Proceso de elaboración de la cerámica del taller Casa de Talavera Celia.	23
4.2	Composición artesanal de los colorantes del taller Casa de Talavera Celia. ...	24
4.3	Preparación de las muestras	24
V.	Resultados y discusiones	28
5.1	Análisis cualitativo de los colorantes vitrificados.....	28
5.2	Análisis elemental del esmalte y los colorantes por espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)	29
5.3	Análisis por difracción de rayos X.....	30
5.3.1	Esmalte	30
5.3.2	Colorante naranja.....	32
5.3.3	Colorante amarillo	34

5.3.4	Colorante azul fuerte	35
5.3.5	Colorante azul claro.....	36
5.3.6	Colorante negro	38
5.3.7	Colorante café.....	39
5.3.8	Colorante verde.....	40
5.4	Análisis por tomografía computarizada de rayos X.....	42
5.4.1	Análisis de porosidad	43
VI.	Conclusiones.....	47
	Bibliografía.....	48

Índice de Figuras

Figura 2.1 Urnas funerarias de barro cocido [7].....	5
Figura 2.2 Esquema de la clasificación de los materiales cerámicos.	6
Figura 2.3 Razones de radios iónicos y números de coordinación en sólidos iónicos [9].	7
Figura 2.4 Un tetraedro silicio-oxígeno: a) modelo de esferas duras, b) modelo de alambres y c) representación esquemática habitual [10].	8
Figura 2.5 Escultura “China Poblana” de la Casa de Talavera Celia.	10
Figura 2.6 Estructura de Zircón dopado con <i>Pr</i> donde los iones Pr^{4+} (flechas amarillas) sustituyen algunas posiciones de Zr^{4+} (áreas azules) [18].	13
Figura 2.7 Estructura de espinela de $Fe_{1.95}Mn_{0.05}NiO_4$, donde <i>Fe</i> se representa en azul oscuro, <i>Ni</i> en azul claro, <i>Mn</i> en rojo y oxígeno en gris [18].	14
Figura 2.8 Estructura de espinela de $CoAl_2O_4$, donde las posiciones tetraédricas están coloreadas en azul oscuro, las posiciones octaédricas están coloreadas en azul claro y las posiciones de oxígeno están coloreadas en rojo [18].	15
Figura 2.9 Estructura de espinela de Cr_2CoO_4 donde <i>Cr</i> se representa en azul oscuro, <i>Co</i> en verde y oxígeno en rojo [16].	16
Figura 2.10 Estructura de perovskita $CaZrO_3$ donde <i>Ca</i> se representa en celeste, <i>Zr</i> en verde y oxígeno en rojo [16].	17
Figura 2.11 Estructura de karroita $MgTi_2O_5$, donde <i>Mg</i> se representa en naranja, <i>Ti</i> en celeste y oxígeno en rojo [16].	18
Figura 4.1 Proceso de elaboración de la cerámica Talavera Poblana: 1) arcilla negra, 2) pasta de barro, 3) moldeado, 4) jahuete, 5) esmalte por inmersión, 6) decoración y 7) cerámica vitrificada.	23
Figura 4.2 Esquema de la composición artesanal de los diferentes colorantes del taller Casa de Talavera Celia.	24
Figura 4.3 (a) Jahuete esmaltado, (b) muestra de los colorantes, (c) colorantes aplicados al jahuete esmaltado (LT 1 y LT 2) y (d) esmalte y colorantes (polvo fino).....	25
Figura 4.4 (a) Colorantes vitrificados (LTC 1, LTC 2 y LTC 3) luego de ser sometidos a $T = 1050\text{ }^\circ\text{C}$ y (b) hojuelas de colorantes vitrificados.0.....	26
Figura 4.5 (a) Hojuela de colorante pulverizado y (b) colorantes en polvo fino.....	26
Figura 5.1 Jahuete esmaltado con diferentes colorantes después ser sometido a un tratamiento térmico de $T = 1050\text{ }^\circ\text{C}$	29
Figura 5.2 Patrón de difracción del esmalte en (a) sin tratamiento térmico y (b) con tratamiento térmico a $T = 1050\text{ }^\circ\text{C}$	32
Figura 5.3 Patrón de difracción del colorante naranja en (a) sin tratamiento térmico y (b) con tratamiento térmico a $T = 1050\text{ }^\circ\text{C}$	33
Figura 5.4 Patrón de difracción del colorante amarillo en (a) sin tratamiento térmico y (b) con tratamiento térmico a $T = 1050\text{ }^\circ\text{C}$	35
Figura 5.5 Patrón de difracción del colorante azul fuerte en (a) sin tratamiento térmico y (b) con tratamiento térmico a $T = 1050\text{ }^\circ\text{C}$	36

Figura 5.6 Patrón de difracción del colorante azul claro en (a) sin tratamiento térmico y (b) con tratamiento térmico a $T = 1050$ °C.	37
Figura 5.7 Patrón de difracción del colorante negro en (a) sin tratamiento térmico y (b) con tratamiento térmico a $T = 1050$ °C.	39
Figura 5.8 Patrón de difracción del colorante café en (a) sin tratamiento térmico y (b) con tratamiento térmico a $T = 1050$ °C.	40
Figura 5.9 Patrón de difracción del colorante verde en (a) sin tratamiento térmico y (b) con tratamiento térmico a $T = 1050$ °C.	41
Figura 5.10 Tomogramas de rayos X: a) esmalte, b) naranja, c) amarillo, d) azul fuerte, e) negro, f) café, g) verde y h) azul claro.	43
Figura 5.11 Análisis de porosidad: a) esmalte, b) naranja, c) amarillo, d) verde, e) negro f) café, g) azul fuerte inferior, h) azul fuerte superior y i) azul claro.	46

Índice de Tablas

Tabla 2.1 Clasificación estructural de los pigmentos de la DCMA [13].	12
Tabla 4.1 Masa del esmalte y los colorantes.	25
Tabla 4.2 Masa del esmalte y los colorantes vitrificados.	27
Tabla 5.1 Composición química de los colorantes sin tratamiento térmico (% en peso).	29
Tabla 5.2 Composición química de los colorantes vitrificados con tratamiento térmico (% en peso).	30
Tabla 5.3 Características del análisis de porosidad	46

I. Introducción

Tradicionalmente se define a la cerámica como el arte de fabricar objetos de arcilla cocida que son generalmente objetos hechos a mano, lo que ha permitido al ser humano crear innumerables objetos, de diversas formas y tamaños que hoy en la actualidad nos siguen maravillando. Se pueden encontrar en iglesias, palacios, esculturas y en la cocina. El conocimiento sobre el proceso de elaboración de cerámicos a partir de arcillas se ha transmitido a lo largo de los siglos, lo que ha permitido que el *savoir-faire* de estos cerámicos haya atravesado los continentes y por consiguiente penetrado en diversas culturas. La diferencia de la composición química, entre los cerámicos de diferentes continentes, está dada por el tipo de materia prima (tipo de arcilla) utilizada y por las técnicas de cocción [1].

Los primeros cerámicos vitrificados fueron realizados en China y este conocimiento se esparció de Asia hasta Medio Oriente y Europa. Entre los cerámicos vitrificados más destacados en el continente americano, podemos encontrar la llamada Talavera Poblana por ser uno de los cerámicos más importantes del comercio inter-colonial después de la colonización española en México. Durante el siglo XVIII, Puebla fue el centro difusor más importante de la cerámica vitrificada en Iberoamérica y Europa y ha cobrado gran popularidad debido al tipo de alfarería, es decir por su diseño, calidad y colorido. A partir de ese momento, el hombre ha desarrollado nuevos métodos en la elaboración de la vitrificación de los cerámicos a partir de arcillas. Además, una importante contribución al entendimiento de estos materiales cerámicos se debe a los estudios teóricos de simulación estructural y otros, que se han desarrollado para complementar las teorías experimentales [1, 2].

En el caso de cerámicos de Talavera Poblana, existen ya parámetros preestablecidos para su elaboración con características específicas con las que debe contar dicho producto, que fueron establecidos por la Norma Oficial Mexicana NOM-132-SCFI-1998 (Denominación de Origen). Dicha Norma 132 establece que debe cumplir los siguientes requerimientos: a) la materia prima únicamente debe provenir de la “zona Talavera” Puebla, Atlixco, Tecali y Cholula; b) los talleres de la cerámica Talavera tienen que cumplir con la Norma NOM-132-SCFI-1998, la cual es certificada por el consejo regulador de la Talavera establecida en la ley federal sobre metrología y normalización, en donde el artículo 51-A establece que las normas oficiales de la Talavera producida por los talleres deben ser revisadas cada 5 años; c) la cerámica Talavera tiene que ser elaborada artesanalmente, con métodos tradicionales de doble cocción y totalmente a mano; d) debe cumplir con los límites máximos permitidos de plomo que se encuentran entre $2.5 - 10 \mu M$; f) cada taller debe elaborar sus propios colorantes artesanalmente. Sin embargo, existen comercios que venden productos cerámicos que no están certificados. El control de autenticidad y calidad han sido un problema durante mucho tiempo en Puebla. Otro problema es el control de los límites máximos permitidos de plomo en las piezas de cerámicas. Actualmente existen alrededor de 23 talleres en Puebla que

preservan el proceso de certificación de la Talavera Poblana de Nominación de Origen y de los cuales los más importantes son: Casa de Talavera Celia, Talavera Santa Catarina, Talavera de la Nueva España, Uriarte Talavera, Talavera de las Américas, Talavera de la Luz, Talavera Virgilio y Talavera de la Reyna [2]. La UNESCO (Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura) nombró a la Talavera Patrimonio Cultural Inmaterial de la Humanidad. Tradición que ha estado viva durante más de cuatro siglos [3].

Por otro lado, los colorantes empleados en la alfarería de Talavera Poblana han sido comercializados a lo largo de la historia, ya sea por razones estéticas o culturales. La existencia de colorantes inorgánicos naturales se conoce desde tiempos prehistóricos, siendo los primeros colorantes, el carbón vegetal proveniente de la quema de madera, la sangre de animales y el azul del añil (hierba) que los hombres utilizaban para pintar las paredes de las cuevas o para pintar sus propios cuerpos. Actualmente, los colorantes son ampliamente utilizados en la arquitectura, plásticos, pintura y cerámicos debido a su estabilidad térmica y química. La cantidad de colorantes utilizados a nivel mundial en la industria de los materiales cerámicos es mucho mayor que, en todos los demás sectores industriales, y en la actualidad representa más del 80 % de la demanda mundial de los colorantes cerámicos. Los artesanos de cerámica comenzaron a producir sus propios colorantes a base de óxidos de solo ocho metales tales como: cromo (*Cr*), cobalto (*Co*), cobre (*Cu*), hierro (*Fe*), manganeso (*Mn*), níquel (*Ni*), titanio (*Ti*) y vanadio (*V*). Más adelante, se descubrió que el selenio y el cobre se utilizan para obtener diferentes tonos de color rojo, el manganeso para producir el púrpura, el níquel para el azul violeta, la plata para el amarillo y el cromo para el color verde o negro. Los compuestos de cobre y hierro siguieron siendo la base de los colorantes cerámicos hasta el año 1200 d.C. Alrededor de este tiempo los artesanos chinos introdujeron el óxido de cobre (I) rojo, Cu_2O , y más tarde, el metaantimoniato de plomo (II) amarillo, $Pb_3(SbO_4)_2$, metasilicato de cobalto (II) azul, Co_2SiO_4 , metasilicato de manganeso (II), Mn_2SiO_4 , que produce un color marrón púrpura y el óxido de estaño (IV), SnO_2 , como colorante blanco [4].

El estudio de materiales cerámicos en los últimos años ha tenido una trascendencia fundamental en la investigación científica y en aplicaciones tecnológicas, varios estudios han demostrado que los efectos de la temperatura en cerámicos no cambian en general sus propiedades de estructura cristalina y composición química. El proceso de cocción para la producción de cerámica Talavera Poblana depende de las materias primas utilizadas. De esta forma se pueden obtener materiales cerámicos con diferentes propiedades físicas y químicas. Durante el tratamiento térmico para la obtención de los cerámicos, estos sufren transformaciones estructurales y cristalinas que van desde la deshidratación de la arcilla, pasando por diferentes cambios intermedios tales como: descomposición, transformación y la formación de fases cristalinas en el proceso de la vitrificación de la cerámica de Talavera Poblana. Es importante mencionar, que cuando una arcilla pasa por un proceso térmico se le conoce como jahuete, después a este material se le aplica un esmalte compuesto de plomo y estaño junto con los colorantes respectivos, una vez obtenido ese material (se seca naturalmente por algunas semanas) se realiza un

segundo tratamiento térmico hasta obtener el cerámico vitrificado llamado Talavera Poblana.

Los jahuets son porosos y dicha porosidad puede ser reducida cuando son sometidos al tratamiento térmico. En la literatura [4] indica que la porosidad de un objeto es inversamente proporcional al grado de vitrificación y ningún material cerámico se vitrifica a 100 %. Por lo tanto, la porosidad residual puede afectar sus propiedades mecánicas (elástica y resistencia) [5]. Los cerámicos vitrifican a distintas temperaturas según la composición química de la arcilla, del esmalte y del tipo de colorante empleado. Por otro lado, durante el proceso de una vitrificación el tamaño de los poros es reducido, ya que las componentes en su conjunto se funden, como consecuencia de esto se produce una contracción en el volumen del poro, y la fase vítrea tiene una continuidad dentro del material. Sin embargo, la fase vítrea puede aún tener una cierta porción de poros, burbujas y varias partículas de cuarzo disociadas sin fundir [6].

1.1 Justificación

En la literatura no se ha encontrado trabajos de investigación concernientes al efecto de los diferentes tipos de colorantes sobre las propiedades físico-químicas de los cerámicos de la Talavera Poblana. En este trabajo de tesis se evaluarán diferentes tipos de colorantes aplicados sobre el jahuete, sin y con tratamiento térmico, caracterizando su composición química, su estructura cristalina y su morfología interna.

En este proyecto se utiliza la cerámica Talavera Poblana elaborada artesanalmente del taller certificado Casa de Talavera Celia con el objeto de contribuir en el estudio de las propiedades físico-químicas de la Talavera Poblana que es un Patrimonio Cultural Inmaterial de la Humanidad declarada por la UNESCO. Los conocimientos adquiridos en este trabajo ayudarán a los artesanos, a que tengan un mejor conocimiento y puedan mejorar la fabricación de la cerámica Talavera Poblana. También, a que los diferentes talleres puedan ser respaldados para obtener la certificación necesaria que establece la Norma de Denominación de Origen.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Evaluar el efecto de diferentes colorantes sobre la composición química, morfológica y estructura cristalina de la cerámica Talavera Poblana durante el proceso de vitrificación.

1.2.2 Objetivos específicos

- Determinar la composición química de la cerámica Talavera en diferentes etapas de su formación: a) jahuete esmaltado sin y con colorante, b) fase vitrificada mediante la técnica de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS).

- Determinar las estructuras cristalinas de los colorantes por medio de la técnica de difracción de rayos X (XRD).
- Determinar la morfología interna de los colorantes vitrificados (porosidad) mediante la tomografía computarizada de rayos X (XCT).

II. Generalidades

2.1 Historia de la Cerámica

La alfarería sin cocción de barro (arcilla) ya se conocía en el año 7000 A.C. Por otro lado, la cocción de la arcilla parece datar del año 4500 A.C. (**Figura 2.1**), lo que dio lugar al nacimiento de la cerámica. El término “cerámica” proviene de la palabra griega “Keramikos” que significa “hecho de arcilla”. Durante el siglo IX al XII, en China se obtuvieron materiales cerámicos de gran dureza al mezclar las arcillas con sustancias orgánicas (minerales), este proceso permitió fabricar la porcelana de muy pequeños grosores lo que asombró a los europeos. Durante la edad media europea, los avances de nuevas técnicas de elaboración de cerámicos llegaron del mundo árabe. Más adelante, el auge de la cerámica moderna comenzó en Italia y luego se expandió al resto de Europa [1, 7].

En las investigaciones documentadas por Enrique Cervantes mencionan que la producción de la cerámica comenzó en Puebla en el siglo XVI. En el siglo XVII se destacó por su alfarería, es decir por su diseño, calidad y colorido. Durante el siglo XVIII, Puebla fue el centro difusor más importante de la cerámica vitrificada en Iberoamérica y Europa. Algunos de sus artesanos exportaron las técnicas de su fabricación a otras regiones, sin embargo, no lograron concretizar el desarrollo de la Talavera Poblana, aunque gracias al conocimiento adquirido en otros países, la alfarería de cerámicos en Iberoamérica fue creciendo. A finales del siglo XIX, debido a importantes innovaciones en los procesos productivos, se inició la gran revolución industrial de los materiales cerámicos. Actualmente, estamos en una época de auge de los materiales cerámicos tradicionales y los materiales cerámicos avanzados, que son útiles para la investigación y contribuyen a su uso en diversas aplicaciones [7, 8].



Figura 2.1 Urnas funerarias de barro cocido [7].

2.2 Materiales cerámicos

Los materiales cerámicos están formados por elementos metálicos y no metálicos enlazados entre sí principalmente por enlaces iónicos y/o enlaces covalentes. Su

composición química elemental varía considerablemente, desde compuestos simples hasta mezclas de fases complejas. En general, los materiales cerámicos tienen temperaturas de fusión relativamente altas y tienen además una gran estabilidad química cuando son sometidos a ambientes hostiles. Poseen estructuras amorfas, monocristalinas, policristalinas o mezclas de algunas de estas. Entre sus principales propiedades se encuentran: dureza, resistencia a altas temperaturas, resistencia al desgaste y baja conductividad térmica [5].

En la **Figura 2.2** se muestra el esquema de la clasificación de los materiales cerámicos. Las cerámicas tradicionales están compuestas principalmente por arcilla, feldespato y sílice. Ejemplos de cerámicos tradicionales son: los vidrios, porcelana fina, ladrillos y cerámicas refractarias. Por otro lado, los materiales cerámicos avanzados son aquellos compuestos por sustancias puras o casi puras entre los que se destaca el óxido de aluminio (Al_2O_3), carburo de silicio (SiC), circonia (ZrO_2) y nitruro de silicio (Si_3N_4). Por ejemplo, el óxido de aluminio se utiliza para la fabricación de circuitos electrónicos integrados [9].

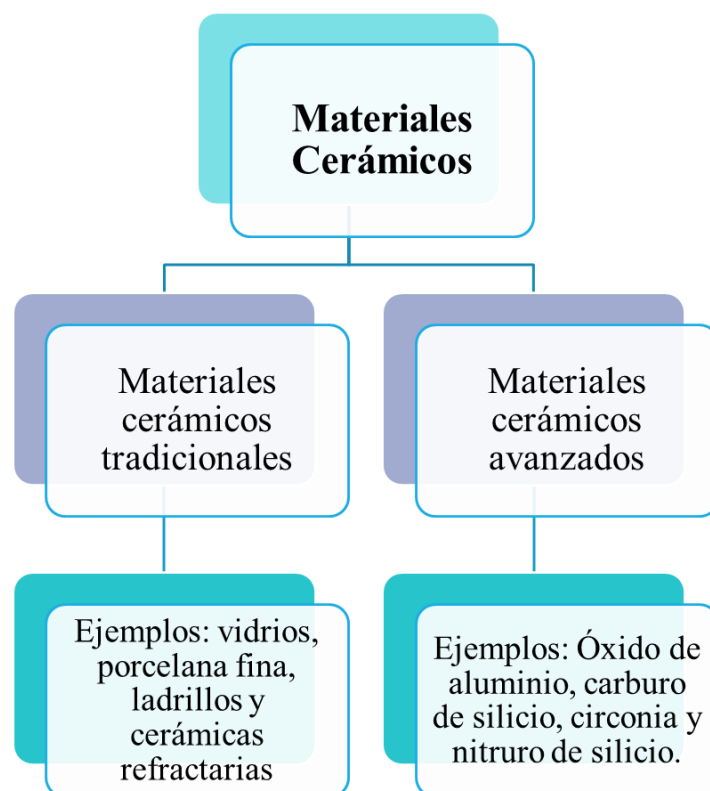


Figura 2.2 Esquema de la clasificación de los materiales cerámicos.

2.2.1 Estructuras cristalinas de cerámicas.

Hay dos características de los sólidos iónicos que componen los materiales cerámicos que determinan la estructura cristalina:

1. El tamaño relativo de los iones en el sólido iónico.
2. El valor de la carga eléctrica de los iones componentes.

La primera característica depende del tamaño de los radios iónicos de los cationes y aniones, r_c y r_a , respectivamente. Los radios de los cationes son generalmente menores que los radios de los aniones con los que se enlazan, en consecuencia, el cociente r_c/r_a es menor que uno. La segunda característica es la conservación de carga: el número total de cargas positivas de los cationes es igual al número total de cargas negativas de los aniones [5, 9].

El número de coordinación (NC) es el número de aniones que rodea a un catión central en un sólido iónico, que está relacionado con el cociente entre los radios del catión y del anión, r_c/r_a . Cuando los aniones se tocan entre sí y hacen contacto con el catión central, la razón de radios se denomina razón de radios crítica (mínima). Las razones de radios para sólidos iónicos se muestra en la **Figura 2.3** junto con ilustraciones que muestran las coordinaciones correspondientes. Los números de coordinación más comunes de los materiales cerámicos son 4, 6 y 8 [5, 9].




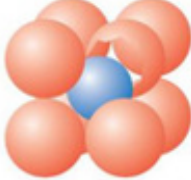
Disposición de iones alrededor del ion central	NC	Intervalo de razones de radio de catión respecto a radio de anión	
Esquinas del triángulo	3	≥ 0.155	
Esquinas del tetraedro	4	≥ 0.225	
Esquinas del octaedro	6	≥ 0.414	
Esquinas del cubo	8	≥ 0.732	

Figura 2.3 Razones de radios iónicos y números de coordinación en sólidos iónicos [9].

2.3 Materia prima “arcilla”

Como anteriormente se discutió la base para la formación de cerámicos es la arcilla, es un producto natural de disgregación, parcial o total, de las rocas ígneas por acción de corrientes fluviales y procesos de cambios atmosféricos (temperatura y presión) durante largos períodos de tiempo (millones de años). Por esta razón, las arcillas son una mezcla de diversas especies naturales y minerales, y dependerá de la composición química de la roca que comienza a disgregarse. Por lo tanto, el estudio de los yacimientos es complejo porque presentan una elevada heterogeneidad [1].

Las arcillas en general se componen principalmente de silicatos de aluminio hidratados ($Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$), con pequeñas cantidades de otros óxidos, tales como: TiO_2 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO y MgO . Su unidad estructural básica es el tetraedro, número de coordinación 4 y $r_c/r_a \sim 0.28$, cuya molécula se compone por un átomo central de silicio y cuatro átomos oxígeno (SiO_4^{4-}), (**Figura 2.4**). El enlace $Si - O$ tiene aproximadamente un carácter del 50 % iónico y 50 % covalente [10].

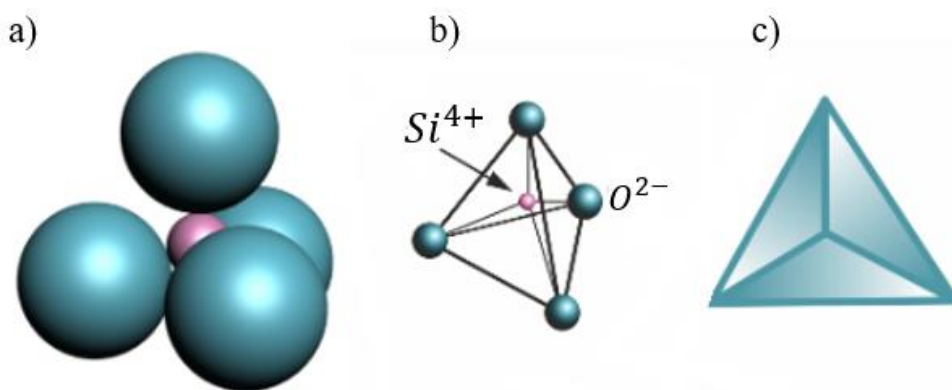


Figura 2.4 Un tetraedro silicio-oxígeno: a) modelo de esferas duras, b) modelo de alambres y c) representación esquemática habitual [10].

Lusambili et al [11], estudiaron la composición química de las cerámicas a base de arcillas (Kakamega-Kenia); mediante la técnica de difracción de rayos X se observaron las siguientes fases cristalinas: dickita, albita, microclina y cuarzo. Además, por medio de la técnica de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (XEDS, *por sus siglas en inglés*) determinaron que estaban compuestos por diferentes óxidos, tales como, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO y MgO .

Actualmente, en la BUAP se cuenta con un único trabajo de tesis de maestría concerniente al estudio de la caracterización de arcillas obtenidas en la zona de Talavera (Cholula, Atlixco, Tecali y Puebla), y son: arcilla marrón, arcilla blanca y arcilla negra utilizadas en la elaboración de la cerámica Talavera Poblana. Dicho trabajo fue realizado por la M.D.S Gabriela Esquina de la Facultad de Ciencias Químicas. Usando técnicas de difracción de rayos X y fluorescencia de rayos X observaron la presencia de diferentes fases cristalinas de las arcillas *en diferentes etapas del tratamiento térmico*: calcita,

bentonita, cuarzo, andesina, pargasita, cordierita y fengita. Se encontró que, cuando la arcilla se encuentra a una temperatura de 1030 – 1050 °C (formación del jahuete) cambia sus fases policristalinas: de calcita a bentonita y de andesina a anortita. Además, se observó por tomografía computarizada de rayos X que la porosidad y la cantidad de inclusiones del jahuete se redujo cerca de una tercera parte respecto a la pasta de barro (arcilla humedecida). Finalmente, los resultados mostraron que el volumen y la densidad se reduce conforme aumenta la temperatura, un proceso esperado por la reducción de agua y sinterización de la arcilla [12].

2.4 Esmalte

El esmalte cerámico es una capa de “pintura” fina (normalmente de 0.15 – 0.5 mm de espesor) que puede adsorberse sobre la superficie del jahuete y es utilizado con el propósito de que cuando este sea calentado a temperaturas alrededor de 1000 °C tenga una vitrificación con un acabado brillante opacificado (impiden el paso de la luz y la dispersa, alta capacidad de dispersión de luz). Los esmaltes contienen plomo con estaño lo que le da el color característico blanco-mate, que son utilizados desde del siglo XVII. Un esmalte forma un vidrio de silicatos (al pasar por un tratamiento térmico), la principal diferencia entre el esmalte y el vidrio industrial es que durante el tratamiento térmico el esmalte fluye entre los poros del jahuete (actuando como soporte), produciendo así un cerámico vitrificado, mientras que cuando se forma el vidrio industrial, este no se une a ningún soporte [13].

La cerámica de Talavera Poblana se recubre por esmaltes producidos artesanalmente (**Figura 2.5**). Entre los principales componentes químicos de estos esmaltes están el plomo, el estaño y la sílice. Los esmaltes que contienen plomo desarrollan superficies más lisas, tienen un amplio rango de procesamiento, bajo punto de fusión y baja viscosidad. No obstante, el plomo es un metal que, si se ingiere o se tiene contacto directo con él, puede provocar daños a la salud (toxicidad). En la actualidad, el estaño sigue siendo utilizado por artesanos porque da el color característico blanco-mate que otros opacificadores (TiO_2 y ZrO_2). El TiO_2 por ejemplo, suele presentar una tonalidad amarillenta en los esmaltes ricos en alúmina cuando se utiliza como opacificante y, frecuentemente, sirve como elemento capaz de cambiar el color de ciertos óxidos colorantes. Cuando se añade el colorante sobre el esmalte, la intensidad del color puede cambiar debido a la interacción del colorante con la matriz del esmalte [13]. En la siguiente sección se describirá los diferentes colorantes utilizados en la Talavera Poblana.



Figura 2.5 Escultura “China Poblana” de la Casa de Talavera Celia.

2.5 Coloración en los cerámicos

La ciencia que estudia al color se llama la colorimetría. La radiación que reflejan los objetos con longitud de onda que se encuentran en el rango visible del espectro electromagnético, se encuentra alrededor de los 400 nm (luz violeta) y 700 nm (luz roja), cada color no se compone de una única longitud de onda, sino de un rango de longitudes de onda. Mas allá de estas longitudes de onda, los colores no son visibles para el ojo humano [14]. Cuando un objeto es iluminado se producen diferentes fenómenos ópticos: parte de la intensidad del haz incidente se refleja, otra parte se absorbe y el resto se transmite a través del objeto (si es transparente) o se dispersa. Estos fenómenos ópticos dependen de las propiedades del material, la longitud de onda de la radiación incidente y su ángulo de incidencia.

El color en los cerámicos se consigue mediante la incorporación de metales de transición ($V, Ni, Mn, Fe, Co, Cu, etc.$). Estos metales actúan como colorantes cuando se distribuyen en la masa fundida durante el proceso de cocción [15]. Sin embargo, la coloración es influida también por la composición química del esmalte-colorante, la temperatura y la atmósfera del horno.

La coloración en un cerámico se produce por:

Pigmentos idiocromáticos, contienen a los iones cromóforos (metales de transición) como principales constituyentes de la estructura cristalina. En ellos ocurren transiciones electrónicas asociadas a los iones cromóforos. Por ejemplo, la espinela de aluminato de cobalto $CoAl_2O_4$.

Pigmentos alocromáticos, donde el cromóforo está presente como dopante de la estructura cristalina del huésped. Es decir, el cromóforo se incorpora en la estructura, sustituyendo alguno de los cationes formadores de la red cristalina o como impureza. Por ejemplo, Praseodimio en zircón $(Zr, Pr)SiO_4$.

Pigmentos encapsulados, el agente cromóforo está encapsulado por una capa protectora porque es susceptible al calor o es atacado químicamente por la masa fundida presente en esmaltes. Por ejemplo, sulfuro de cadmio en zircón, $ZrSiO_4[CdS]$.

Pigmentos mordientes, donde el cromóforo se presenta como pequeñas inclusiones en la estructura cristalina del huésped. Por ejemplo, pentóxido de vanadio en baddeleyita, $ZrO_2[V_2O_5]$, como se indican en las referencias [16].

2.6 Colorantes cerámicos.

Los colorantes han sido de gran importancia a lo largo de la historia, ya que uno de sus objetivos es impartir color a la cerámica y aportar un valor agregado a la estética de los productos cerámicos. Durante el siglo XX, se hicieron muchos esfuerzos para desarrollar nuevas estructuras de colorantes. Los pigmentos y tintes son las principales formas de colorantes, la principal diferencia entre ellos es que los tintes son solubles y los pigmentos son insolubles. Los tintes son sustancias orgánicas que se disuelven durante el tratamiento térmico y se incorporan a la matriz cerámica. Por otro lado, los pigmentos son partículas inorgánicas, esencialmente no se ven afectados física y químicamente por la matriz en la que se incorporan (incluida la masa fundida presente en el jahuete esmaltado durante la cocción) [16].

Los colorantes inorgánicos tradicionales se basan en compuestos de metales de transición. Entre los materiales utilizados como colorantes para cerámica predominan los óxidos de vanadio, cromo, hierro, cobalto, cobre, circonio, etc., que aportan intensidad y estabilidad al color. Según sus propiedades térmicas, se puede distinguir entre colorantes de baja temperatura y alta temperatura, aquellos de baja temperatura son más susceptibles a distribuirse en el cuerpo cerámico y se utilizan en el campo de la vajillería doméstica, mientras los que componen altas temperaturas se usan en cerámica fina y porcelana [13].

A lo largo de la historia muchos autores y ciertas dependencias han intentado clasificar los pigmentos. La más reciente pertenece a la Asociación de los Fabricantes de Colores Secos de Estados Unidos (DCMA), es una de las clasificaciones más completas, donde los pigmentos se clasifican por sus estructuras cristalinas (14) y características cromáticas. Dependiendo de estos dos parámetros se identifican numéricamente mediante un código de tres cifras como se muestra en la **Tabla 2.1**. La columna del código DCMA

corresponde al nombre Dry Color Manufacturers Association de los Estados Unidos. Esta clasificación incluye a todos los pigmentos obtenidos por mezcla y calcinación de óxidos metálicos. La primera cifra va del 1 al 14 e identifica el grupo estructural o mineralógico, La estructura del pigmento determina su estabilidad, por lo que se emplea como base para clasificar los pigmentos. La segunda cifra (01-48) indica el número asignado de la categoría. La tercera cifra (1-9) indica el color que produce el pigmento. Este sistema clasifica los pigmentos primero según su estructura y segundo, según los óxidos principales comprendidos en la estructura. Por lo tanto, cualquier grupo específico de óxidos constituyen una categoría dentro de la cual puede haber una gran variedad, tanto en estequiometría como en color. Además, una determinada categoría de óxidos puede incluir la presencia de modificadores incorporados en la estructura cristalina. En particular la tercera cifra, cuyo número va de 1 a 9, tiene la siguiente designación de colores: 1 violeta y rojo, 2 azul, 3 verde, 4 amarillo y amarillo verdoso, 5 rojo, rosa y orquídea, 6 ante o crema, 7 marrón, 8 gris y 9 negro [13, 17].

Tabla 2.1 Clasificación estructural de los pigmentos de la DCMA [13].

Clase cristalográfica DCMA	Estructura cristalina patrón	Tipo de pigmento comercial	Código DCMA
I	Badeleyita	Amarillo de Zr - V	1-01-4
II	Borato	Borato púrpura de Co - Mg	2-02-1
III	Corindón	Rosa de Cr - Al Rosa de Mn - Al	3-03-5 3-04-5
	Hematita	Verde oscuro de Cr Marrón de Fe	3-05-3 3-06-7
IV	Granate	Verde victoria	4-07-3
V	Olivino	Azul de Si - Co	5-08-2
VI	Periclasa	Gris de Co - Ni	6-09-8
VII	Fenancita	Azul de Si - Co - Zn	7-10-2
VIII	Fosfato	Violeta de Co	8-11-1
		Violeta de Co - Li	8-12-1
IX	Priderita	Amarillo verdoso de Ni - Ba - Ti	9-13-4
X	Pirocloro	Amarillo de Pb - Sb	10-14-4
XI	Rutilo	Amarillo de Ni - Sb - Ti	11-15-4
		Amarillo de Ni - Nb - Ti	11-16-4
		Ante de Ti-Cr-Sb	11-17-6
XII	Casiterita	Amarillo de Sn - V	11-22-4
		Coral de Sn - Cr	11-23-5
		Gris de Sn - Sb	11-24-8
XIII	Esfena	Rosa de Sn - Cr	12-25-5
XIII	Espinela	Azul de Al - Co	13-26-2
		Azul de Co-Al-Zn	13-28-2
		Verde de Cr - Co	13-30-3
		Verde de Ti - Co	13-31-3
		Marrón de Fe - Zn - Cr	13-37-7
		Negro de Cr - Fe - Co	13-40-9
Marrón de Fe-Cr-Mn	13-48-7		
XIV	Circón	Azul de Si - Zr - V	14-42-2
		Amarillo de Si - Zr - Pr	14-43-4
		Rosa de Si - Zr - Fe	14-44-5

2.6.1 Colorante amarillo.

Tradicionalmente, los colorantes amarillos fueron utilizados para la decoración artística en los siglos XIV-XVII. Los colorantes usados son el amarillo de plomo y estaño tipo I (Pb_2SnO_4) y su modificación, el amarillo de plomo y estaño tipo II ($PbSnO_3$) y el pirocloro de antimoniato de plomo ($Pb_2Sb_2O_7$) llamado amarillo de Nápoles. El color de este último varía con el dopaje (Al, Ce, Fe, Sn, Zn). Sin embargo, debido a la alta toxicidad del plomo y estaño, estos colorantes fueron gradualmente sustituidos por colorantes a base de zirconio debido a su excelente estabilidad térmica y baja solubilidad con la matriz a decorar. El zirconio dopado con vanadio ($V - ZrO_2$) da una mezcla eutéctica que requiere temperaturas de fusión de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ más baja que el zircón puro ($ZrSiO_4$) y proporciona tonos amarillos intensos, por esta razón, $V - ZrO_2$, es la alternativa más utilizada en la industria cerámica. Sin embargo, el colorante más utilizado en la actualidad es el zircón dopado con praseodimio (Pr), debido a su alta estabilidad térmica y química a altas temperaturas ($1100 - 1200\text{ }^\circ\text{C}$). Su alta intensidad de color amarillo brillante es debido a Pr^{4+} incorporado en el sitio Zr (**Figura 2.6**) [16, 18].

Los colorantes amarillos inorgánicos como CdS y el $PbCrO_4$ contienen elementos tóxicos que limitan su aplicación. Algunos de los óxidos a base de bismuto exhiben colores amarillos, tal como $Bi_4Zr_3O_{13}$ el cual también es ampliamente utilizado en la industria cerámica debido a sus propiedades no tóxicas. Sin embargo, las cantidades de Bi son muy limitadas en la corteza terrestre. Además, el punto de fusión de estos óxidos es bastante bajo, lo que indica una mala estabilidad térmica [19].

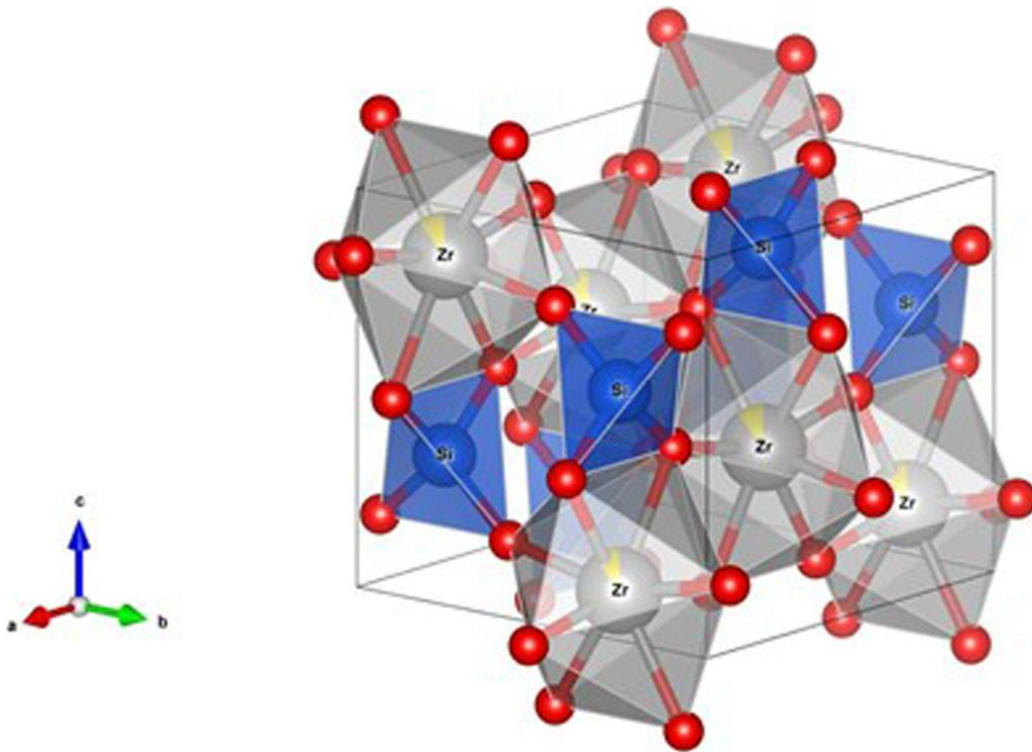


Figura 2.6 Estructura de Zircón dopado con Pr donde los iones Pr^{4+} (flechas amarillas) sustituyen algunas posiciones de Zr^{4+} (áreas azules) [18].

2.6.2 Colorante negro

Los colorantes negros más utilizados en la antigüedad (Egipto) se basaban en materiales a base de carbón, tal como el carbón vegetal obtenido de la quema de pequeñas plantas, el carbón negro producido por la combustión del petróleo y el grafito natural. Asimismo, se usaron diferentes óxidos para dar tonalidades de diferentes coloraciones negras, entre estos tenemos la magnetita natural (Fe_2O_4), las diferentes fases de pirolusita (MnO_2), los compuestos a base de cromo (Cr_2MnO_4) y la espinela a base de hierro ($FeCr_2O_4$). Por otro lado, la eskolaita-hematita es un colorante negro estable en el esmalte en presencia de Zn , Ca , Ni y Sn . Actualmente, los compuestos de ferrita son los pigmentos más utilizados en la industria cerámica para obtener colores negros intensos ya que son altamente estables (químicamente y térmicamente). La estructura de espinela del compuesto $Fe_{1.95}Mn_{0.05}NiO_4$ de este tipo de ferritas, se presenta en la **Figura 2.7**. Sin embargo, estos materiales suponen un coste elevado y hay estudios que demuestran que estos compuestos son perjudiciales para el medio ambiente. Además, se ha constatado que ciertas ferritas pueden reaccionar con el zinc y el bario presentes en los esmaltes, lo que modifica las tonalidades negras. Por este motivo, muchos trabajos se centran en la búsqueda de otros compuestos más ecológicos y con mayor eficiencia cromática. Afortunadamente, los materiales de carbono han recuperado su interés debido a su naturaleza orgánica y su alta tonalidad de negros intensos [16, 18].

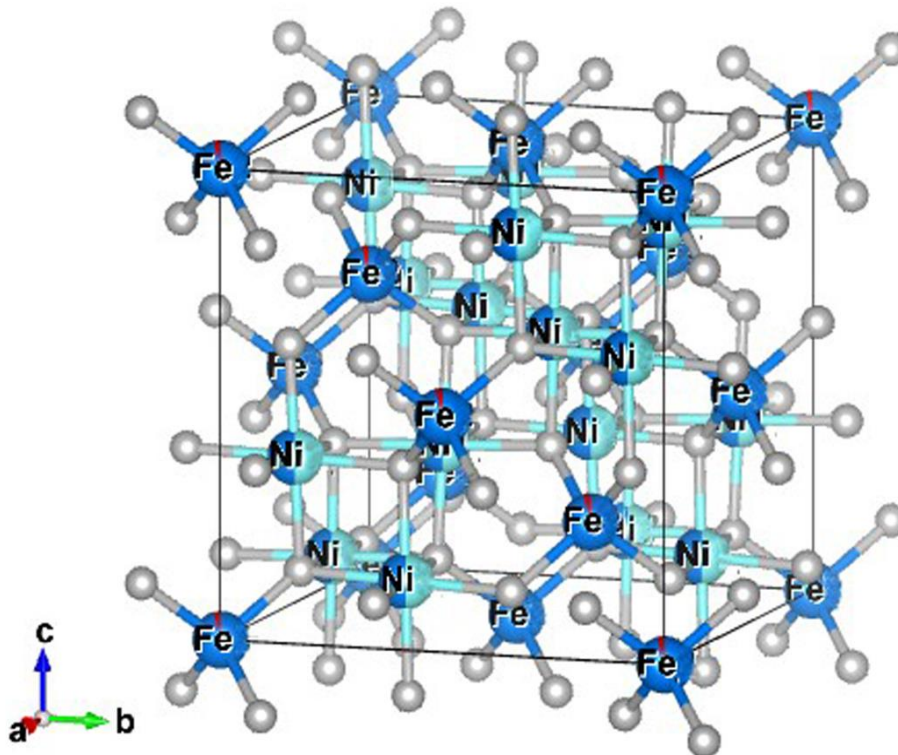


Figura 2.7 Estructura de espinela de $Fe_{1.95}Mn_{0.05}NiO_4$, donde Fe se representa en azul oscuro, Ni en azul claro, Mn en rojo y oxígeno en gris [18].

2.6.3 Colorante azul.

Los colorantes azules fueron usados en la antigüedad con fines decorativos, entre los más utilizados se encuentran los colorantes de silicato de cobre, como el azul egipcio ($CaCuSi_4O_2$), azul Han ($BaCuSi_4O_2$) de China, o pigmentos minerales como lazurita ($(Na, Ca)_8(AlSiO_{12})(S, SO_4, Cl)$) y azurita ($Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$), que son piedras semipreciosas naturales que proporcionan color azul. El azul procedente del óxido de cobalto (CoO) se empezó a usar como colorante desde el periodo neolítico en Egipto y en Medio Oriente, los pigmentos cerámicos azules más utilizados son todos a base de cobalto, como el olivino (Co_2SiO_4) y la willemita dopada con cobalto ($Co - Zn_2(SiO_4)$). Actualmente, la espinela de aluminato de cobalto $CoAl_2O_4$ (**Figura 2.8**), es un pigmento inorgánico que tiene un color azul intenso, altamente saturado, con excelente estabilidad térmica y química. Una de sus virtudes es que tiene poca toxicidad y puede soportar temperaturas desde 1200 °C hasta 1400 °C, con iones Al^{3+} y Co^{2+} ocupando sitios octaédricos y tetraédricos, respectivamente. La presencia de los iones Co^{2+} ubicados en posiciones tetraédricas es responsable del color azul. Por lo tanto, aluminato de cobalto es uno de los colorantes más utilizados en la industria de la cerámica [18, 20, 21].

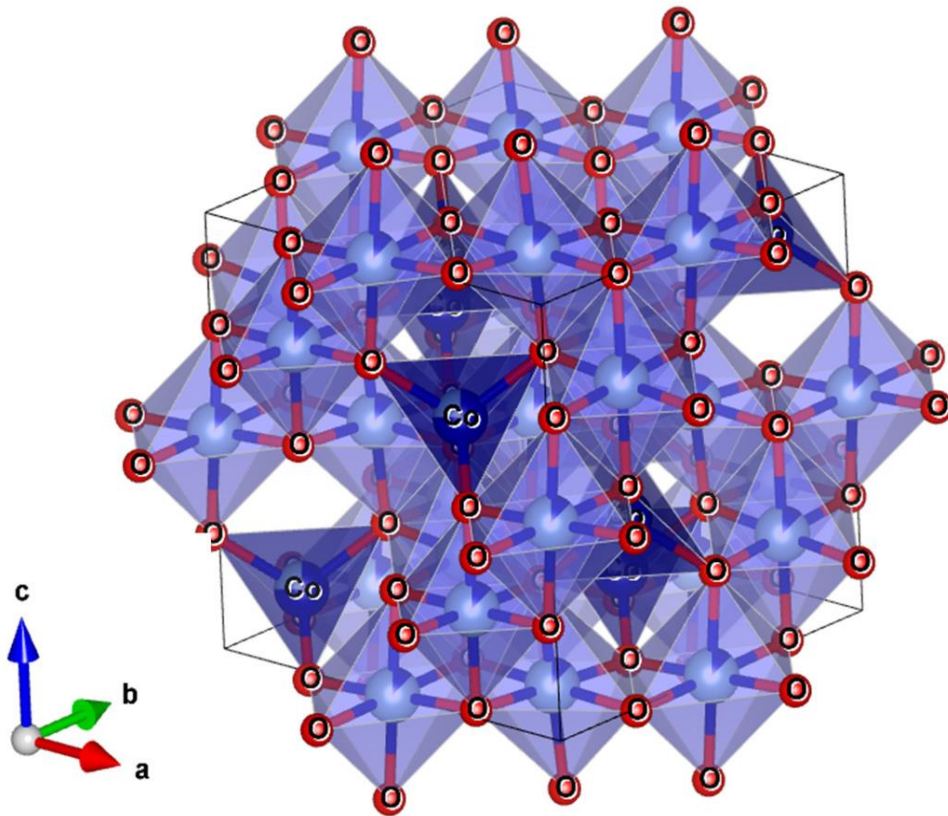


Figura 2.8 Estructura de espinela de $CoAl_2O_4$, donde las posiciones tetraédricas están coloreadas en azul oscuro, las posiciones octaédricas están coloreadas en azul claro y las posiciones de oxígeno están coloreadas en rojo [18].

2.6.4 Colorante verde

Históricamente, los compuestos de cromo (III) generalmente son de coloración verde, pero dependiendo de su entorno, producen diferentes tonalidades. El Cr_2O_3 es un típico colorante que produce tonalidades verdes en los esmaltes con alto contenido de sílice. Sin embargo, se obtienen resultados satisfactorios si el Cr se incorpora a un óxido mixto, por ejemplo, una espinela AB_2O_4 por la alta resistencia química y térmica de dicha estructura cristalina. Actualmente, varias estructuras cristalinas contienen cromo, por ejemplo: el cromato de cobalto Cr_2CoO_4 , que según el grado de ocupación de Co^{2+} en el sitio tetraédrico y Cr^{3+} en el sitio octaédrico, produce diferentes tonalidades verdes (**Figura 2.9**); el titanato de cobalto Co_2TiO_4 , que es un pigmento verde con tonos azul grisáceos; el granate verde Victoria $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$, que proporciona la mejor coloración verde a bajas temperaturas, que van desde 700 – 1000 °C; verde oliva de silicato de níquel Ni_2SiO_4 , que otorga un tono amarillo verdoso debido a Ni^{2+} en coordinación múltiple en la red del vidrio y el verde Zircón $ZrSiO_4 - Cr_2O_3$ que produce colores verdes relativamente inertes [13, 16].

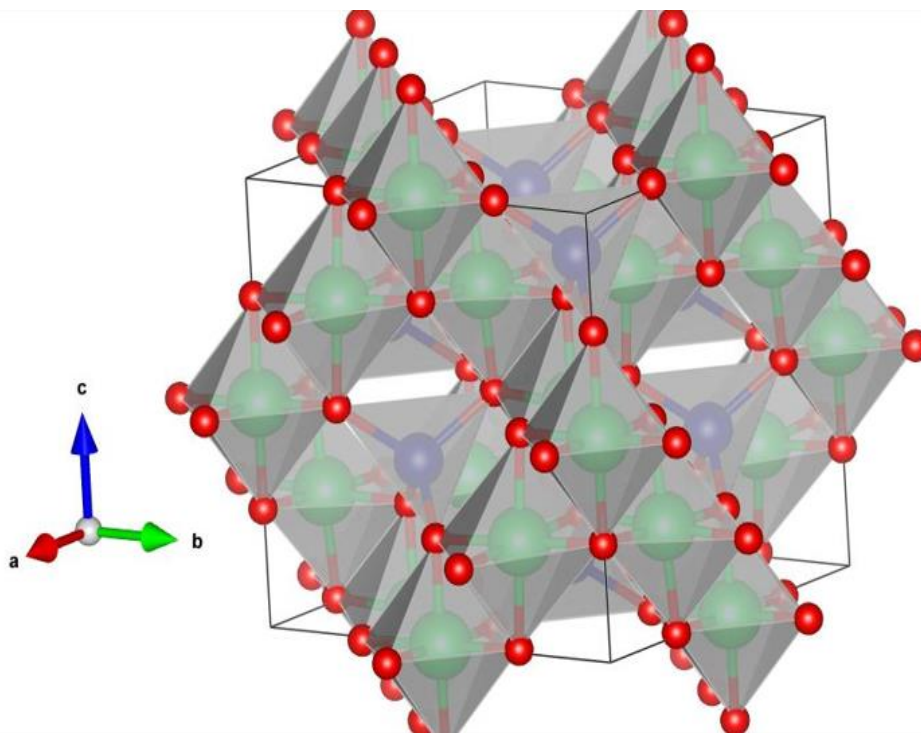


Figura 2.9 Estructura de espinela de Cr_2CoO_4 donde Cr se representa en azul oscuro, Co en verde y oxígeno en rojo [16].

2.6.5 Colorante café o marrón

Los colorantes cafés son importantes en la decoración cerámica y son utilizados para reproducir superficies naturales, como piedra y madera de varios tipos, que comúnmente tienen una amplia gama de tonos marrones. Muchos colorantes marrones se basan en la estructura de espinela, tomando como modelo a la cromita ($Fe^{2+}Cr_2O_4$), cuyo color

pardusco proviene de Cr^{3+} y Fe^{2+} en los sitios octaédricos y tetraédricos, respectivamente. La franklinita $(Zn, Mn^{2+}, Fe^{2+})(Fe^{3+}, Mn^{3+})_2O_4$ y la jacobita $(Mg, Fe^{2+})(Fe^{3+}, Mn^{3+})_2O_4$, que aseguran diferentes tonalidades, desde el marrón claro al café. La hematita es un colorante marrón muy popular, que puede asumir muchos tonos según las proporciones de Fe, Cr, Al y otros dopajes. Por otro lado, aparecen hematitas puras, principalmente debido a la variación en la cristalinidad, el tamaño de las partículas, la forma y el grado de agregación. La pseudobrookita ($Fe^{3+}_2TiO_5$) se puede sintetizar fácilmente a 1300 °C, este pigmento presenta una coloración peculiar de un marrón intenso, pero su rendimiento colorante depende de las propiedades químico-físicas de las cerámicas. La perovskita $CaZrO_3$ (Figura 2.10) dopada con Cr presenta un color marrón desde 50°C hasta 1050 °C debido a la sustitución de Zr^{4+} por Cr^{4+} [16].

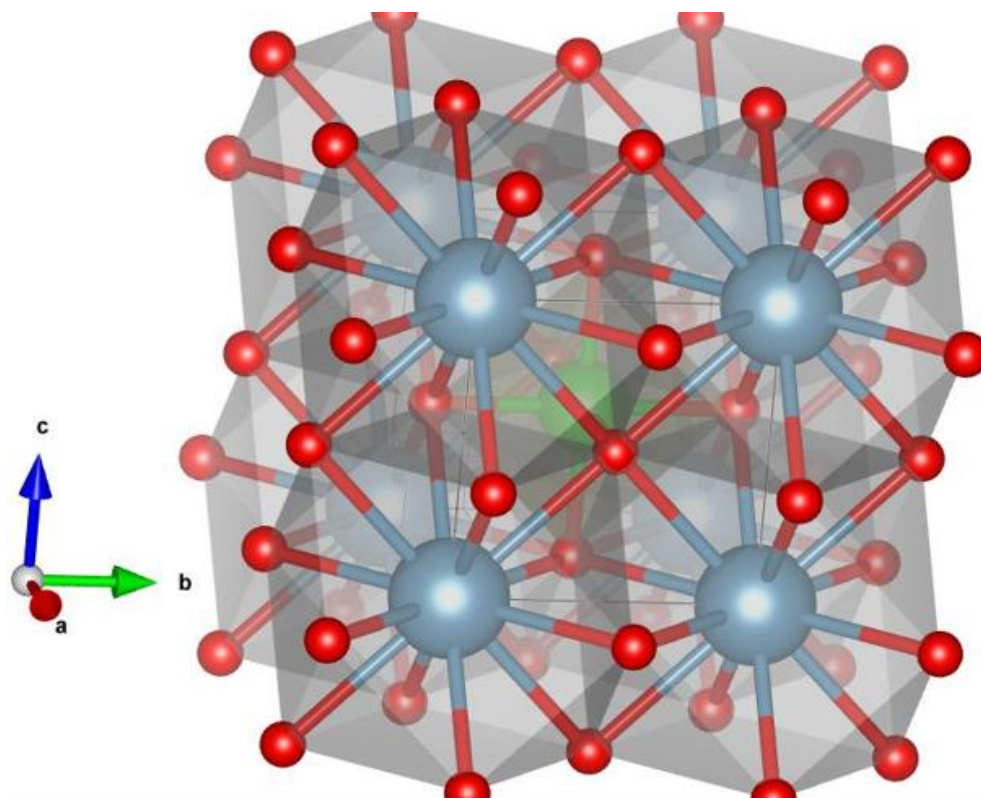


Figura 2.10 Estructura de perovskita $CaZrO_3$ donde Ca se representa en celeste, Zr en verde y oxígeno en rojo [16].

2.6.6 Colorante naranja

El pirocloro de antimoniato de plomo ($Pb_2Sb_2O_7$) fue ampliamente utilizado en el pasado, como un colorante de naranja a amarillo, coloración que varía con el dopaje (Al, Ce, Fe, Sn, Zn), este colorante todavía se usa en algunas aplicaciones a bajas temperaturas. En los últimos años, los colorantes inorgánicos basados en la estructura cristalina de perovskita como $SrSnO_3$ dopadas con V o Cr y $BaSnO_3$ dopadas con Tb presentan tonalidades de color amarillo pálido o naranja claro, la estabilidad del color es a 1000 – 1050 °C. La estructura de karroita $MgTi_2O_5$ (Figura 2.11) puede alojar varios cationes normalmente metales de transición, produciendo diferentes colores. De esta

forma, el dopaje de *Co*, *Cr*, *Fe* y *Mn* influye en las tonalidades de la coloración naranja al marrón bronceado [16]. Varios colorantes industriales de la paleta amarilla-ocre-naranja se fabrican a partir de la anatasa polimórfica incorporando óxidos trivalentes (*Cr*, *Mn*, *Ni*) y contraiones pentavalentes (*Nb*, *Sb*, *W*) necesarios para compensar el desequilibrio de carga catiónica debido a la sustitución de *Ti(IV)* [16].

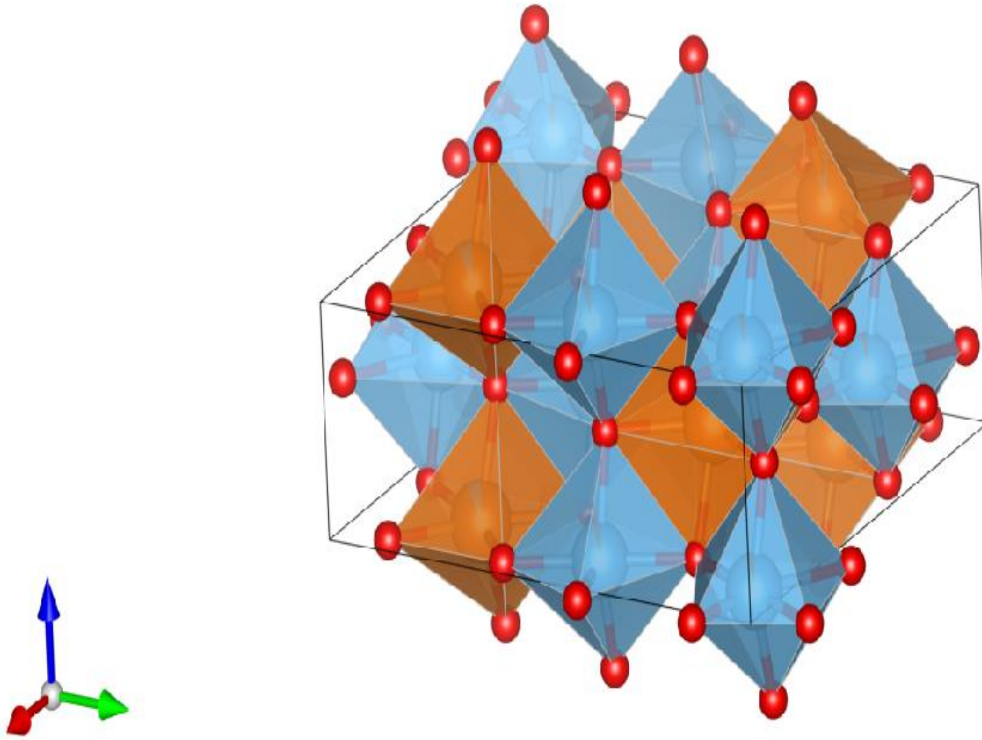


Figura 2.11 Estructura de karroita $MgTi_2O_5$, donde *Mg* se representa en naranja, *Ti* en celeste y oxígeno en rojo [16].

III. Técnicas de caracterización

3.1 Microscopía Electrónica de Barrido

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés, Scanning Electronic Microscope) es una de las técnicas más versátiles disponibles para el examen y análisis de las características microestructurales que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos. Dependiendo del tipo de interacción del haz de electrones con la materia a través de diversos procesos físicos, los electrones pueden ser dispersados de forma elástica o inelástica, o bien pueden ser absorbidos por el mismo material. Los electrones interactúan con los átomos de la muestra, produciendo diferentes tipos de señales que contienen información relacionada con la morfología, características topográficas, composición química elemental y, orientación del cristal, etc. Entre estas señales se encuentran los electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos-X característicos, electrones Auger, electrones transmitidos, electrones dispersados (elástica o inelástica), como se muestra esquemáticamente en la **Figura 3.1** [22, 23].

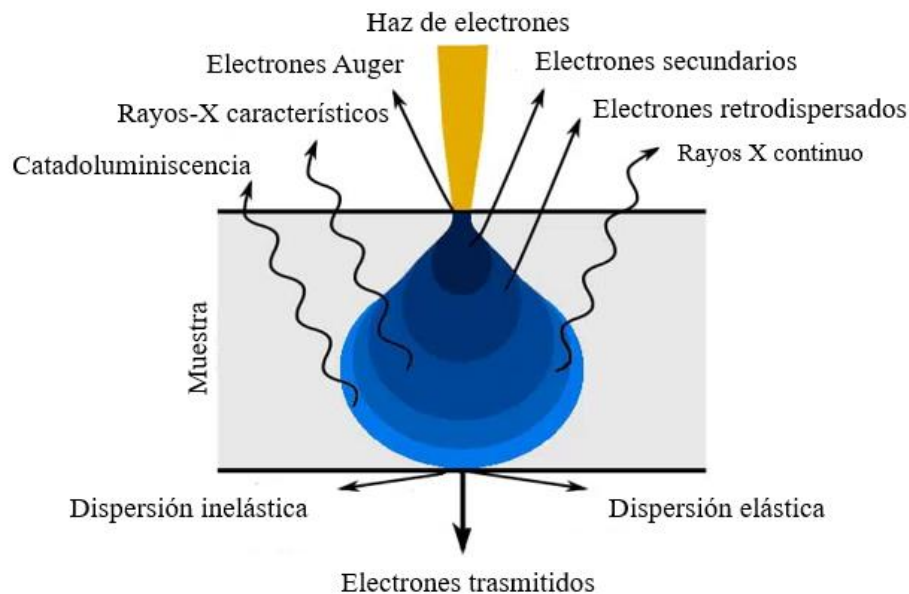


Figura 3.1 Representación esquemática de la interacción entre el haz de electrones y el material analizado [23].

3.1.1 Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva

La espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy). Es una técnica de microanálisis químico que se emplea en conjunto con el SEM. Se utilizan los rayos X característicos emitidos por la muestra durante la incidencia del haz de electrones. Los rayos X característicos se detectan por el detector de rayos X característicos que se encuentra acoplado al microscopio electrónico de barrido. Mediante la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva es posible

determinar qué elementos están presentes en una muestra, así como estimar cuantitativamente la concentración (porcentaje en peso o porcentaje atómico) de cada elemento de la muestra analizada [22].

En la **Figura 3.2** se muestra el esquema del proceso físico de la generación de los rayos X característicos. Este proceso consiste en un haz de electrón incidente que interacciona con el electrón de la capa interna del átomo (1). Los electrones se encuentran ligados a su respectiva capa del átomo con una energía específica (energía de enlace). Este electrón se ioniza fuera del átomo dejando con ello un “hueco” (2), dejando al átomo en un estado inestable, y el hueco es ocupado por un electrón de las capas externas (3), en esta transición de un nivel a otro, el átomo libera un fotón de alta energía, un fotón de rayos X (4) [23].

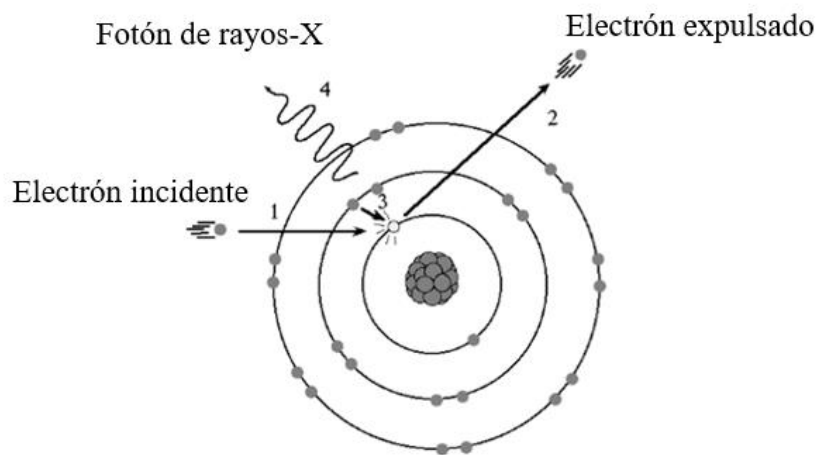


Figura 3.2 Esquema del proceso de emisión de los rayos X característicos [23].

La composición química elemental del esmalte y de los colorantes se analizaron en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (JEOL JSM-7800F). Instalado en el laboratorio de análisis superficial del Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas” equipado con un espectrómetro de rayos-X de energía dispersiva en un sistema Oxford Instrument X-Max conectado al FESEM a un voltaje de aceleración de 15 kV.

3.2 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés, X-Ray Diffraction) es una técnica versátil, no destructiva que revela información detallada acerca de la estructura cristalina, las fases cristalinas, las orientaciones cristalinas, los parámetros de red, tensión, tamaño de grano de un material. Cuando un haz de rayos X incide sobre un material, este penetra muchos micrómetros en el material donde el haz de rayos X será difractado en la dirección determinada por la periodicidad de los planos cristalinos. La difracción de rayos X se basa en el fenómeno de la interferencia de ondas, es decir, dos ondas de luz de la misma longitud de onda que viajan en la misma dirección pueden reforzarse entre sí

(interferencia constructiva) o anularse (interferencia destructiva), dependiendo de la fase de cada onda individual. La ley que determina la condición esencial para que el fenómeno de difracción ocurra, se llama ley de Bragg (**ecuación 3.1**). Esta ley fue propuesta y desarrollada por los premios Nobel de Física en 1915 William Henry Bragg y William Lawrence Bragg (padre e hijo). La ley de Bragg relaciona la longitud de onda de los rayos X con la separación interatómica y el ángulo de difracción para interferencias constructivas en un sistema cristalino. Debido a que la distancia interatómica depende del arreglo atómico y del tipo de átomos, el patrón de difracción de cada material es único, por lo que esta técnica determina las fases cristalinas de un material.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

Donde n es un número entero, λ la longitud de onda de los rayos X, d la distancia entre los planos de la red cristalina y θ es el ángulo del haz difractado (**Figura 3.3**). Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia será no constructiva y se produce un haz difractado de muy baja intensidad [24].

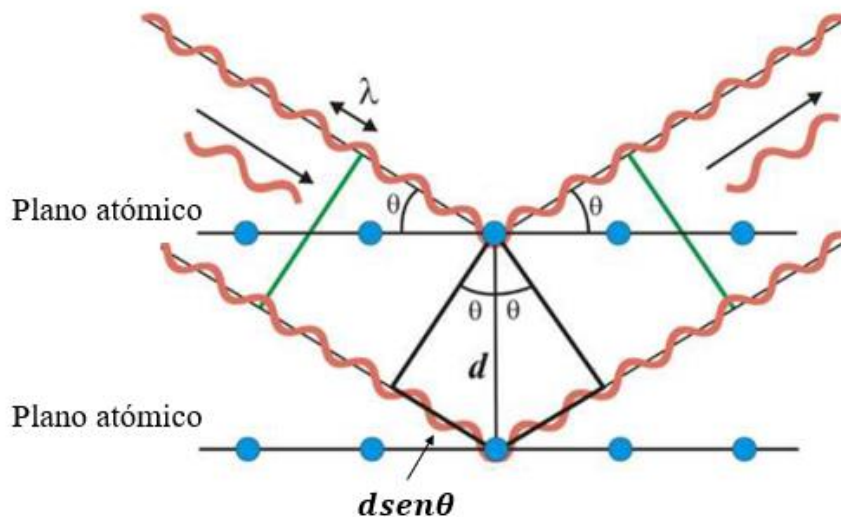


Figura 3.3 Representación esquemática de la ley de Bragg [24].

El patrón de difracción de rayos-X del esmalte y de los colorantes se analizaron en un difractómetro de rayos-X Empryan-Panalytical que funciona a 40 kV Y 35 mA usando radiación $CuK\alpha$ ubicado en el laboratorio de difracción de rayos X del Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas”. Los datos XRD se analizaron en el rango $2\theta = 10 - 90^\circ$ a una velocidad de exploración de $0.02^\circ/seg$ a temperatura ambiente.

3.3 Tomografía computarizada de rayos X

La tomografía computarizada de rayos X (XCT) se ha convertido en una técnica fundamental para observar la estructura interna de un material, con la que se obtienen imágenes tridimensionales. El objetivo de este equipo es medir la transmisión de los rayos

X a través del material en un gran número de proyecciones. Los componentes fundamentales de este equipo son: el tubo de rayos X, para generar los haces de rayos X, pues al atravesar un objeto, son absorbidos, dispersados o transmitidos; detector de rayos X; el ordenador o sistema informático para la adquisición de datos, reconstrucción y análisis posterior. La información recogida en los detectores es analizada por un ordenador, es necesaria una serie de procesos algorítmicos, que reconstruye la imagen (digital) en un monitor. Se basa en obtener diferentes imágenes de cortes de un objeto para poder observar su estructura interna. Los cortes están orientados perpendicularmente al eje de la muestra, y se denominan cortes axiales o transversales. Después de que se haya recopilado varios cortes consecutivos, los cortes se pueden "apilar" digitalmente para formar una imagen tridimensional de la muestra. Existe una unidad elemental para imágenes bidimensionales digitalizadas que es el píxel. El vóxel es una unidad elemental de volumen, que da la información tridimensional y el conjunto de estos es lo que determina la matriz de la imagen. Los valores de píxel que se asignan en las imágenes de tomografía están relacionados con la atenuación en el material, es decir, con el coeficiente de atenuación lineal. La ley de Beer-Lambert establece la siguiente relación,

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x} . \quad 3.2$$

Donde se observa la relación entre la intensidad del haz inicial de rayos X, I_0 , el coeficiente de atenuación lineal μ , el espesor del material x , y la intensidad del haz atenuado de rayos X, $I(x)$ que es la radiación recibida por los detectores. El coeficiente de atenuación lineal depende de la composición química, densidad del material y la energía de los fotones incidentes. La tomografía computarizada de rayos X es una técnica de imagen que originalmente encontró su aplicación en el campo médico y durante muchos años de avances tecnológicos se ha extendido a varias aplicaciones industriales [25, 26].

IV. Desarrollo experimental

4.1 Proceso de elaboración de la cerámica del taller Casa de Talavera Celia.

La primera etapa en la elaboración de la cerámica de Talavera Poblana consiste en mezclar la arcilla negra y arcilla blanca. Luego, la mezcla se hidrata, seguido de un proceso de filtración, hasta obtener una pasta arcillosa, que luego se coloca en telas sobre ladrillos de dos a tres semanas en promedio. Después, se procede al pisado para eliminar el oxígeno o las burbujas de aire, luego se realiza el moldeado por el método de torneado y posteriormente se deja secar. El secado es un proceso lento que depende del tamaño de la pieza. La segunda etapa de la elaboración de la cerámica comienza con el primer tratamiento térmico (o cocción) a una temperatura de 100 °C a 1050 °C, la pieza obtenida recibe el nombre de “jahuete”, pieza de color ladrillo debido a la alta concentración de hierro en el barro. La etapa final consiste en la preparación de un líquido llamado Alarca (esmalte), obtenido por la combinación de estaño y plomo con arenilla al fuego directo a temperaturas superiores a 1100 °C. Luego, el esmalte es aplicado a los jahuetes por inmersión y después se deja secar a temperatura ambiente. Sobre la superficie obtenida se procede a trazar el diseño del pintado y después se decora a mano con colorantes naturales. Finalmente, se lleva a cabo un segundo tratamiento térmico, en este proceso se da la formación de vidriado como se observa en la **Figura 4.1**, obteniendo así el producto final.



Figura 4.1 Proceso de elaboración de la cerámica Talavera Poblana: 1) arcilla negra, 2) pasta de barro, 3) moldeado, 4) jahuete, 5) esmalte por inmersión, 6) decoración y 7) cerámica vitrificada.

4.2 Composición artesanal de los colorantes del taller Casa de Talavera Celia.

El taller Casa de Talavera Celia es una empresa familiar, formula sus propios colorantes elaborados a base de óxidos metálicos con materiales extraídos de la naturaleza: arenilla, caspa de hoja de lata, almagre, sal, botellas de vidrio, entre otros materiales. En la **Figura 4.2** se muestra la composición y las mezclas que dan origen a los diferentes colorantes incluyendo el esmalte utilizado en este taller.



Figura 4.2 Esquema de la composición artesanal de los diferentes colorantes del taller Casa de Talavera Celia.

4.3 Preparación de las muestras

El esmalte se aplicó a los jahuets por inmersión y después se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 horas aproximadamente (ver **Figura 4.3a**). En la **Figura 4.3b** se observa los diferentes colorantes: azul fuerte, naranja, verde, café, negro, amarillo y azul claro. Los colorantes fueron aplicados sobre la superficie esmaltada, después, se dejó secar a temperatura ambiente por 24 horas. En la **Figura 4.3c** se observan dos lotes con diferentes colorantes aplicados al jahuete esmaltado llamados LT 1 y LT 2 con el objetivo de realizar los análisis por EDS y DRX, respectivamente. A continuación, se extrajeron los colorantes (LT 1 y LT 2) utilizando una espátula. Los mismos que fueron pulverizados en un mortero de ágata aproximadamente durante 30 minutos. Luego, se tamizaron en una malla de 200 micras hasta obtener un polvo fino. El primer lote LT 1 (polvo fino) como se observa en la **Figura 4.3d** fue caracterizado mediante la técnica de difracción de rayos X. Para la caracterización por espectroscopia de rayos X de energía dispersiva, las muestras (LT 2) fueron sometidas a 2 toneladas de presión, obteniendo las pastillas

prensadas. La **Tabla 4.1** muestra la masa del esmalte y de los colorantes cerámicos obtenidos en forma de polvo.



Figura 4.3 (a) Jahuete esmaltado, (b) muestra de los colorantes, (c) colorantes aplicados al jahuete esmaltado (LT 1 y LT 2) y (d) esmalte y colorantes (polvo fino).

Tabla 4.1 Masa del esmalte y los colorantes.

Esmalte y Colorantes	Masa (g)
Esmalte	1.062
Café	0.249
Azul claro	0.358
Amarillo	0.648
Negro	0.289
Azul fuerte	0.544
Verde	0.429
Naranja	0.366

Para el análisis de las muestras con tratamiento térmico se realizó un procedimiento análogo hasta obtener los colorantes aplicados sobre la superficie del jahuete esmaltado. El tratamiento térmico se realizó en un horno del modelo MOD-HM-1100 °C, que se inició a 100 °C con una rampa de 60 °C/30 minutos hasta llegar a una temperatura de

1050 °C, se mantuvo esta temperatura constante durante 12 horas. Posteriormente, se bajó la temperatura de manera gradual hasta los 100 °C. En la **Figura 4.4a** se observan tres lotes con diferentes colorantes aplicados sobre la superficie del jahuete esmaltado, llamados LTC 1, LTC 2 y LTC 3 con el objetivo de realizar EDS, XRD y XCT respectivamente. A continuación, empleando un taladro (SELECTSHOP) y una sierra (LitKiwi), se quitó todo el jahuete a los colorantes hasta obtener las hojuelas como se observa en la **Figura 4.4b**. Después, se les hizo un lavado a las hojuelas (LTC 1, LTC 2 y LTC 3) en agua destilada, posteriormente fueron sometidas a un tratamiento térmico a 100 °C durante 12 horas con el objetivo de evaporar el agua. El primer y segundo lote fueron caracterizados mediante las técnicas de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva y tomografía computarizada de rayos X, respectivamente.

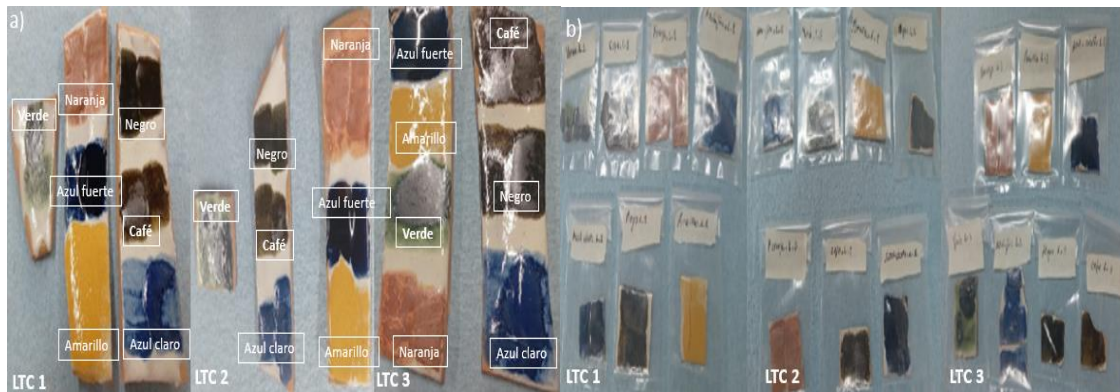


Figura 4.4 (a) Colorantes vitrificados (LTC 1, LTC 2 y LTC 3) luego de ser sometidos a $T = 1050 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y (b) hojuelas de colorantes vitrificados.

El tercer lote fue pulverizado en un mortero de ágata aproximadamente durante 2 horas como se muestra en la **Figura 4.5a**, seguidamente se tamizaron en una malla de 200 micras hasta obtener polvo fino como se observa en la **Figura 4.5b**. Las muestras en polvo fino fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X. La **Tabla 4.2** muestra la cantidad de masa del esmalte y colorantes en polvo fino.

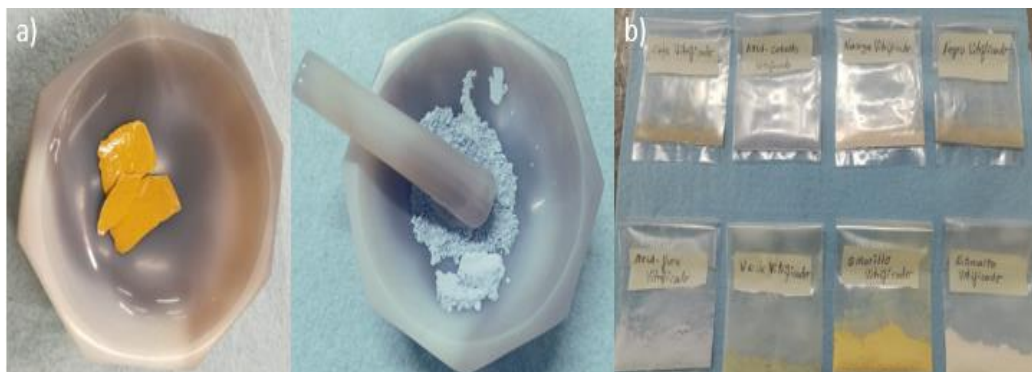


Figura 4.5 (a) Hojuela de colorante pulverizado y (b) colorantes en polvo fino.

Tabla 4.2 Masa del esmalte y los colorantes vitrificados.

Esmalte y Colorantes	Masa (g)
Esmalte	2.332
Café	0.448
Azul claro	1.767
Amarillo	2.387
Negro	0.853
Azul fuerte	2.103
Verde	0.497
Naranja	0.819

V. Resultados y discusiones

5.1 Análisis cualitativo de los colorantes vitrificados.

La **Figura 5.1** muestra fotografías ópticas de los colorantes vitrificados, de las imágenes se pueden realizar observaciones utilizando la vista y el tacto sobre la textura superficial. La textura es la distribución de la orientación de los cristales del material y su importancia se refleja en las propiedades mecánicas, ópticas y entre otras propiedades del cerámico [27].

El grado de vitrificación depende de la temperatura de cocción y del tiempo, así como de la composición química del jahuete-esmalte y del colorante. La temperatura a la cual se forma la fase líquida disminuye gracias a la adición de óxidos fundentes. Esta masa fundida fluye alrededor de las partículas no fundidas y llena los poros gracias a las fuerzas de tensión superficial. Al enfriar, esta masa fundida forma una matriz vítrea, cuya estructura final consiste en una fase vitrificada. Los óxidos fundentes se utilizan para bajar el punto de fusión de la mezcla y se integran para obtener la vitrificación. Existen tres grupos que pertenecen a los óxidos fundentes tales como: los óxidos alcalinos, óxidos alcalino-térreos y los óxidos metálicos [28]. Los fundentes alcalinos (Na, K) aumentan el brillo de los cerámicos y los fundentes alcalino-térreos (Ca, Mg) en altas concentraciones dan lugar a cerámicos opacos, pero en porcentajes bajos tienden a mejorar el brillo [16]. El análisis cualitativo de la imagen muestra diferencias en la textura superficial para diferentes colorantes: azul fuerte, amarillo, negro y café muestran superficies más brillantes y lisas, esto se debe a altas concentraciones de fundentes alcalinos. En contraste, los colorantes naranja, verde y azul claro muestran superficies opacas, menos brillantes y ásperas, esto se debe a altas concentraciones de fundentes alcalino-térreos. Por otro lado, las concentraciones de sílice y alúmina también influyen en el brillo y la vitrificación de los cerámicos, puesto que forma la fase vítrea y regula la viscosidad de la masa fundida, respectivamente [16, 28].

Recordando también que el esmaltado y los colorantes se aplican con el propósito de mejorar la textura y el brillo de la superficie [29]. Por otro lado, la textura juega un papel fundamental en los diseños de los cerámicos en las decoraciones, el arte y el gusto estético despertando las sensaciones del observador [30].



Figura 5.1 Jahuete esmaltado con diferentes colorantes después ser sometido a un tratamiento térmico de $T = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.2 Análisis elemental del esmalte y los colorantes por espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)

Mediante la técnica de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) se obtuvieron resultados de la composición química elemental con su respectivo porcentaje en peso del esmalte y de los colorantes aplicados a los jahuetes previamente esmaltados sin tratamiento térmico. La **Tabla 5.1** muestra los elementos que pertenecen al grupo de los metales alcalinos (Na, K), metales alcalino-térreos (Ca, Mg), metales de transición (Fe, Cu), metaloides (Si, Sb), otros metales (Al, Sn, Pb) y no metales (O, C) siendo los elementos O, Si y Pb con mayor abundancia.

Los elementos antes mencionados están íntimamente relacionados con la composición artesanal del taller Casa de Talavera Celia, como se muestra en la sección anterior, ver **Figura 4.2**.

Tabla 5.1 Composición química de los colorantes sin tratamiento térmico (% en peso).

Colorantes	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Fe</i>	<i>Sn</i>	<i>Pb</i>	<i>Mg</i>	<i>Sb</i>	<i>Cu</i>
Esmalte	8.88	41.44	1.45	3.27	13.69	1.34	1.09	-	3.63	25.21	-	-	-
Naranja	8.43	49.03	2.80	1.35	20.69	0.11	5.14	0.39	3.55	8.19	0.32	-	-
Amarillo	10.43	49.15	1.77	3.42	14.52	1.19	1.06	0.15	2.47	15.72	-	0.13	-
Azul fuerte	7.52	48.14	3.39	4.80	22.84	1.29	0.85	0.46	1.15	9.56	-	-	-
Azul claro	10.11	47.76	1.98	3.26	15.94	1.35	0.84	-	2.07	16.69	-	-	-
Negro	9.96	48.43	2.15	3.39	16.25	1.08	0.82	0.61	1.61	15.71	-	-	-
Café	7.95	44.64	2.24	2.75	17.24	1.10	2.47	1.59	4.98	14.93	0.11	-	-
Verde	9.43	43.43	2.86	2.20	21.64	0.33	2.84	-	1.00	13.78	-	-	2.49

Por otro lado, la **Tabla 5.2** muestra la composición química elemental con su respectivo porcentaje en peso del esmalte y los colorantes sometidos al tratamiento térmico, es decir, en su fase vitrificada. Los resultados muestran elementos que pertenecen al grupo de los

metales alcalinos (Na, K), metales alcalino-térreos (Ca, Mg), metales de transición (Fe, Cu, Ni), metaloides (Si), otros metales (Al, Pb) y no metales (O, C). Después del tratamiento térmico, el esmalte y los colorantes vitrificados sufren cambios en su composición química comparados con aquellos sin tratamiento térmico (ver **Tabla 5.1**). En particular, el porcentaje en peso del estaño no se detecta en la superficie vitrificada y el plomo disminuye considerablemente. Esto puede ser debido a que los componentes, en su conjunto, se funden y los átomos o iones son libres de moverse y difundirse dentro de la matriz. Por lo que estos elementos no se encuentran en la superficie vitrificada [28]. El azul fuerte es uno de los colorantes más icónicos de la Talavera Poblana por su brillo y color intenso en comparación con los otros colorantes, esto se debe a altas concentraciones de sílice, alúmina y fundentes alcalinos (ver **Tabla 5.2**) [16, 28].

Tabla 2 Composición química de los colorantes vitrificados con tratamiento térmico (% en peso).

Colorantes Vitrificados	C	O	Na	Al	Si	K	Ca	Fe	Pb	Ni	Mg	Cu
Esmalte	14.00	67.55	2.23	2.64	11.94	0.30	0.26	0.01	0.46	0.47	0.14	-
Naranja	13.17	72.28	1.65	1.07	11.29	-	-	-	-	0.55	-	-
Amarillo	11.27	67.43	2.38	3.38	11.41	0.37	-	-	3.49	0.27	-	-
Azul fuerte	6.82	53.95	4.11	5.75	27.50	1.56	0.30	-	-	0.01	-	-
Azul claro	7.62	71.20	1.88	2.50	16.07	0.25	0.10	-	0.38	-	-	-
Negro	5.73	55.64	2.54	2.57	20.52	0.89	0.69	1.78	9.54	-	0.10	-
Café	5.78	67.26	2.58	2.30	14.85	-	-	0.16	6.90	0.16	-	-
Verde	15.00	34.37	1.46	0.19	10.52	-	4.65	-	2.37	-	-	23.96

5.3 Análisis por difracción de rayos X

5.3.1 Esmalte

El esmalte, que se aplica sobre el jahuete con el propósito de obtener un acabado brillante opacificado, ha mostrado una alta adherencia al jahuete que a su vez sirve como capa protectora, el esmalte ha sido utilizado desde hace mucho tiempo como base para los cerámicos [31].

El difractograma de rayos X del esmalte sin tratamiento térmico se muestra en la **Figura 5.2a**. Se observan diferentes fases cristalinas tales como: el $SnPb_2O_4$ (PDF 01-075-1846) de fase ortorrómbica, siendo está la fase mayoritaria con pico de difracción más intenso en $2\theta = 26.878^\circ$; fase cúbica correspondiente al SnO_2 (PDF 00-033-1374) con pico de difracción en $2\theta = 31.452^\circ$; fase hexagonal correspondiente al cuarzo bajo (SiO_2 - PDF 01-086-1564, PDF 01-083-2467); fase ortorrómbica correspondiente al óxido de plomo (PbO_2 - PDF 00-052-0753) y anortita ($CaAl_2Si_2O_8$ - PDF 01-089-1461). Los componentes principales del esmalte son: plomo y estaño con pequeñas inclusiones de aluminosilicatos. Estos resultados están en acuerdo con los análisis por EDS, ver **Tabla 5.1**.

El patrón de difracción de rayos X del esmalte con tratamiento térmico (vitrificado) se muestra en la **Figura 5.2b**. Se observan tres fases cristalinas: el SnO_2 (PDF 01-079-6888) de fase tetragonal con picos intensos en $2\theta = 26.631^\circ, 33.942^\circ, 38.017^\circ, 39.053^\circ, 51.871^\circ$ y 54.854° ; cuarzo bajo (SiO_2 – PDF 03-065-0466) de fase hexagonal y anortita ($CaAl_2Si_2O_8$ - PDF 00-041-1486). Sin embargo, el difractograma de rayos X muestra un fondo amorfo relacionado con la fase amorfa del SiO_2 ya que el máximo se ubica en $2\theta = 26.6^\circ$ y este tipo de banda ancha alrededor de estos ángulos 2θ son característicos del cuarzo amorfo. Es importante mencionar que la presencia de la fase amorfa es una característica principal de la vitrificación llevada a cabo en el cerámico [32].

El $SnPb_2O_4$ y el PbO_2 no se observan en este difractograma de rayos X, tal como aparecen en el difractograma de rayos X del esmalte sin tratamiento térmico de la **Figura 5.2a**. Esto se puede explicar de la siguiente manera: cuando se somete el jahuete esmaltado a un tratamiento térmico, en la zona de contacto entre el jahuete y el esmalte (interfaz), los compuestos ya no son estables y se funden, como consecuencia, los átomos o iones son libres de moverse y difundirse dentro de la matriz, siguiendo el proceso de difusión. El proceso de difusión se detiene cuando el gradiente químico que actúa como motriz ya no existe. La difusión de los elementos en el esmalte también favorece la formación de fases cristalinas en la zona de contacto entre el esmalte y el jahuete. Este proceso de difusión incrementa significativamente con temperaturas mayores a los $900^\circ C$ [33]. El $SnPb_2O_4$, PbO_2 y SnO_2 se funden a temperaturas superiores de los $700^\circ C$ y cuando alcanzan los $1050^\circ C$ la masa fundida se recrystaliza en SnO_2 [33, 34]. Por difusión, los iones de Pb están distribuidos de forma heterogénea dentro de la matriz. Esto indica la incorporación de plomo a los sitios de estaño sin cambiar la estructura del SnO_2 [35], o que durante el tratamiento térmico en la estructura del óxido de estaño se crean defectos donde el plomo puede ocuparlos de forma intersticial [36]. Por esta razón, se observa una disminución considerable de la concentración de plomo en el análisis de EDS, como se muestra en la **Tabla 5.2**. Por otro lado, la fase minoritaria anortita ($CaAl_2Si_2O_8$) es estable durante el tratamiento térmico, lo cual indica que no cambia de fase cristalina, se encuentra en forma heterogénea dentro de la matriz del vidriado [37].

Se observa que el color blanco-mate del esmalte vitrificado es debido a la presencia de cristales de SnO_2 distribuidos en toda la matriz vítrea y producen un efecto opacificante (impiden el paso de la luz y la dispersa) en el vidriado, siendo SnO_2 la fase cristalina mayoritaria [38].

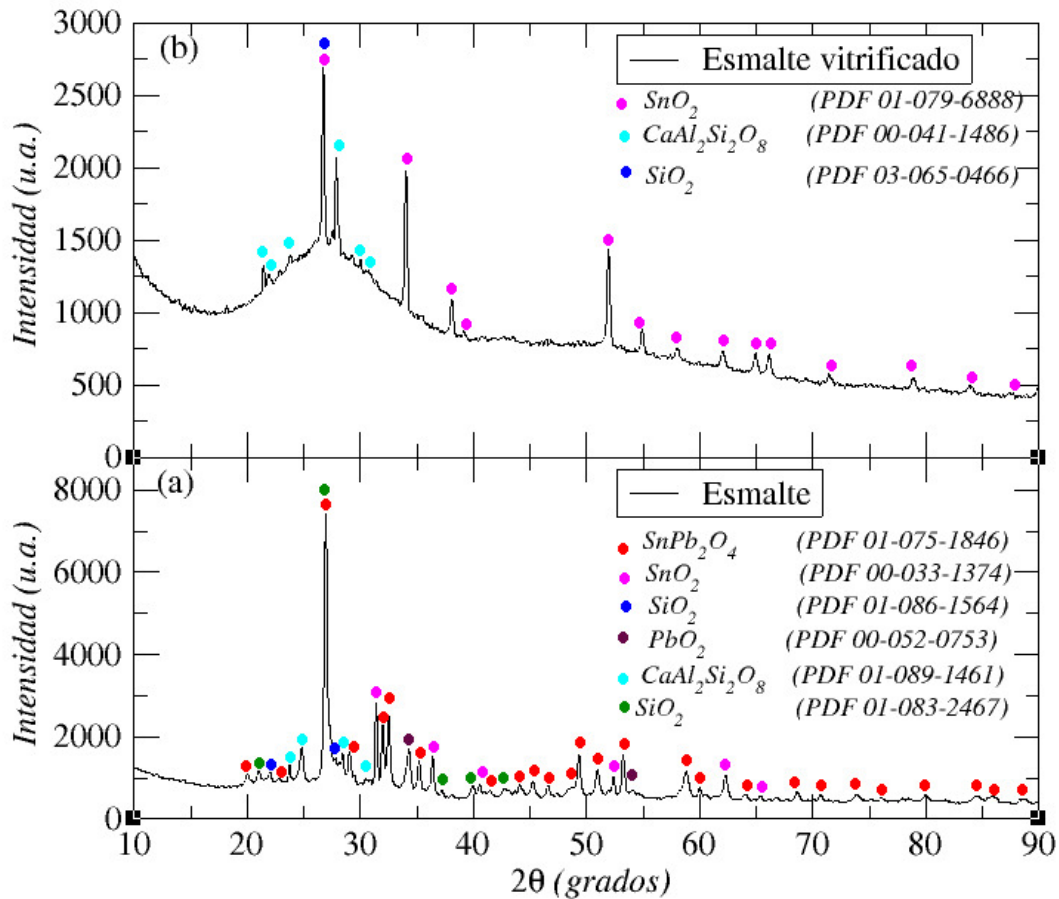


Figura 5.2 Patrón de difracción del esmalte en (a) sin tratamiento térmico y (b) con tratamiento térmico a $T = 1050$ °C.

5.3.2 Colorante naranja

El difractograma de rayos X del colorante naranja sin tratamiento térmico se observa en la **Figura 5.3a**, presenta diversas fases cristalinas, debido a los diferentes componentes artesanales que se utilizan en su elaboración. Se identificaron las siguientes fases cristalinas: el $SnPb_2O_4$ (PDF 01-075-1848) de fase ortorrómbica con pico de difracción más intenso en $2\theta = 26.878^\circ$ siendo la fase mayoritaria; el SnO_2 (PDF 01-071-5324) de fase tetragonal con picos intensos en $2\theta = 26.786^\circ$, 34.055° y 52.128° ; coesita (SiO_2 - PDF 01-075-4411) de fase monoclinica; SnO_2 (PDF 00-033-1374) de fase cubica; cuarzo bajo (SiO_2 - PDF 01-078-1258) de fase hexagonal; Fe_2O_3 (PDF 01-072-6229) de fase romboédrica y PbO_2 (PDF 00-050-1430) de fase cúbica. La composición artesanal del colorante naranja consiste en la greta ($SnPb_2O_4$) y almagre (Fe_2O_3) siendo estos responsables de la coloración naranja. Se ha encontrado que la relación del porcentaje en peso de Pb/Sn tiene un valor de 2.30 (**Tabla 5.1**), que está en el rango encontrado en la literatura para producir la coloración naranja [39]. Estos resultados están en concordancia con los análisis por EDS.

El difractograma de rayos X del colorante naranja vitrificado por tratamiento térmico, muestra un fondo amorfo relacionado con la fase amorfa del cuarzo, como se observa en

la **Figura 5.3b**. Se observa que la fase mayoritaria es el SnO_2 (PDF 01-079-6888) de fase tetragonal con picos intensos ubicados en $2\theta = 26.631^\circ$, 33.942° , 51.871° , 61.993° , 64.881° y 66.093° . Durante el tratamiento térmico, el SnPb_2O_4 , PbO_2 y SnO_2 se funden a temperaturas mayores a 700°C [33, 34]. El incremento de la temperatura permite obtener una buena distribución de cristales de SnO_2 en el vidriado. Por difusión los iones de plomo se incorporan en los sitios del estaño sin cambiar la estructura del SnO_2 y/o en la estructura del SnO_2 se crean defectos durante el tratamiento térmico y el plomo puede ocupar los sitios intersticiales [35, 36]. Es decir, que hay espacios vacíos entre los átomos o iones que están empaquetados en la red de estructura cristalina, estos espacios son posiciones intersticiales que pueden llenarse con otros átomos o iones que son diferentes de la red precursora.

El difractograma de rayos X de la fase vitrificada muestra ciertos picos de difracción de muy baja intensidad que están relacionados con pequeñas concentraciones de SnPb_2O_4 (PDF 01-075-1846) de fase ortorrómbica que no se alcanzaron a fundir. Además, se observan dos fases estables minoritarias correspondiente al cuarzo bajo (SiO_2 - PDF 03-065-0466, PDF 01-083-2473) de fase hexagonal.

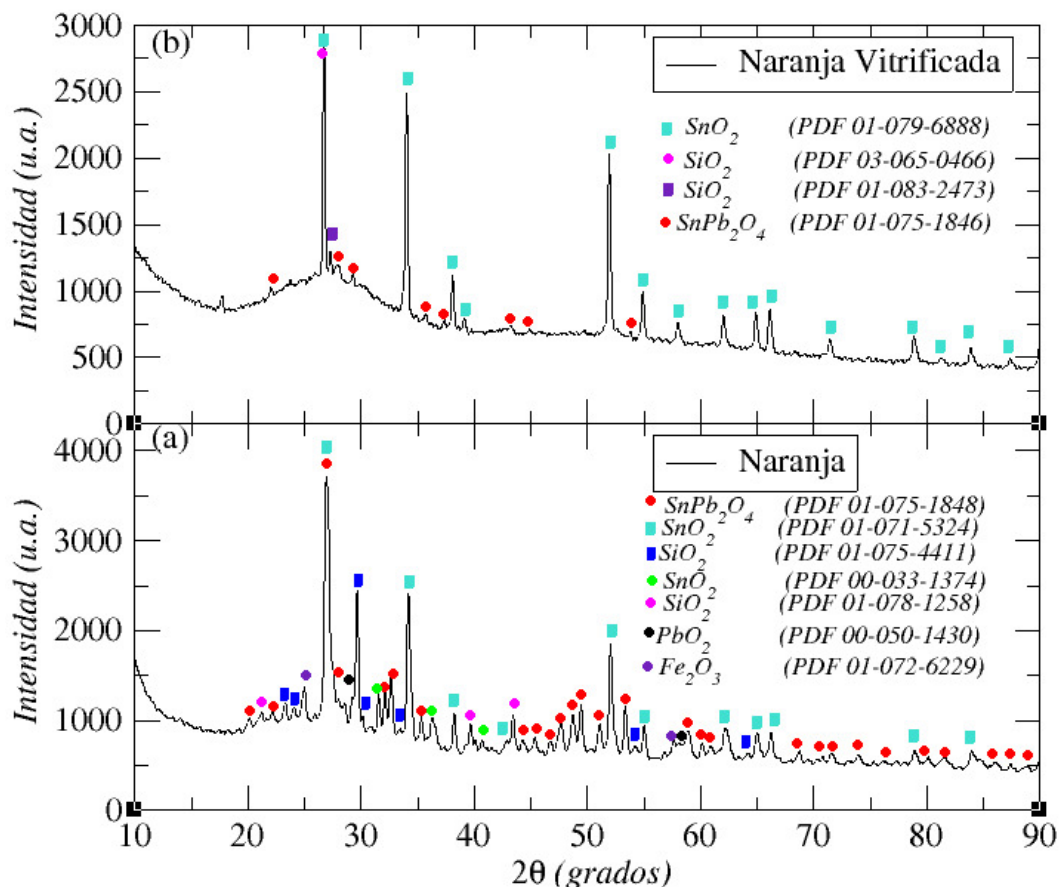


Figura 5.3 Patrón de difracción del colorante naranja en (a) sin tratamiento térmico y (b) con tratamiento térmico a $T = 1050^\circ\text{C}$.

5.3.3 Colorante amarillo

En el difractograma de rayos X de la **Figura 5.4a** se observan diferentes fases cristalinas correspondientes al colorante amarillo sin tratamiento térmico. Los resultados muestran una fase mayoritaria correspondiente al $SnPb_2O_4$ (PDF 01-075-1849) de fase ortorrómbica con pico de difracción más intenso en $2\theta = 26.919^\circ$. Además, se observan otras fases minoritarias tales como: el SnO_2 (PDF 01-079-6888) de fase tetragonal con pico de difracción más intenso en 26.631° ; el $Pb_2Sb_2O_7$ (PDF 01-073-1737) conocido como amarillo de Nápoles de fase cúbica con pico de difracción más intenso en 29.617° ; cristobalita (SiO_2 - PDF 00-003-0270) de fase ortorrómbica; Fe_2O_3 (PDF 01-072-6229) de fase romboédrica y cuarzo bajo (SiO_2 - PDF 01-078-1257) de fase hexagonal. De acuerdo al análisis por EDS que se muestra en la **Tabla 5.1** se ha encontrado que la relación del porcentaje en peso de Pb/Sn tiene un valor de 6.36, este valor es mayor que 3.5 (mínimo) encontrado en la literatura para producir el color amarillo, además del amarillo de Nápoles ($Pb_2Sb_2O_7$) [40].

El difractograma de rayos X del colorante amarillo vitrificado muestra un fondo amorfo, relacionado con la fase amorfa del cuarzo, como se observa en la **Figura 5.4b**. Los resultados del difractograma de rayos X muestran tres fases cristalinas: el $Pb_2Sb_2O_7$ (PDF 01-073-1737) de fase cúbica y estable durante el tratamiento térmico, siendo ésta la fase mayoritaria con picos de difracción más intensos ubicados en $2\theta = 29.617^\circ, 34.331^\circ, 49.339^\circ$ y 58.605° ; el SnO_2 (PDF 01-079-6888) de fase tetragonal con pico de difracción principal en 26.631° , que se recrystaliza cuando se funden el SnO_2 y $SnPb_2O_4$ a temperaturas mayores a $700^\circ C$. Durante el tratamiento térmico los compuestos $SnPb_2O_4$ y $Pb_2Sb_2O_7$ dan la coloración amarilla al cerámico [41, 42], donde el compuesto colorante se distribuye en la masa fundida en forma de iones. El ion se incorpora en la estructura, sustituyendo alguno de los cationes formadores de la red cristalina o como impureza [27, 36]. Por último, se observa una fase hexagonal y estable correspondiente al cuarzo bajo (SiO_2 - PDF 03-065-0466) con pico ubicado en 26.636° .

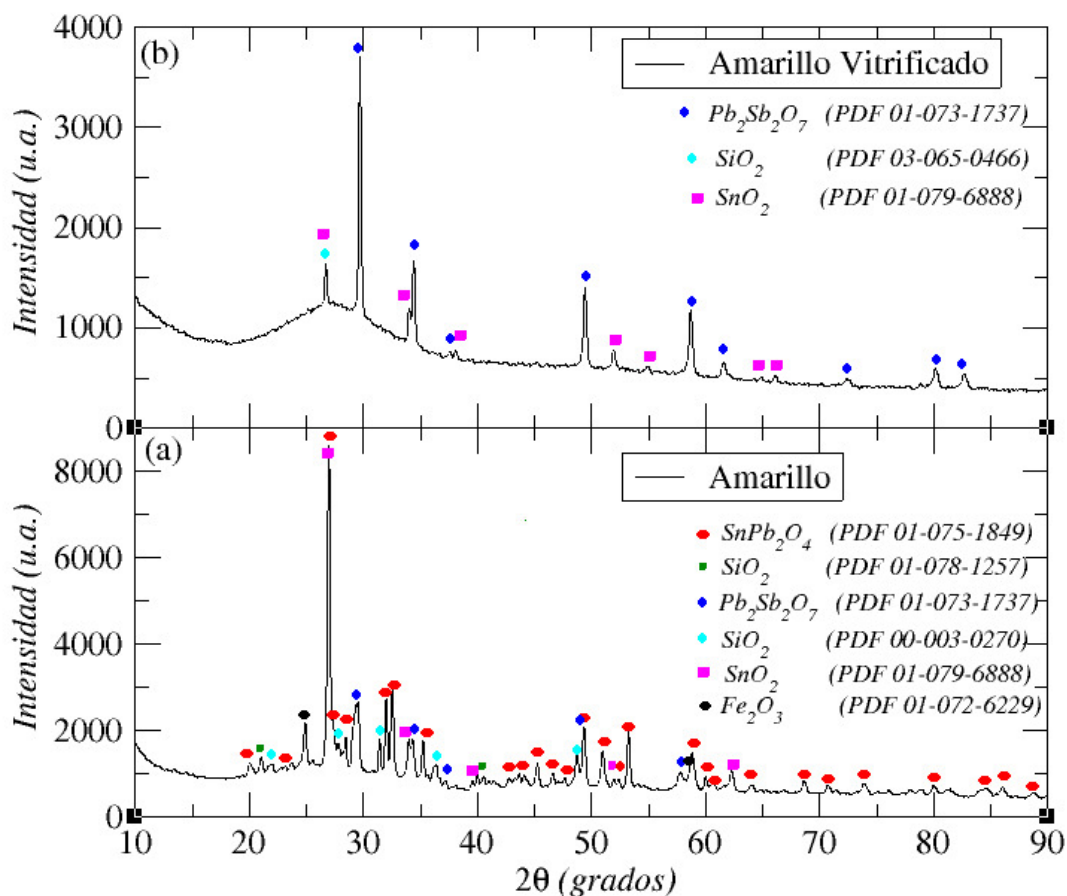


Figura 5.4 Patrón de difracción del colorante amarillo en (a) sin tratamiento térmico y (b) con tratamiento térmico a $T = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.3.4 Colorante azul fuerte

El difractograma de rayos X correspondiente al colorante azul fuerte sin tratamiento térmico se observa en la **Figura 5.5a**. Los resultados muestran diferentes fases cristalinas: el SnPb_2O_4 (PDF 01-075-1846) de fase ortorrómbica con pico de difracción más intenso en 26.807° siendo ésta la fase mayoritaria; anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - PDF 00-012-0301); cuarzo bajo (SiO_2 - PDF 01-077-8621) de fase hexagonal con pico intenso en 26.731° ; Pb_2O (PDF 00-002-0790) de fase cúbica; el SnO_2 (PDF 00-001-0657) de fase tetragonal; el SiO_2 (PDF 00-029-0085) y el CoO (PDF 00-042-1300) de fase cúbica, que es un óxido fundente. De acuerdo al análisis por EDS se observa que el porcentaje en peso del aluminio es 4.80 (ver **Tabla 5.1**) que contribuye a que el color azul sea más intenso y brillante en comparación con el colorante azul claro, siendo el porcentaje en peso del aluminio 3.26 [27, 43]. Siendo el azul fuerte uno de los colores más icónicos de la Talavera Poblana.

La **Figura 5.5b** muestra el difractograma de rayos X del colorante azul fuerte vitrificado, con fondo amorfo relacionado con la fase amorfa del cuarzo. Los resultados muestran una fase mayoritaria, la fase tetragonal correspondiente al SnO_2 (PDF 01-079-6888) que se recrystalizó después de la masa fundida del SnPb_2O_4 , Pb_2O y SnO_2 , con picos principales

ubicados en 26.631° , 33.942° , 38.017° , 51.871° y 54.854° . Por difusión, los iones de *Pb* están distribuidos de forma heterogénea dentro de la matriz. En la estructura del SnO_2 se crean defectos durante el tratamiento térmico y el plomo puede ocupar los sitios intersticiales, es decir, que iones diferentes de los de la red precursora pueden ocupar estos sitios [36].

Además, se observan dos fases minoritarias y estables: anortita ($CaAl_2Si_2O_8$ - PDF 00-041-1486) y el cuarzo bajo (SiO_2 - PDF 03-065-0466) de fase hexagonal con pico intenso en 26.636° . Los iones de cobalto Co^{2+} son responsables de la coloración azul en los cerámicos, estos iones están distribuidos de forma heterogénea en la matriz y firmemente rodeados por cristales de anortita $CaAl_2Si_2O_8$ [37]. Por esta razón, CoO no se observa en el difractograma de rayos X porque sus picos de difracción son de muy baja intensidad que están relacionados con pequeñas concentraciones de CoO .

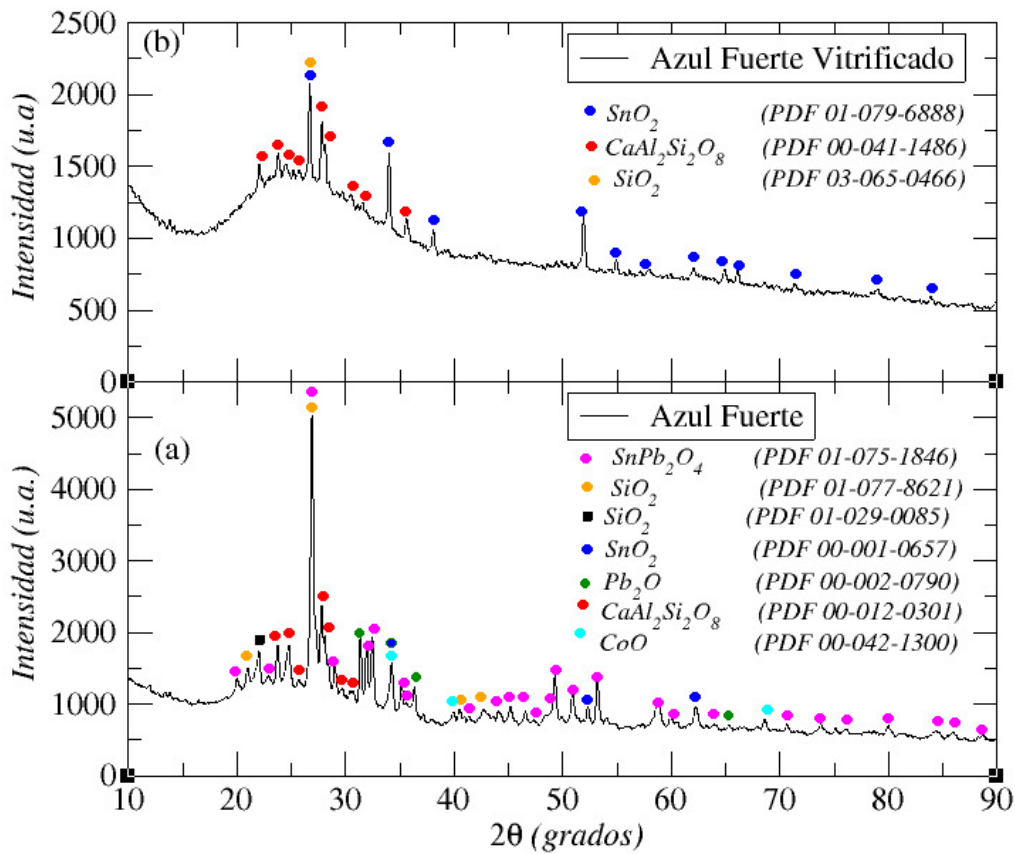


Figura 5.5 Patrón de difracción del colorante azul fuerte en (a) sin tratamiento térmico y (b) con tratamiento térmico a $T = 1050^\circ C$.

5.3.5 Colorante azul claro

El patrón de difracción de rayos X correspondiente al colorante azul claro sin tratamiento térmico se muestra en la **Figura 5.6a**. Los resultados muestran diferentes fases cristalinas, la fase ortorrómbica correspondiente al $SnPb_2O_4$ (PDF 01-075-1846), siendo ésta la fase mayoritaria con pico de difracción más intenso en 26.878° . También se observan fases minoritarias: cuarzo bajo (SiO_2 - PDF 01-083-2471) de fase hexagonal con pico de

difracción intenso en 27.079° ; el SiO_2 (PDF 00-029-0085); el PbO_2 (PDF 00-052-0753) de fase ortorrómbica; el SnO_2 (PDF 00-033-1374) de fase cúbica; anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - PDF 01-089-1460) y el CoO (PDF 00-042-1300) de fase cúbica. El azul fuerte tiene más Al y menos Sn que el azul claro, a esto se debe la diferente tonalidad (**Tabla 5.1**) [27, 43].

La **Figura 5.6b** muestra el difractograma de rayos X del colorante azul claro vitrificado con fondo amorfo. Los resultados muestran que la fase mayoritaria es el SnO_2 (PDF 01-079-6888) de fase tetragonal con picos principales ubicados en $2\theta = 26.631^\circ, 33.942^\circ, 38.017^\circ, 51.871^\circ$ y 54.854° que se recrystalizó inmediatamente después que el PbO_2 , SnPb_2O_4 y SnO_2 se fundieran. Los iones de Pb ocupan las posiciones del SnO_2 de forma intersticial [36]. Además, se observan dos fases minoritarias y estables: anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - PDF 00-002-0537) y el cuarzo bajo (SiO_2 - PDF 03-065-0466) de fase hexagonal con pico intenso en 26.636° . Los iones de cobalto Co^{2+} están distribuidos de forma heterogénea en la matriz y firmemente rodeados por cristales de anortita $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ [37]. Por esta razón, CoO no se observa en el difractograma de rayos X porque sus picos de difracción son de muy baja intensidad que están relacionados con pequeñas concentraciones de CoO .

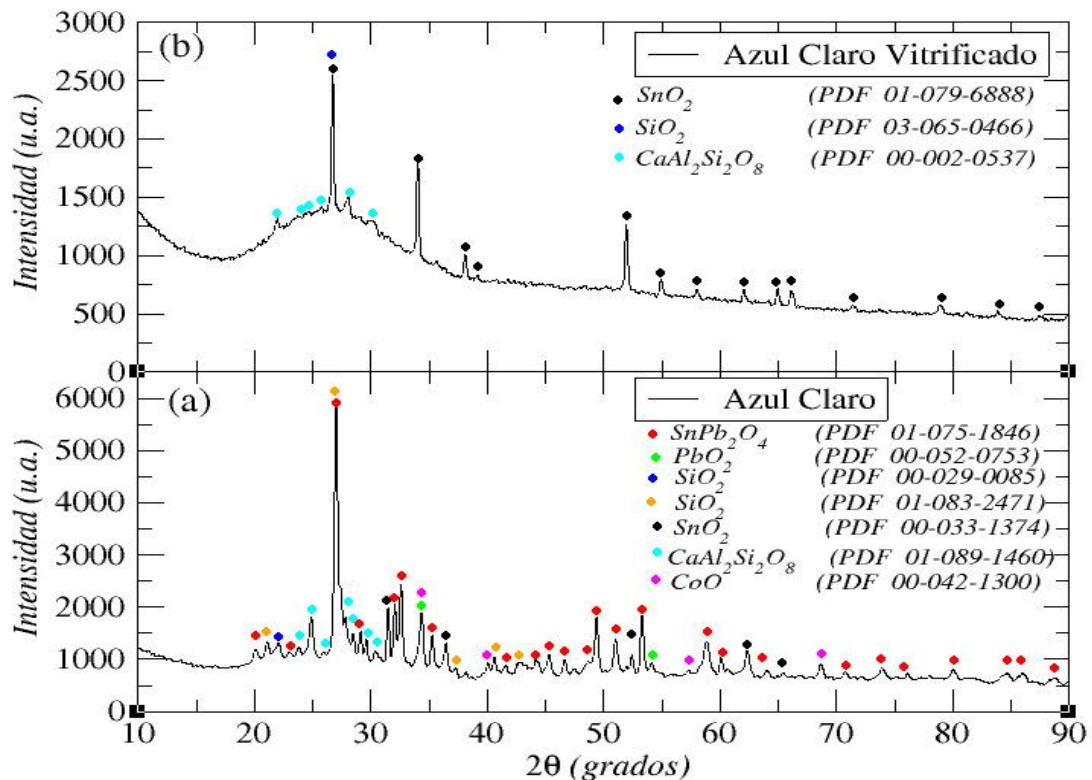


Figura 5.6 Patrón de difracción del colorante azul claro en (a) sin tratamiento térmico y (b) con tratamiento térmico a $T = 1050^\circ\text{C}$.

5.3.6 Colorante negro

La **Figura 5.7a** muestra el difractograma de rayos X correspondiente al colorante negro sin tratamiento térmico. Los resultados muestran diferentes fases cristalinas, el $SnPb_2O_4$ (PDF 01-075-1849) de fase ortorrómbica con pico de difracción más intenso en 26.919° siendo ésta la fase mayoritaria y fases cristalinas minoritarias: el SnO_2 (PDF 00-033-1374) de fase cúbica con pico de difracción más intenso en 31.452° ; SiO_2 (PDF 00-029-0085); SiO_2 (PDF 01-083-2471) de fase hexagonal y hematita (Fe_2O_3 - PDF 01-080-5413) de fase romboédrica. La hematita Fe_2O_3 es uno de los compuestos más utilizados para desarrollar la coloración negra en la fase vítrea como se asevera en la literatura [44], además este resultado está en concordancia con los análisis de EDS de la **Tabla 5.1**.

Por otro lado, la **Figura 5.7b** muestra el difractograma de rayos X del colorante negro vitrificado. En contraste a la **Figura 5.7a** el patrón de difracción de rayos X muestra un fondo amorfo. El patrón de difracción muestra la hematita (Fe_2O_3 - PDF 01-089-8104) de fase romboédrica y estable durante el tratamiento térmico. Durante el calentamiento $SnPb_2O_4$ y SnO_2 se funden dando lugar a la recrystalización del SnO_2 (PDF 01-079-6888) de fase tetragonal con picos de difracción más intensos en 26.631° , 33.942° y 51.871° , siendo ésta la fase mayoritaria. Por difusión, durante el tratamiento térmico los iones de plomo están distribuidos heterogéneamente en la matriz y puede ocupar los sitios intersticiales de la estructura del SnO_2 [36]. Por último, se observa una fase estable correspondiente al cuarzo bajo (SiO_2 - PDF 03-065-0466) de fase hexagonal con pico de difracción más intenso en 26.636° .

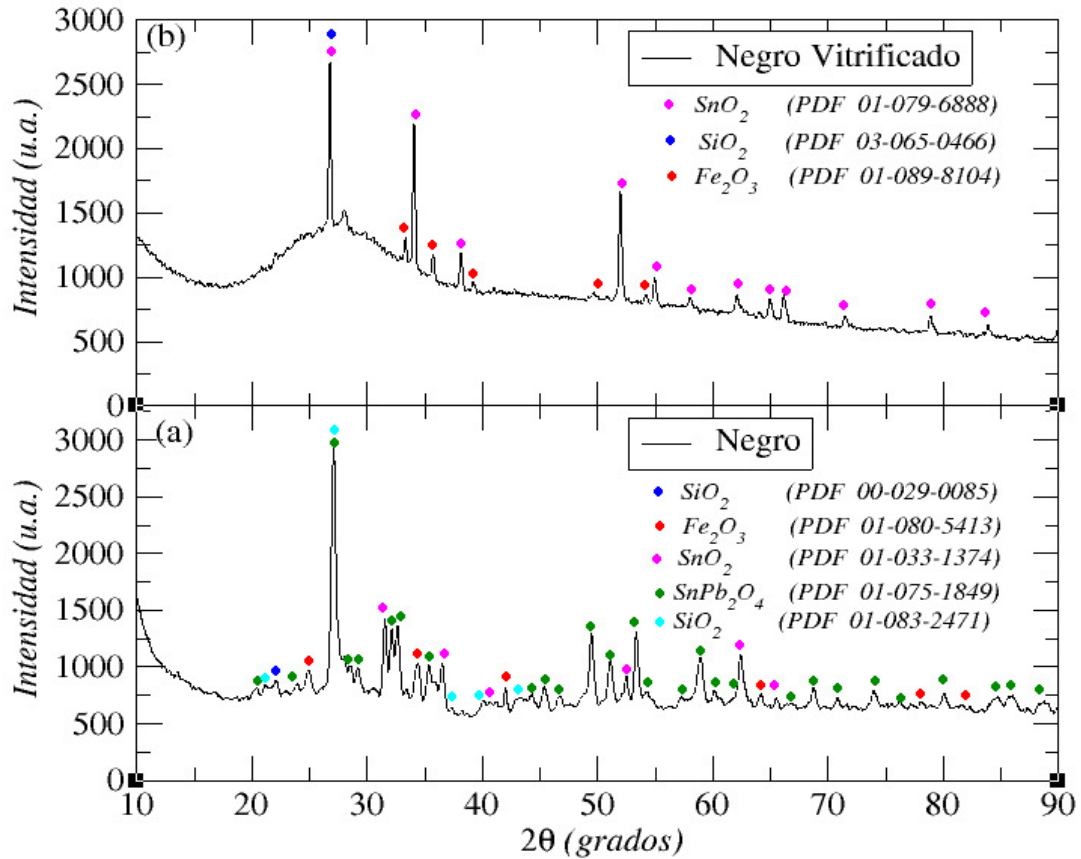


Figura 5.7 Patrón de difracción del colorante negro en (a) sin tratamiento térmico y (b) con tratamiento térmico a $T = 1050$ °C.

5.3.7 Colorante café

En el difractograma de rayos X de la **Figura 5.8a** se observan diferentes fases cristalinas correspondientes al colorante café sin tratamiento térmico. Los resultados muestran una fase mayoritaria correspondiente al $SnPb_2O_4$ (PDF 01-075-1846) de fase ortorrómbica, con pico de difracción más intenso en 26.878° ; el SnO_2 (PDF 01-079-06888) de fase tetragonal con pico de difracción más intenso en 26.631° ; cristobalita (SiO_2 - PDF 00-003-0270) de fase ortorrómbica; cuarzo bajo (SiO_2 - PDF 01-070-2538) de fase hexagonal; SnO_2 (PDF 00-033-1374) de fase cúbica y hematita (Fe_2O_3 - PDF 01-08-0599) de fase romboédrica, siendo este último responsable de la coloración marrón-café [44].

El patrón de difracción de rayos X del colorante café vitrificado muestra un fondo amorfo como se observa en la **Figura 5.8b**. Los resultados muestran tres fases cristalinas, siendo la fase mayoritaria el SnO_2 (PDF 01-079-6888) de fase tetragonal con picos de difracción más intensos en 26.631° , 33.942° , 38.017° , 51.871° y 54.854° . La recrystalización del SnO_2 se desarrolla después de que se fundieran el $SnPb_2O_4$ y SnO_2 durante el tratamiento térmico. Por difusión los iones de Pb están distribuidos de forma heterogénea dentro de la matriz. Esto indica la incorporación de plomo a los sitios de estaño sin cambiar la

estructura de la fase del SnO_2 [35]. Durante el calentamiento en la estructura del óxido de estaño se crean defectos donde el plomo puede ocupar los sitios intersticiales [36]. Además, se observan dos fases minoritarias y estables: el cuarzo bajo (SiO_2 - PDF 03-065-0466) de fase hexagonal con pico de difracción más intenso en 26.636° y hematita (Fe_2O_3 - PDF 01-084-0307) de fase romboédrica.

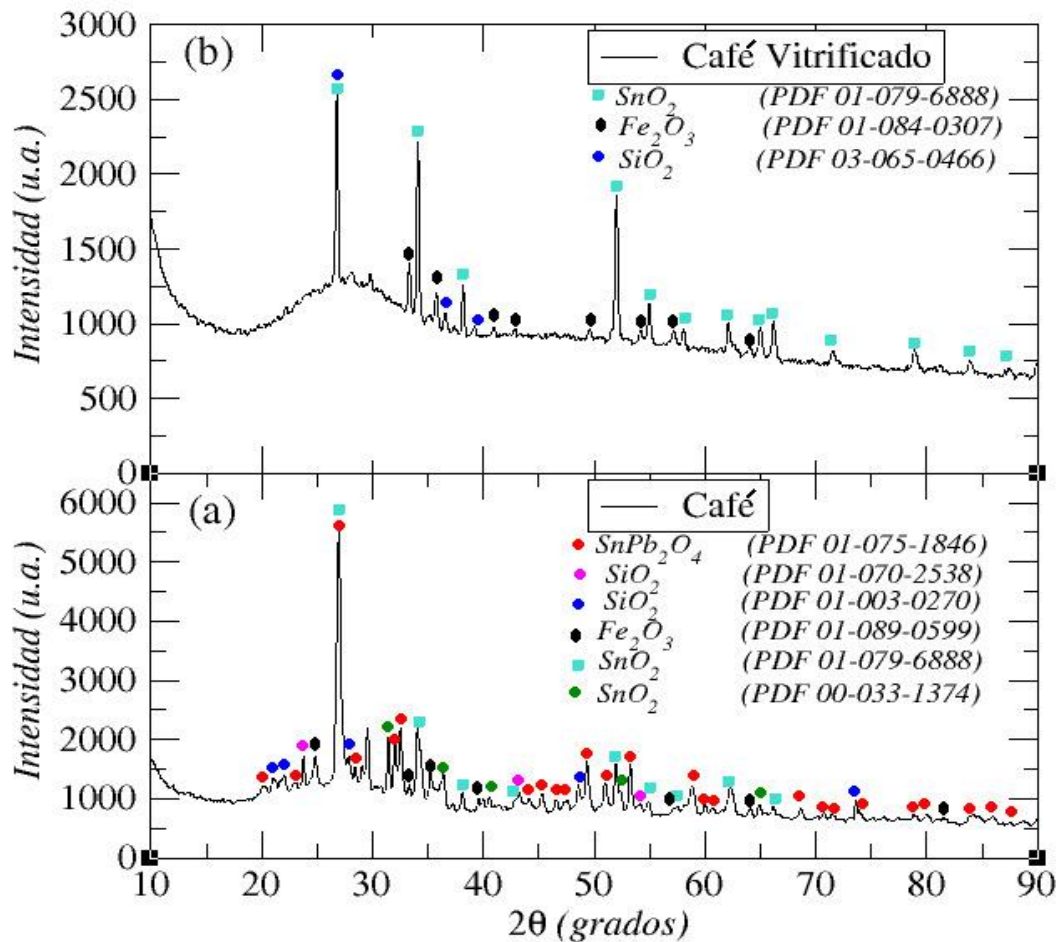


Figura 5.8 Patrón de difracción del colorante café en (a) sin tratamiento térmico y (b) con tratamiento térmico a $T = 1050^\circ\text{C}$.

5.3.8 Colorante verde

La **Figura 5.9a** muestra el difractograma de rayos X correspondiente al colorante verde sin tratamiento térmico. Los resultados muestran que la fase mayoritaria es el SnPb_2O_4 (PDF 01-075-1847) de fase ortorrómbica con pico de difracción más intenso en 26.894° . También se observan diferentes fases cristalinas minoritarias: cuarzo bajo (SiO_2 - PDF 03-065-0466) de fase hexagonal con pico de difracción más intenso en 26.636° ; el Pb_2O (PDF 00-002-0790) de fase cúbica; el SnO_2 (PDF 01-079-6887) de fase tetragonal; calcita (CaCO_3 - PDF 00-017-0763) de fase ortorrómbica y cuprita (Cu_2O - PDF 03-065-3288) de fase cúbica, este último es un óxido fundente.

El difractograma de rayos X del colorante verde vitrificado sometido a un tratamiento térmico muestra un fondo amorfo como se muestra en la **Figura 5.9b**. El SnPb_2O_4 , SnO_2 y Pb_2O se funden a temperaturas mayores de $700\text{ }^\circ\text{C}$ y la masa fundida se recristaliza en SnO_2 (PDF 01-079-6888) de fase tetragonal con picos de difracción más intensos en 26.631° , 33.942° , 51.871° y 54.854° . Como consecuencia, los iones de plomo sufren difusión dentro de la matriz [33, 34] y durante el tratamiento térmico en la estructura del óxido de estaño se crean defectos donde el plomo puede ocuparlos de forma intersticial [36]. También se observan diferentes fases cristalinas minoritarias: el cuarzo bajo (SiO_2 - PDF 01-085-0798) de fase hexagonal con pico de difracción intenso en 26.639° ; PbO_2 (PDF 00-052-0752) de fase ortorrómbica con pico de difracción intenso en 30.099° ; calcita (CaCO_3 - PDF 01-087-4634) de fase ortorrómbica; coesita (SiO_2 - PDF 01-075-4403) de fase monoclinica y cuprita (Cu_2O - PDF 01-078-5773) de fase cúbica.

En el difractograma de rayos X en su fase vitrificada se observan picos de menor intensidad que están relacionadas con pequeñas cantidades de Cu_2O . De acuerdo a la literatura, el ion cobre se distribuye heterogéneamente dentro de la matriz vítrea a altas temperaturas y estos iones son los responsables de la coloración verde [45, 46].

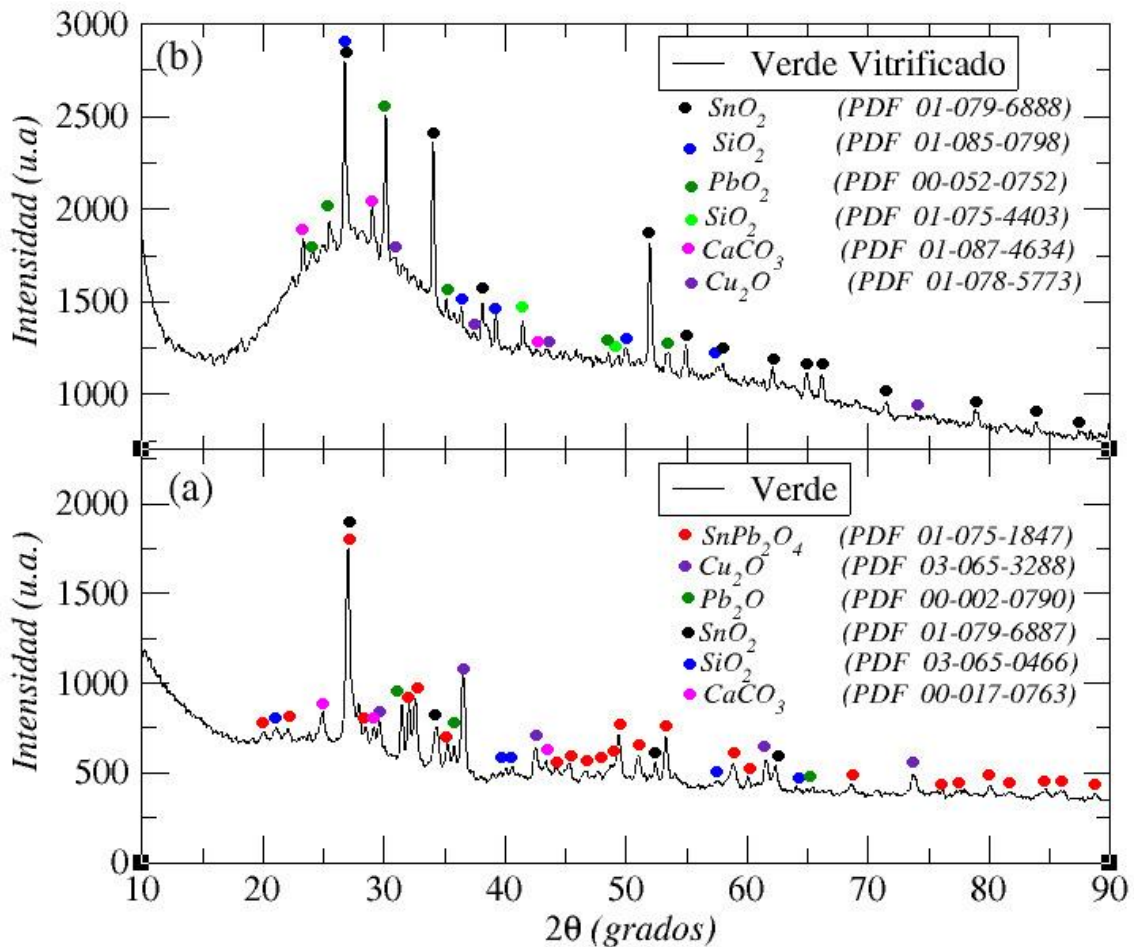


Figura 5.9 Patrón de difracción del colorante verde en (a) sin tratamiento térmico y (b) con tratamiento térmico a $T = 1050\text{ }^\circ\text{C}$.

En esta sección se presentaron los difractogramas de rayos X del esmalte y de los colorantes sin tratamiento térmico. Los resultados mostraron diferentes fases cristalinas, se encontró que la fase cristalina mayoritaria del esmalte y los colorantes previamente esmaltados es la fase ortorrómbica correspondiente al $SnPb_2O_4$ y entre otras fases minoritarias. Cuando las muestras son sometidas a un tratamiento térmico, los difractogramas de rayos X del esmalte y de los colorantes muestran un fondo amorfo asociado a la fase amorfa del cuarzo. En estos difractogramas se observaron diferentes fases cristalinas, siendo la fase mayoritaria el SnO_2 de fase tetragonal, excepto en el colorante amarillo siendo la fase mayoritaria la fase cúbica correspondiente al $Pb_2Sb_2O_7$. Adicionalmente, la anortita ($CaAl_2Si_2O_8$), $Pb_2Sb_2O_7$, cuarzo bajo (SiO_2), hematita (Fe_2O_3), cuprita (Cu_2O) y la calcita ($CaCO_3$) son estables durante el tratamiento térmico y no cambian de fase cristalina. Mediante el análisis de los difractogramas de rayos X se ha mostrado que los cerámicos de color se obtienen con la adición de compuestos: SnO_2 (blanco), $SnPb_2O_4 - Fe_2O_3$ (naranja), $SnPb_2O_4 - Pb_2Sb_2O_7$ (amarillo), CoO (azul fuerte y azul claro), Fe_2O_3 (negro y café) y Cu_2O (verde).

5.4 Análisis por tomografía computarizada de rayos X

La **Figura 5.10** muestra tomogramas (fotografías de cortes en diferentes planos por rayos X) de las muestras de jahuete previamente esmaltado y aplicados con los diferentes colorantes con tratamiento térmico. Las imágenes muestran dos cortes en diferentes planos, lateral (X-Z) y frontal (X-Y). La interfaz que comprende la zona esmalte-colorante en su fase vitrificada, se observan varios poros de distintos volúmenes.

El mecanismo de formación de los poros en la matriz vítrea está relacionado con la composición química elemental del jahuete-esmalte y el colorante. Durante el incremento de la temperatura se liberan gases de la masa esmalte-colorante, estos gases forman burbujas que quedan atrapadas en la masa fundida y no pueden escapar a la superficie debido a la viscosidad de la masa fundida formándose los poros durante el proceso de enfriamiento. Por desprendimiento de CO_2 y H_2O también favorecen la formación de los poros, de acuerdo a la literatura [43]. Las burbujas comienzan a formarse alrededor de los 700 °C, una vez formada una burbuja, normalmente tiene que viajar hasta la superficie donde estalla; las burbujas pequeñas tienden a disolverse y las burbujas grandes tienden a crecer. El volumen de los poros es determinado por la viscosidad de la masa fundida. La viscosidad de la masa fundida es esencial para que se extienda uniformemente sobre la superficie del jahuete, evite el derrame y la formación de burbujas en la superficie vitrificada, este mecanismo depende de la composición química del esmalte-colorante, siendo la alúmina, el compuesto más importante para controlarla ya que regula la viscosidad cuando este se encuentra fundido, evitando que pueda escurrir por las paredes de la pieza cerámica [27, 43].

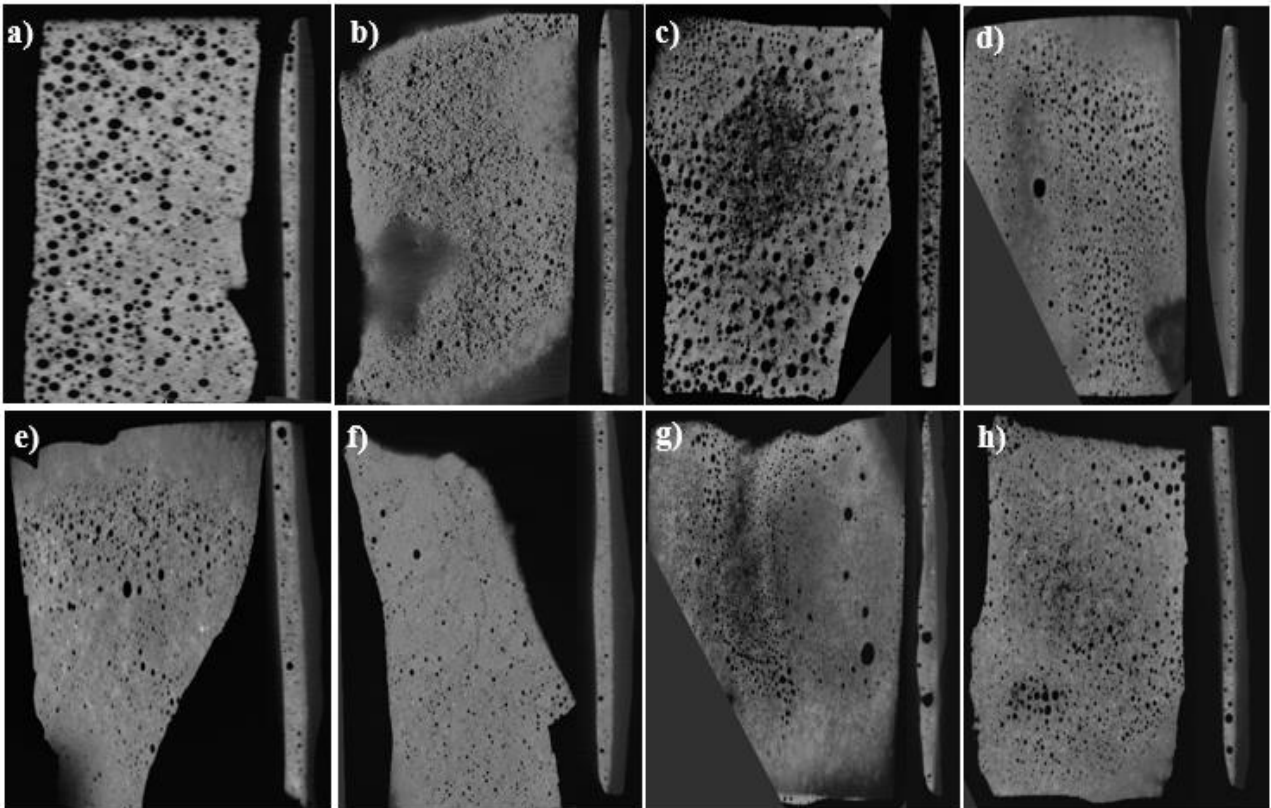


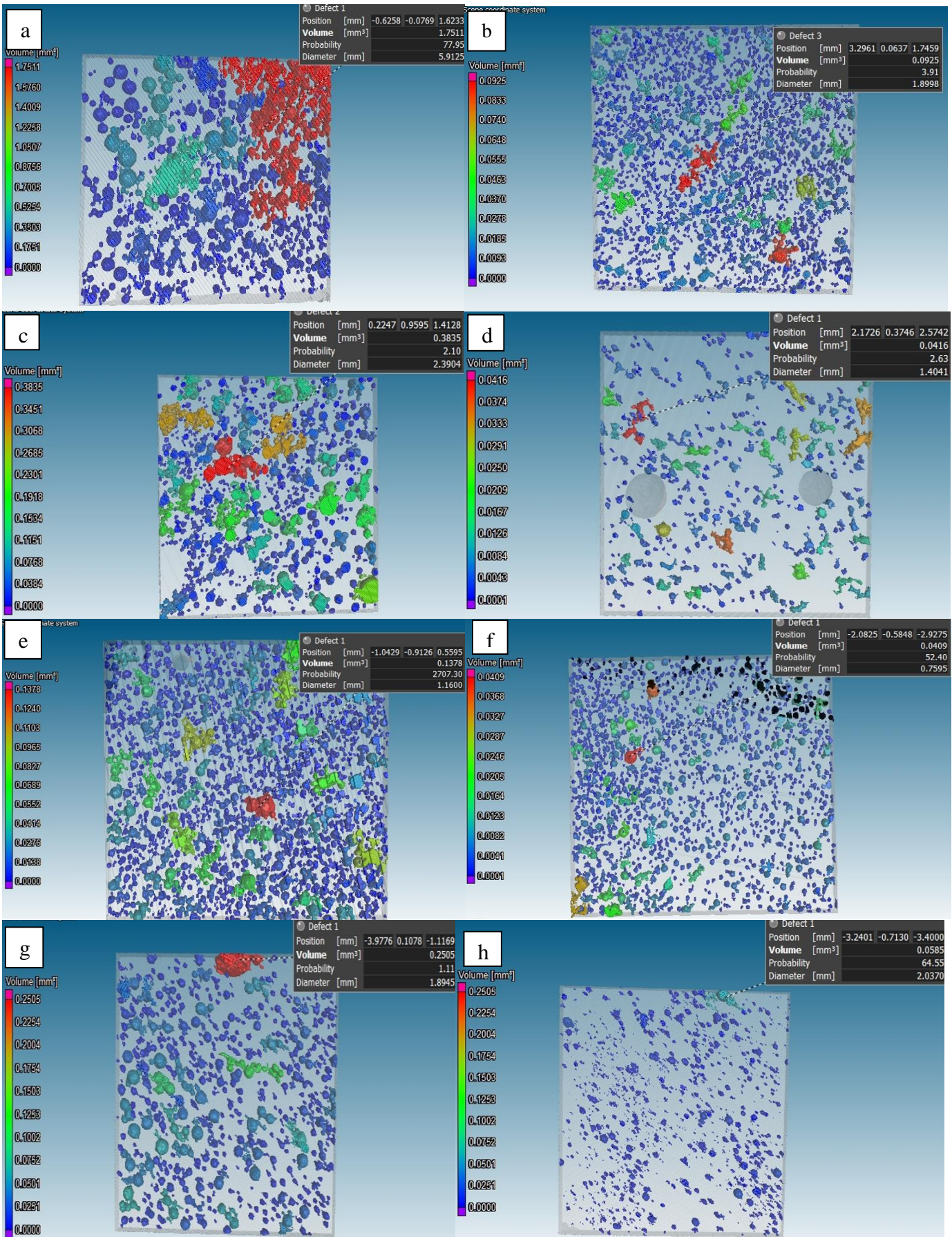
Figura 5.10 Tomogramas de rayos X: a) esmalte, b) naranja, c) amarillo, d) azul fuerte, e) negro, f) café, g) verde y h) azul claro.

5.4.1 Análisis de porosidad

Para este análisis se realiza una reconstrucción tridimensional de las muestras vitrificadas del esmalte y los diferentes colorantes, que se muestran en la **Figura 4.4b**. Para este propósito se ha utilizado el software VGstudio Max 3.3. En particular, se realiza el análisis en una región de interés (ROI, por sus siglas en inglés Region On Interest) con dimensiones de $8\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ para cada muestra.

La **Figura 5.11** muestra los resultados de la distribución volumétrica de los poros correspondiente: a) esmalte, b) naranja, c) amarillo, d) verde, e) negro f) café, g) azul fuerte inferior, h) azul fuerte superior y i) azul claro, mediante la técnica de tomografía computarizada de rayos X. Las imágenes muestran una vista en 3D de la morfología interna, en donde el volumen de los poros está codificado por la barra en colores, siendo el color rojo el volumen máximo detectado y el azul el volumen mínimo detectado. La porosidad del esmalte (ver **Figura 5.11a**) muestra poros de mayor volumen en comparación con los poros de las demás muestras (colorantes), siendo el volumen máximo detectado 1.7511 mm^3 . También se pueden observar varios poros interconectados, esto es debido a la cantidad de agua absorbida por todo el cuerpo, la cual disminuye durante el tratamiento térmico [47]. Posiblemente, la presencia de metales alcalinos y alcalinos térreos disminuye la porosidad de manera significativa, propio de la composición química de los colorantes. Las imágenes de la **Figura 5.11g** y **Figura 5.11h**

corresponden al colorante azul fuerte, corte frontal inferior y corte frontal superior (cerca de la superficie), respectivamente. Muestran que el volumen máximo detectado en el corte frontal inferior es 0.2505 mm^3 y en el corte frontal superior es 0.0585 mm^3 . Es decir, el volumen de los poros disminuye considerablemente alrededor de la superficie, en esta zona la distribución del volumen de los poros es relativamente uniforme. Esto es debido a que la presión de vapor superficial de pequeños poros es muy alta y entonces los gases dentro de estos poros tienden a fluir hacia los poros más grandes acompañado de una expansión constante, como afirma la referencia [48].



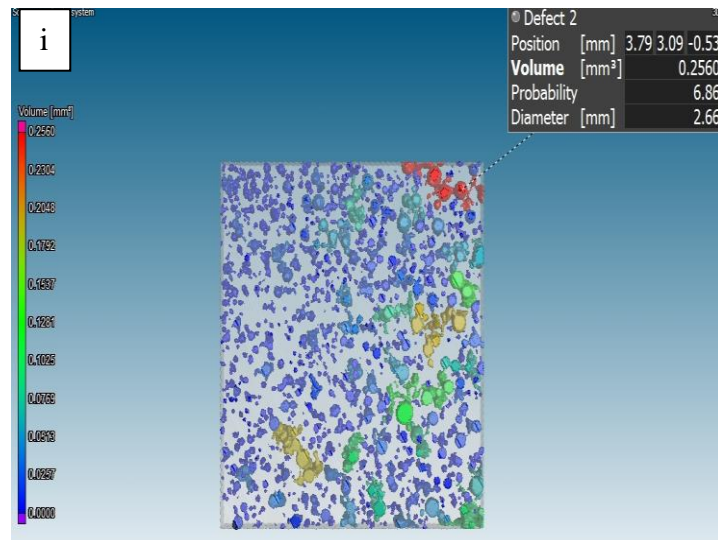


Figura 5.11 Análisis de porosidad: a) esmalte, b) naranja, c) amarillo, d) verde, e) negro f) café, g) azul fuerte inferior, h) azul fuerte superior y i) azul claro.

En la **Tabla 5.3** se muestran los resultados del número total de poros, el volumen del material examinado, volumen de defecto (volumen total de los poros que se encuentran dentro del material examinado) y la fracción de volumen (la razón del volumen del defecto con respecto al volumen total) del esmalte y de los diferentes colorantes vitrificados. Se observa que el volumen de defecto en el esmalte es mayor en comparación a los diferentes colorantes a temperatura de 1050 °C. Esto es debido a la composición química elemental de los colorantes, los cuales ayudan a reducir el volumen de los poros. En el caso particular del colorante azul fuerte se observa mayor cantidad de poros cerca de la superficie, pero con menor volumen de defecto, esto se debe que durante el tratamiento térmico la masa fundida fluye hacia los poros reduciendo su volumen, como consecuencia, se muestra mayor vitrificación, mientras que el azul fuerte inferior muestra que la cantidad de poros disminuye, pero el volumen de defecto incrementa.

Tabla 5.3 Características del análisis de porosidad

Colorantes Vitrificados	Número de poros	Volumen del material (mm^3)	Volumen del defecto (mm^3)	Fracción de volumen (%)
Esmalte	349	22.9128	7.7099	0.25
Azul fuerte inferior	441	27.8270	4.1731	0.13
Azul fuerte superior	1061	30.8864	1.1119	0.03
Azul claro	822	26.8585	5.1418	0.16
Amarillo	546	25.5877	6.4124	0.20
Naranja	1371	28.5848	3.4152	0.10
Café	1398	29.3701	2.6281	0.09
Negro	1418	26.9729	4.9582	0.15
Verde	410	30.2598	1.3448	0.04

VI. Conclusiones

En este trabajo se han elaborado las muestras de jahuets con esmalte y diferentes colorantes aplicados sobre la superficie del jahuete esmaltado a temperatura ambiente. Luego, estas muestras fueron sometidos a un tratamiento térmico a 1050 °C, así como lo realizan en la Casa de Talavera Celia para la elaboración de la cerámica Talavera Poblana. De esta forma se obtuvieron las muestras para su caracterización mediante las técnicas de espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS), difracción de rayos X (XRD) y tomografía computarizada de rayos X (XCT) en donde se determinaron la composición química elemental, fases cristalinas y morfología interna, respectivamente.

La textura superficial del esmalte y los diferentes colorantes sometidos a un tratamiento térmico a 1050 °C, muestra que los colorantes: azul fuerte, amarillo, negro y café, tienen superficies más brillantes y lisas, esto se debe a altas concentraciones de fundentes alcalinos. En contraste, los colorantes naranja, verde y azul claro muestran superficies opacas y menos brillantes, esto se debe a altas concentraciones de fundentes alcalino-térreos.

La composición química elemental del esmalte y de los colorantes aplicados al jahuete previamente esmaltado han sido evaluados mediante EDS, antes y después del tratamiento térmico. Se encontró la presencia de metales alcalinos (*Na, K*), metales alcalinotérreos (*Ca, Mg*), metales de transición (*Fe, Cu*), metaloides (*Si, Sb*), otros metales (*Al, Sn, Pb*) y no metales (*O, C*) en las muestras sin tratamiento térmico. Por otro lado, en su fase vitrificada, los resultados muestran la presencia de metales alcalinos (*Na, K*), metales alcalino-térreos (*Ca, Mg*), metales de transición (*Fe, Cu, Ni*), metaloides (*Si*), otros metales (*Al, Pb*) y no metales (*O, C*). La composición química final del esmalte y los colorantes en su fase vitrificada sufren cambios en contraste con aquellos sin tratamiento térmico. En particular, el porcentaje en peso del estaño no se detecta en la superficie vitrificada y el plomo disminuye considerablemente. Esto se debe a que los componentes, en su conjunto, se funden y los átomos o iones son libres de moverse y difundirse dentro de la matriz, por lo que estos elementos no se encuentran en la superficie vitrificada.

Los difractogramas de rayos X del esmalte y de los colorantes sin tratamiento térmico mostraron diferentes fases cristalinas. Se encontró que la fase cristalina mayoritaria es la fase ortorrómbica correspondiente al $SnPb_2O_4$ y también otras fases minoritarias. Por otro lado, la coloración del jahuete previamente esmaltado se consigue mediante la incorporación de compuestos, que se distribuyen en la masa fundida durante el tratamiento térmico. Los compuestos que dan la coloración en los cerámicos son: SnO_2 (blanco opaco), $SnPb_2O_4 - Fe_2O_3$ (naranja), $SnPb_2O_4 - Pb_2Sb_2O_7$ (amarillo), CoO (azul fuerte y azul claro), Fe_2O_3 (negro y café) y Cu_2O (verde).

Los difractogramas de rayos X después del tratamiento térmico muestran un fondo amorfo relacionado con la fase amorfa del SiO_2 que es una característica principal de la

vitrificación llevada a cabo en el cerámico. En estos difractogramas se observaron diferentes fases cristalinas, siendo la fase mayoritaria el SnO_2 de fase tetragonal, excepto en el colorante amarillo que es la fase cúbica correspondiente al $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$. Adicionalmente, los compuestos anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, cuarzo bajo (SiO_2), hematita (Fe_2O_3), cuprita (Cu_2O) y la calcita (CaCO_3) son estables durante el tratamiento térmico y no cambian de fase cristalina. Los resultados muestran que durante el tratamiento térmico los cerámicos en este estudio sufren transformaciones estructurales y cristalinas.

Finalmente, se ha caracterizado la estructura interna de las muestras del esmalte y los colorantes aplicados sobre el jahuete esmaltado en su fase vitrificada mediante la técnica de tomografía de rayos X. Se encontró que el mecanismo de formación de los poros en la matriz vítrea está relacionado con la composición química del jahuete-esmalte y colorante, la temperatura y la viscosidad de la masa fundida. En particular, se observó que el volumen máximo del poro detectado en el esmalte es más grande en comparación con los colorantes aplicados. Esto se debe a la composición química elemental de los colorantes, que durante el tratamiento térmico la masa fundida fluye hacia los poros reduciendo su volumen. Por lo tanto, se obtienen mejores propiedades mecánicas en el producto final de la Talavera.

Este trabajo contribuye al estudio de las propiedades físico-químicas de la Talavera Poblana que es un Patrimonio Cultural Inmaterial de la Humanidad declarada por la UNESCO. Los conocimientos adquiridos respecto a la influencia de los colorantes, los diferentes tipos de cristalización y la difusión de los iones metálicos en la red cristalina durante el proceso de vitrificación ayudarán a los artesanos a controlar mejor la síntesis de los colorantes y esto aportará un mejor conocimiento de su producto.

Bibliografía

- [1] Domínguez, J. M., & Schifter, I. (1992). Las arcillas: el barro noble. México: Fondo de Cultura Económica, pp. 30-35.
- [2] Vargas Serrano, R. (2014). Figuras de la propiedad industrial como alternativa efectiva de desarrollo económico, ejemplo: Denominación de origen, caso Talavera Puebla.
- [3] Diario Oficial de la Federación, (1997). Declaratoria general de la Denominación de Origen Talavera, primera sección, México, Distrito Federal, pp. 2-7.
- [4] Orna, M. V. (2013). The chemical history of color. Heidelberg: Springer. Department of Chemistry, pp. 111-125.
- [5] Callister, W. D. (1995). Ciencia e Ingeniería de los Materiales William D. Callister. Department of Materials Science and Engineering The University of Utah.: Reverté, 50-180.
- [6] Nigay, P. M., Cutard, T., Nzihou, A. (2017). The impact of heat treatment on the microstructure of a clay ceramic and its thermal and mechanical properties. *Ceramics International*, 43(2), 1747-1754.
- [7] Pinto, A. (2011). Materiales y materias primas: Cerámicos. Ministerio de Educación. Instituto Nacional de Educación Tecnológica. Saavedra. C1229ACE. Ciudad Autónoma de Buenos Aires. República Argentina, 789.
- [8] Castro Morales, E. (1981). Puebla ciudad de los Ángeles y Zaragoza. Puebla monumental, Ed. Fomento Cultural Banamex, México, p. 15.
- [9] Smith, W. F., Hashemi, J., Cázares, G. N., & González-Caver, P. A. (2006). Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. México, DF: McGraw-Hill, pp. 459-462.
- [10] Montes, M. J., Gómez, C. F., & Cintas, F. J. (2014). Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Ediciones Paraninfo, SA.
- [11] Lusambili, S. M. (2016). Physico-chemical Characterization of Raw Clays used in Pottery at Ilesi in Kakamega county-Kenya. Nairobi: Kenyatta University: Doctoral dissertation (Unpublished).
- [12] Esquina Arenas, G. (2021). Estudio de la arcilla y cerámica de talavera por técnicas de rayos X, incluyendo sus potenciales propiedades piezo-capacitivas (Master's thesis, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla).
- [13] Gayo, G. X. (2017). Fabricación de pigmentos cerámicos con criterios sustentables (Doctoral dissertation, Universitat Jaume I).
- [14] Artigas, J. M., Perea, P. C., & Ramo, J. P. (2002). Tecnología del color. Universidad de València, Vol. 58.
- [15] Monros, G. (2023). In *Encyclopedia of Color Science and Technology*. Pigment, Ceramic. Cham: Springer International Publishing, pp. 1295-1308.
- [16] Molinari, C., Conte, S., Zanelli, C., Ardit, M., Cruciani, G., & Dondi, M. (2020). Ceramic pigments and dyes beyond the inkjet revolution: From technological requirements to constraints in colorant design. *Ceramics International*, 46(14), 21839-21872.
- [17] DCMA. (1982). Classification and Chemical Description of the Mixed Metal Oxide Inorganic Colored Pigments, Metal Oxides and Ceramics Colors Subcommittee. Washington DC: 2nd ed Dry Color Manufacturer's Ass.

- [18] Enríquez, E., Reinoso, J. J., Fuertes, V., & Fernández, J. F. (2022). Advances and challenges of ceramic pigments for inkjet printing. *Ceramics International*, 48, 31080-31101.
- [19] Wang, Y., Jiang, P., Subramanian, M. A., & Cao, W. (2023). Synthesis, properties and applications of novel inorganic yellow pigments based on Ni-doped Al₂TiO₅. *Solid State Sciences*, 135, 107088.
- [20] Yongchun, T., Min, F., Jihong, W., Qiaozhen, H., & Qingyun, W. (2023). Solvothermal synthesis and characterization of cobalt blue pigment. *Journal of Solid State Chemistry*, 322, 123977.
- [21] Akdemir, S., Ozel, E., & Suvaci, E. (2011). Solubility of blue CoAl₂O₄ ceramic pigments in water and diethylene glycol media. *Ceramics International*, 37(3), 863-870.
- [22] Egerton, R. F. (2005). *Physical principles of electron microscopy* (Vol. 56). New York: Springer.
- [23] Goodhew, P. J., & Humphreys, J. (2000). *Electron microscopy and analysis*. London, CRC press, 3rd ed.
- [24] Ingham, B., & Toney, M. F. (2014). X-ray diffraction for characterizing metallic films. In *Metallic films for electronic, optical and magnetic applications* (pp. 3-38). Woodhead Publishing.
- [25] Ortiz Meneses, A. F., Plata Chaves, J. M., Herrera Otero, E., & Santos Santos, N. (2015). Caracterización estática de rocas por medio de tomografía computarizada de Rayos-X TAC. *Fuentes, El reventón energético*, 13(1), 57-63.
- [26] Calzado, A., & Geleijns, J. (2010). Tomografía computarizada. Evolución, principios técnicos y aplicaciones. *Revista de Física Médica*, 11(3).
- [27] Bunge, H. J. (1995). Textures in ceramics. *Texture, Stress, and Microstructure*, 24(1-3), 1-12.
- [28] Malagón, E. D. (2005). *Materiales cerámicos: propiedades, aplicaciones y elaboración* (Vol. 1). UNAM, 168 p.
- [29] Habicht-Mauche, J. A., Eckert, S. L., & Huntley, D. L. (2006). *The social life of pots: glaze wares and cultural dynamics in the Southwest*. University of Arizona Press, AD 1250-1680.
- [30] Shao, W. (2019, October). On the Surface Texture Effect of Ceramic Materials. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, (Vol. 612, No. 3, p. 032122).
- [31] Matin, M. (2019). Tin-based opacifiers in archaeological glass and ceramic glazes: a review and new perspectives. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 11, 1155-1167.
- [32] Paul, T., Singh, A., Littrell, K. C., Ilavsky, J., & Harimkar, S. P. (2020). Crystallization mechanism in spark plasma sintered bulk metallic glass analyzed using small angle neutron scattering. *Scientific Reports*, 10(1), 2033.
- [33] Molera, J., Pradell, T., Salvadó, N., & Vendrell-Saz, M. (2001). Interactions between clay bodies and lead glazes. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(5), 1120-1128
- [34] Molera, J., Pradell, T., Salvadó, N., & Vendrell-Saz, M. (1999). Evidence of tin oxide recrystallization in opacified lead glazes. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(10), 2871-2875.

- [35] Sarangi, S. N., Pradhan, G. K., & Samal, D. (2018). Band gap engineering in SnO₂ by Pb doping. *Journal of Alloys and Compounds*, 762, 16-20.
- [36] Godinho, K. G., Walsh, A., & Watson, G. W. (2009). Energetic and electronic structure analysis of intrinsic defects in SnO₂. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(1), 439-448.
- [37] Jiang, X., Ma, Y., Chen, Y., Li, Y., Ma, Q., Zhang, Z., ... & Yang, Y. (2018). Raman analysis of cobalt blue pigment in blue and white porcelain: A reassessment. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 190, 61-67.
- [38] Tite, M., Pradell, T., & Shortland, A. (2008). Discovery, production and use of tin-based opacifiers in glasses, enamels and glazes from the late iron age onwards: A reassessment. *Archaeometry*, 50(1), 67-84.
- [39] Perez-Rodriguez, J. L., Robador, M. D., & Duran, A. (2022). Composition and technological features of ceramics manufactured by Benito de Valladares in the seventeenth century from the Alcazar Palace in Seville, Spain. *The European Physical Journal Plus*, 137(4), 469.
- [40] Matin, M., Tite, M., & Watson, O. (2018). On the origins of tin-opacified ceramic glazes: New evidence from early Islamic Egypt, the Levant, Mesopotamia, Iran, and Central Asia. *Journal of Archaeological Science*, 97, 42-66.
- [41] Garofano, I., Robador, M. D., Perez-Rodriguez, J. L., Castaing, J., Pacheco, C., & Duran, A. (2015). Ceramics from the Alcazar Palace in Seville (Spain) dated between the 11th and 15th centuries: compositions, technological features and degradation processes. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(15), 4307-4319
- [42] Matin, M. (2019). Tin-based opacifiers in archaeological glass and ceramic glazes: a review and new perspectives. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 11, 1155-1167.
- [43] Pradell, T., Molera, J., Salvadó, N., & Labrador, A. (2010). Synchrotron radiation micro-XRD in the study of glaze technology. *Applied Physics A*, 99, 407-417.
- [44] Belyi, Y. I., & Zaichuk, A. V. (2005). Ceramic pigments for producing black glazes. *Glass and Ceramics*, 62(9-10), 290-292.
- [45] Artioli, G., Angelini, I., & Polla, A. (2008). Crystals and phase transitions in protohistoric glass materials. *Phase Transitions*, 81(2-3), 233-252.
- [46] No, H., Kim, S., Kim, U., Cho, W., No, H., Kim, S., ... & Cho, W. (2017). Chromatic characteristics of copper glaze as a function of copper oxide addition and sintering atmosphere. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 54(1), 61-65.
- [47] Tarvornpanich, T., Souza, G. P., & Lee, W. E. (2005). Microstructural evolution on firing soda–lime–silica glass fluxed whitewares. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(5), 1302-1308.
- [48] Liu, T., Lin, C., Liu, P., Liu, J., Li, C., Han, L., ... & Lu, A. (2019). Preparation and characterization of partially vitrified ceramic material. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 505, 92-101.