

4. Revisión Bibliográfica

4.1 Pigmento

Un pigmento es la materia colorante que se usa en la pintura. Los pigmentos son polvos finos que pueden reflejar toda la luz para producir un efecto blanco, o absorber ciertas longitudes de onda para producir un efecto coloreado. Los pigmentos se obtienen a partir de sustancias inorgánicas provenientes de cuevas y minas que se someten a una extracción selectiva para separar las partes colorantes que son sometidas a una serie de tratamientos (lavado, exposición al aire y al sol, quebrado, pulverizado, calcinado mediante cocción, molido, cocido y nuevo molido) para que la tinta adquiriera el tono deseado y el tamaño de partícula sea homogéneo. Este último es un factor de vital importancia para el color final del producto ya que el poder cubriente de una pintura es directamente proporcional a la finura del pigmento.

4.2 Color

4.2.1 Historia del Color

La primera definición de los colores fue hecha por Aristóteles (384 - 322 a.C.) quien aseveró que se conforman de la mezcla de cuatro básicos (tierra, fuego, agua y cielo) y otorgó un papel fundamental a la incidencia de luz y sombra sobre los mismos. Siglos más tarde, Leonardo Da Vinci (1452-1519) definió al color como propio de la materia, y estableció una escala de colores básicos: el blanco como principal ya que permite recibir a todos los demás colores, amarillo para la tierra, verde para el agua, azul para el cielo, rojo para el fuego y negro para la oscuridad; con la mezcla de estos colores obtenía todos los demás. Finalmente fue Isaac Newton (1642-1519) quien estableció un principio hasta hoy aceptado: "la luz es color". En 1665 Newton descubrió que la luz del sol al pasar a través de un prisma, se dividía en varios colores conformando un espectro. Estos colores son: violeta, azul, verde, amarillo, anaranjado y rojo.

4.2.2 Teoría del Color

La luz blanca está formada por seis colores y cuando incide sobre un cuerpo algunos de estos colores son absorbidos y otros reflejados; por lo tanto cuando

vemos una superficie roja, realmente estamos viendo una superficie de un material que contiene un pigmento que absorbe todas las ondas electromagnéticas que contiene la luz blanca con excepción de la roja, la cual al ser reflejada, es captada por el ojo humano y decodificada por el cerebro como el color denominado rojo.

El color es un atributo que percibimos de los objetos cuando hay luz. Ésta es constituida por ondas electromagnéticas que se propagan a 298 800 kilómetros por segundo. Esto significa que nuestros ojos reaccionan a la incidencia de la energía y no a la materia en sí. Los objetos devuelven la luz que no absorben, hacia su entorno. Nuestro campo visual, interpreta estas radiaciones electromagnéticas que el entorno emite o refleja, como "color".

El espectro electromagnético se divide en distintos tipos de radiación de acuerdo a su longitud de onda, estos son: gamma, rayos X, ultravioleta, infrarrojo, microondas y radio. La luz visible está comprendida entre los 380 y 770 nm. Un cuerpo opaco, es decir no transparente absorbe gran parte de la luz que lo ilumina y refleja una parte más o menos pequeña; cuando este cuerpo absorbe todos los colores contenidos en la luz blanca, el objeto parece negro; cuando refleja todos los colores del espectro, el objeto parece blanco.

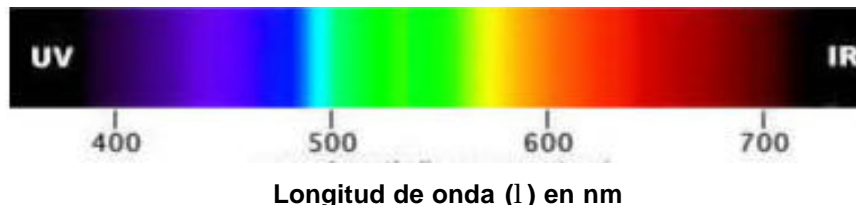


Figura 4.1. Espectro de luz visible

4.2.3 Propiedades del color

Todos los colores tiene cuatro propiedades: tono, saturación, brillo y luminosidad.

- ✓ *Tono*: matiz o croma es el atributo que diferencia el color y por el cual se designan los colores: verde, violeta, anaranjado, etc.
- ✓ *Saturación*: es la intensidad cromática o pureza de un color.
- ✓ *Brillo*: es la cantidad de luz emitida por una fuente lumínica o reflejada por una superficie.
- ✓ *Luminosidad*: es la cantidad de luz reflejada por una superficie en comparación con la reflejada por una superficie blanca en iguales condiciones de iluminación.

De acuerdo a la antigua Academia Francesa de Pintura se consideran como colores primarios aquellos que por mezcla producen todos los demás colores: el rojo, el amarillo y el azul. El blanco y negro son llamados colores acromáticos, ya que son percibidos como "no colores". El ojo humano distingue

unos 10 000 colores empleando sus tres dimensiones físicas: saturación, brillantez y tono, para poder experimentar la percepción.

4.2.4 Modos y modelos de color

Isaac Newton fue el primero en ordenar los colores construyendo un círculo cromático en el cual se han basado la mayoría de los estudios posteriores. Distintos modelos de color han sido elaborados, y existen diferencias en la construcción de los círculos cromáticos que responden a cada uno. El avance que significaron los estudios de Newton es la posibilidad de identificar objetivamente un color nominándolo por las mezclas con las que fue creado. Muchos sistemas de nomenclatura usados hoy derivan de este primer intento.

Los modos de color son fórmulas matemáticas que calculan el color. Actualmente, uno de los más aceptados es el modelo de Albert Münsell (1858-1918) basado en: tono, saturación y valor (HSV); el modelo CMYK (basado en los colores cian, magenta, amarillo y negro); el modelo RGB (basado en los primarios luz: rojo, verde y azul); el sistema de color Pantone (para definir colores en impresos con tintas) y el CIE Color Space. Cada modelo incorpora alguna forma de denominación precisa del color, basándose en la medición

específica de sus atributos, ya sea en modelos geométricos, escalas, porcentajes, grados, etc.

4.2.4.1 Matiz, valor e intensidad del color

En 1950 el Profesor Albert Münsell desarrolló un sistema mediante el cual los colores se ubican de forma precisa en un espacio tridimensional. Para ello se definen tres atributos en cada color: matiz, valor e intensidad.

✓ Matiz

Es la característica que permite diferenciar entre el un color y otro. Existe un orden natural de los matices: rojo, amarillo, verde, azul y púrpura que se pueden mezclar con los colores adyacentes para obtener una variación continua de un color al otro. Münsell definió a los colores rojo, amarillo, verde, azul y púrpura como matices principales y los ubicó en intervalos equidistantes conformando un círculo cromático.

✓ Valor

Este parámetro define la claridad de cada color o matiz. Su valor se obtiene mezclando cada color con blanco o negro y la escala varía de 0 (negro puro) a 10 (blanco puro).

✓ Intensidad

La intensidad es el grado de partida de un color a partir del color neutro del mismo valor. Los colores de baja intensidad son llamados débiles y los de máxima intensidad se denominan saturados o fuertes.

El matiz, el valor y la intensidad pueden variar independientemente de una forma tal que absolutamente todos los colores pueden ser ubicados en un espacio tridimensional, de acuerdo con estos tres atributos. Los colores neutros se ubican a lo largo de la línea vertical, llamada eje neutral con el negro en la parte baja, blanco en la parte de arriba y grises en el medio. Los matices se muestran en varios ángulos alrededor del eje neutral. La escala de intensidad es perpendicular al eje y aumenta hacia fuera.

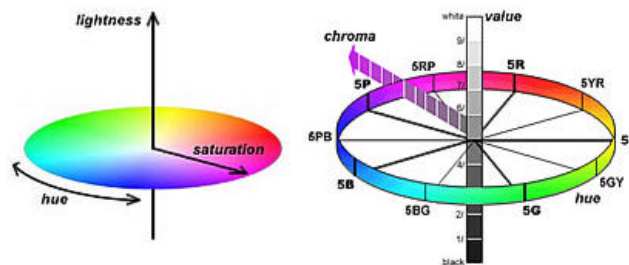


Figura 4.2. Modelo de Color de Albert Munsell (FOTONOSTRA:2004)

4.2.4.2 Swedish Natural Color System (NCS)

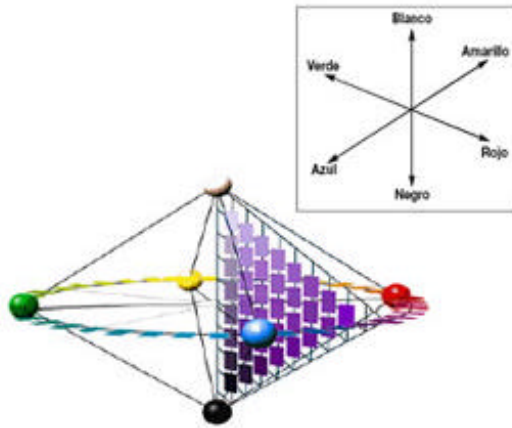


Figura 4.3. Modelo de color NCS.
(FOTONOSTRA: 2004)

Desarrollado por el Instituto Escandinavo del Color en 1960, está basado en los estudios elaborados por Hering que redujo todos los colores visibles a la mezcla de cuatro únicos tonos: amarillo, rojo, verde, azul más blanco y negro, creando ejes dimensionales entre los colores

opuestos.

4.2.4.3 CIE Lab

Propuesto por la Comisión Internacional de la Iluminación (*Commission Internationale de l'Eclairage*) en 1931 como estándar de medida. En 1976 se perfeccionó y fue publicado el *CIE Lab color system* que cambia la forma de notación y representa un avance sobre los modelos anteriores, a diferencia del resto este modelo dimensiona la totalidad del espectro visible.

Los tres colores de luz percibidos (rojo, verde y azul) son medidos en el contexto de una iluminación específica y todos los demás son considerados

como una combinación de color iluminación y superficie reflectante. Considera el espacio en forma uniforme y despliega tres ejes espaciales: L (luz, blanco - negro), a (rojo - verde), b (amarillo - azul). Este espacio tiene algunas similitudes con el sistema sueco.

El color CIE Lab es independiente del dispositivo de salida, es decir, crea colores coherentes con independencia de los dispositivos concretos, como monitores, impresoras o computadoras utilizados para crear o reproducir la imagen. El componente de luminosidad (L) oscila entre 0 y 100. El componente a y el componente b pueden estar comprendidos entre +120 y -120.

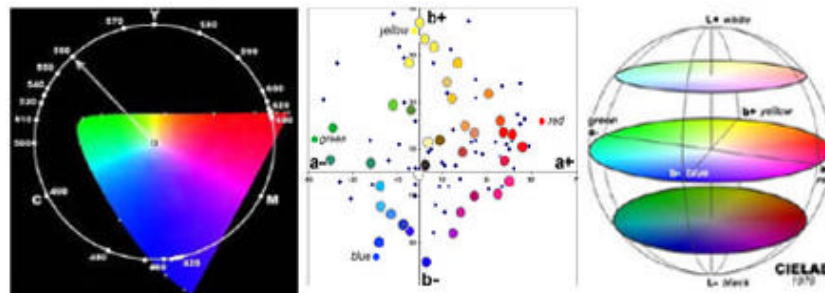


Figura 4.4. Modelo de Color CIE Lab (FOTONOSTRA: 2004)

4.2.4.4 Modo de color RGB



Figura 4.5.
Colores RGB

Es el espacio de color formado por los colores primarios (rojo, verde y azul) cuya fusión crea y compone la luz blanca, por eso a esta mezcla se le denomina, síntesis aditiva y las mezclas parciales de estas luces dan origen a la mayoría de los colores del espectro visible. Es el adecuado para representar imágenes que serán mostradas en monitores de computadora o que serán impresas en impresoras de papel fotográfico. Las imágenes RGB utilizan tres colores para reproducir hasta 16,7 millones de colores.

4.2.4.5 Modo de color CMYK



Figura 4.6.
Colores CMYK

El modelo CMYK se basa en la cualidad de absorber y rechazar luz de los objetos. Los colores sustractivos, son colores basados en la luz reflejada de los pigmentos aplicados a las superficies y son el color magenta, el cian y el amarillo; colores básicos de las tintas que se usan en la mayoría de los sistemas de impresión, motivo por el cual estos colores han desplazado en la consideración de colores primarios a los tradicionales. La mezcla de los tres colores primarios pigmento en teoría debería producir el

negro, el color más oscuro y de menor cantidad de luz, por lo cual esta mezcla es conocida como síntesis sustractiva. En la práctica el color así obtenido no es lo bastante intenso, motivo por el cual se le agrega negro pigmento conformándose el espacio de color CMYK. Los colores sustractivos (CMY) y los aditivos (RGB) son colores complementarios. Cada par de colores sustractivos crea un color aditivo y viceversa.

En las imágenes CMYK, el blanco puro se genera si los cuatro componentes tienen valores del 0%. Se utiliza el modo CMYK en la preparación de imágenes que se van a imprimir en cualquier sistema de impresión de tintas. Aunque CMYK es un modelo de color estándar, puede variar el rango exacto de los colores representados, dependiendo de la imprenta y las condiciones de impresión.

4.3 Pigmentos

4.3.1 Historia

Un primer apogeo en el uso y la selección de colorantes adecuados se produjo ya en el antiguo Egipto en donde la mayoría de los pigmentos empleados eran inorgánicos. Sin embargo, prendas de vestir de aquella época revelan que ya en el año 2 500 a. C. se utilizaba el índigo azul y el rojo alizarina, extraído de

la rubia. Durante siglos, este rojo luminoso, también conocido como rojo turco o *rubia tinctorum*, fue el único colorante rojo resistente a la luz. Un costoso y complicado proceso de secado, que aún sigue sin ser comprendido en todos sus detalles fisicoquímicos, se utilizó en toda la región de Oriente próximo para la coloración del algodón.

También desde la antigüedad se utiliza un derivado del índigo: el púrpura, extraído de las secreciones de las glándulas de los caracoles púrpuras provenientes del Mediterráneo. Para obtener un sólo gramo de este colorante era necesario sacrificar aproximadamente 10 000 caracoles. En consecuencia, este colorante estaba reservado a los ricos y a la nobleza. Este colorante, de emperadores y reyes y que ya conocían los fenicios en el año 1 500 a. C., fue definido en 1909 por P. Friedländer como 6,6´-dibromo-índigo. Al igual que el índigo (sintetizado por primera vez en 1878 por A. V. Bayer) y el púrpura es uno de los llamados colorantes tina, que mediante agentes reductores son transformados en una forma soluble y que sólo en el tejido oxidan y forman el colorante.

En el Nuevo Mundo se elaboró a partir del índigo el primer pigmento de alto rendimiento (HPP, en inglés: High Performance Pigment): almacenado en paligorskita, un mineral arcilloso y fibroso, rico en magnesio, el colorante es anclado de forma fija mediante la formación de puentes de hidrógeno,

transformándose en una forma especialmente estable. El azul turquesa luminoso obtenido de esta forma fue empleado por los mayas, en particular para murales, y adquirió renombre mundial como azul maya; este pigmento de la época precolombina fue utilizado en Centroamérica hasta bien entrado el siglo XX. Este material, de estructura nano, mantiene el color estable durante siglos incluso bajo las condiciones climatológicas más adversas, es resistente a la biocorrosión, los ácidos minerales, los álcalis, los disolventes así como a agentes oxidantes y reductores.

4.3.2 Pigmentos Orgánicos

Los pigmentos orgánicos tienen un amplio campo de aplicación, son destinados sobre todo a la coloración de materiales sintéticos y la producción de pinturas para vehículos. Actualmente, entre los representantes más importantes se encuentran los pigmentos especiales azo, quinoacridona, dicetopirrolpirrol, carbazol violeta, perileno, varios compuestos policíclicos y ftalocianinas especiales. Estos se pueden encontrar en pinturas para autos y aviones al igual que en productos cosméticos; son utilizados en la impresión de billetes de banco, así como para la coloración de carcasas de plástico de todo tipo de aparatos eléctricos o electrónicos.

4.3.2.1 Quinacridonas

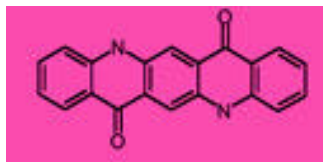


Figura 4.7. El pigmento Violeta 19 es uno de los representantes más importantes de la Quinacridona

Su estructura fue establecida alrededor de 1896 aunque se utilizaron como sustancias colorantes hasta 1926. Debido a su estabilidad química y térmica, así como su resistencia a las influencias ambientales se

impusieron rápidamente como estándar para las pinturas para vehículos. Más tarde, las quinacridonas también se utilizaron en la coloración de materiales sintéticos. Las estructuras quinoides generan una coloración intensa, pudiéndose alcanzar colores entre el amarillo y el violeta. En solución diluida, las quinacridonas son amarillas, en forma cristalina rojas. En consecuencia el matiz del color depende sobre todo de la modificación del cristal.

4.3.2.2 Ftalocianina de cobre

Las ftalocianinas de cobre son de aplicación universal y son dominantes en tonos de color azul y verde, de elevada autenticidad. En la actualidad, las modificaciones α , β , γ y ϵ de las ftalocianinas de cobre son técnicamente relevantes, así como también lo son las versiones especiales parcialmente cloradas para pinturas de efecto para automóviles. Además se trata también de

los primeros cromóforos que fueron lanzados al mercado inicialmente como pigmentos y más tarde también como colorantes.

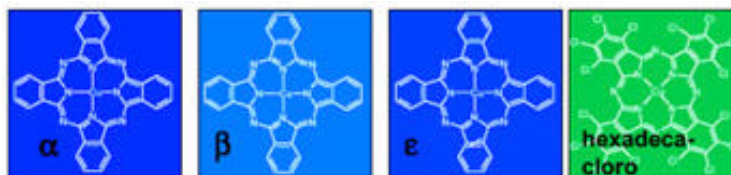


Figura 4.8. Las más importantes Ftalocianinas de Cobre.

4.3.2.3 Colorantes tina

El perileno y el "perinon" son de los primeros colorantes tina producidos de forma sintética con propiedades de elevada autenticidad. Con el comienzo de la era del automóvil y el crecimiento de la industria del plástico, de colores entre el naranja y el rojo, lograron imponerse rápidamente, sobre todo en la coloración de fibras sintéticas, pinturas de dispersión de alta calidad y en la pigmentación de pinturas para vehículos.



Figura 4.9. Los primeros colorantes tina usados como pigmentos con altas propiedades

4.3.2.4 Dioxacina

En 1928 se representó por primera vez el pigmento Violeta 23, un pigmento con base de dioxacina que permite generar colores imposibles de lograr con ningún otro. Según su forma estructural y la elección de sustituyentes se pueden lograr matices entre el azul oscuro violeta hasta el rojo escarlata. Desde entonces, el mercado de este pigmento violeta y de alta autenticidad no ha dejado de crecer. El mayor campo de aplicación son los colores para impresión, seguido por la impresión de tejidos y usos en pinturas y plásticos.

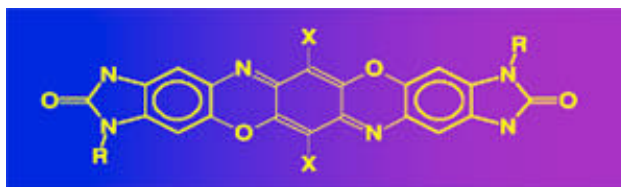


Figura 4.10. El Hostaperm® Blau R5R VP 2548 es un pigmento de dioxacina de imidazolona modificada y presenta extraordinarias propiedades de autenticidad.

4.3.2.5 Isoindolina e Isoindolinona

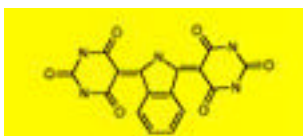


Figura 4.11. Los pigmentos Isoindolina e Isoindolinona van del amarillo verdoso hasta el naranja y el rojo

En 1973 se dio la introducción en los mercados de los pigmentos verde-amarillentos hasta naranja y rojos de isoindolina e isoindolinona, idóneos

para todo tipo de aplicaciones estándar. La única excepción la representan los colores para impresión, donde es sobre todo el pigmento Amarillo 185 el que se ha implantado en los ámbitos de envases y la impresión profunda. El éxito

en el mercado del pigmento Amarillo 139, 185, 109 y 110 viene determinado sobre todo por razones ecológicas y económicas.

4.3.2.6 Pigmentos disazo de condensación

Ciba® los produjo por primera vez en 1956 a través de la condensación de cloruro de ácido en lugar de un vínculo azo. Además, las generalmente buenas propiedades de autenticidad de esta categoría de pigmentos pueden ser controladas: cuanto mayor son las moléculas, más fuertes serán las propiedades de autenticidad. El éxito en el mercado de los pigmentos disazo de condensación fue consecuencia de la creciente demanda de productos sintéticos de colores a lo largo de los años 60 y 70. Hasta la fecha siguen siendo utilizados sobre todo para la coloración de sustancias sintéticas, en particular de fibras.

Actualmente se desarrollan los pigmentos DACP-HALS. Las aminas impedidas de forma estérica (HALS: Hindered Amine Light Stabiliser) protegen el entorno de los cristales de pigmentos contra la desintegración fotoquímica. Esta es una ventaja especial para la producción de fibras, cuando se utilizan mayores cargas de pigmentos para la coloración. La protección contra la luz que brinda el componente HALS disminuye considerablemente la rotura de la fibra.

4.3.2.7 Diketopirrolpirrol

En 1983, Ciba® presentó una patente para la representación de estos cristales rojos de pigmentos, echando así los cimientos para una nueva categoría de pigmentos: los pigmentos Diketopirrolpirrol (DPP). Los representantes más importantes de esta categoría de pigmentos se encuentran bajo el Colour Index P.R. 254. Dentro de esta categoría se encuentra, entre otros, Irgazin DPP Rojo BO, que por sus excelentes propiedades de autenticidad juega un papel destacado en el ámbito de pinturas para vehículos.

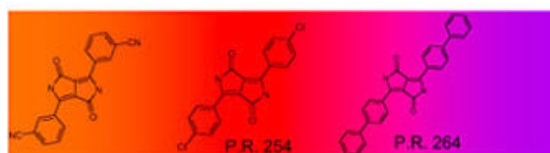


Figura 4.12. Pigmento Diketopirrolpirrol (DPP) – el rojo más importante para lacas para automóviles

4.3.3 Inorgánicos

Las sustancias inorgánicas también tienen aplicación dentro del campo de los pigmentos y se encuentran en prácticamente todos los tonos. Los pigmentos blancos más comunes son óxidos inorgánicos, como el dióxido de titanio (TiO_2), el óxido de antimonio (Sb_2O_3) y el óxido de zinc (ZnO). Se usan también otros compuestos inorgánicos blancos e insolubles como el sulfuro de zinc

(ZnS), el albayalde (hidroxicarbonato, hidroxisulfato, hidroxifosfito o hidroxisilicato de plomo) y el sulfato de bario (BaSO_4). Los siguientes son algunos óxidos inorgánicos que son usados habitualmente como pigmentos: el óxido de hierro (III), Fe_2O_3 (amarillo, rojo o color tierra), el óxido de cromo (III), Cr_2O_3 (verde), y el óxido de plomo (IV), Pb_3O_4 (rojo). Los cromatos de plomo, zinc, estroncio y níquel producen distintas gamas de amarillo y anaranjado.

4.4 Los pigmentos en la industria de la cerámica

En la industria de la cerámica los pigmentos son de vital importancia ya que proporcionan el acabado final de cualquier pieza ornamental. Hoy en día la investigación en el campo de los pigmentos para cerámica se encuentra enfocada al aumento en la gama de colores disponibles aunado al incremento en la estabilidad tanto química como térmica de los mismos. La temperatura a la cual es estable el pigmento debe ser suficiente para lograr el terminado deseado, ya que influye en la textura y la apariencia final. Así, los pigmentos de cerámica son sustancias inorgánicas, empleadas en vidriados, cuerpos de cerámica, sanitarios, porcelana, etc. y tienen que resistir altas temperaturas (aún encima 1100°C) junto con agresión química debida al fundido, en ciertos casos durante períodos largos. La mayoría de los pigmentos de cerámica son

óxidos, spinels, carbonatos y aluminatos y son preparados con mezclas de óxidos y silicatos como materias primas.

Las arcillas utilizadas para producir la cerámica presentan distintos colores antes y después de la cocción, unas son blancas, otras rosas y algunas moteadas. Las arcillas utilizadas para hacer loza generalmente dan tonos anaranjados y marrón oscuro al cocerse, aunque algunas dan amarillo. Gran parte de la coloración de las arcillas que se encuentran en la naturaleza se debe a la presencia de hierro que les da tonalidades marrones y naranjas según la proporción en que se encuentre; a mayor cantidad de hierro el color será más oscuro. La presencia de cal en la pasta produce coloración amarilla. Los metales puros casi no se utilizan para colorear la cerámica ya que sus óxidos y carbonatos son más fáciles de mezclar con las arcillas y barnices. El color del compuesto del metal no proporciona indicación alguna del color que producirá al ser mezclado con arcillas y barnices al ser cocido.

La presencia de algunos óxidos metálicos que no sirven como pigmentos puede llegar a alterar el color producido por aquellos que sí lo son, por ello la composición de la pasta y las condiciones del baño y el vidriado son de vital importancia en el color de la pieza final. Un claro ejemplo es el óxido de cromo: en un vidriado de plomo a baja temperatura produce un rojo vivo, naranja o amarillo; en distintos vidriados y dentro de un intervalo de

temperatura muy amplio produce gran variedad de verdes; en mezclas calcinadas que contengan óxidos de zinc, produce pardos y marrones y si el óxido es de estaño produce una gama de colores que va del rojo carmín al rosa.

4.4.1 Óxidos

Un óxido es una combinación binaria entre el oxígeno y cualquier otro elemento químico a excepción de los gases nobles y el flúor. En este caso los óxidos a utilizar son metálicos y se conocen como óxidos básicos. Los óxidos son útiles para colorear pastas de arcilla, baños y vidriados, pueden pintar sobre la arcilla para después vidriar encima o no, e incluso pintar sobre el vidriado antes de cocerlo. Es importante conocer las propiedades de cada óxido ya que además de tener un efecto colorante, al reaccionar con el calor son fuertemente refractarios o pueden llegar a formar mezclas eutécticas y volverse fundentes muy activos.

4.4.2 Spinel

La característica principal de un spinel, es que posee dos cationes metálicos A^{2+} y B^{3+} , en posiciones octaédrica y tetraédrica, respectivamente. La forma en que se ocupan estos sitios depende de la temperatura de calcinación. Un spinel se produce al mezclar óxidos de distintos metales.

La mezcla de óxidos metálicos da como resultado una mayor gama de colores disponibles. Para lograr un color uniforme cada óxido debe ser tamizado antes de mezclar, los decorados hechos con óxidos y sus mezclas tienden a ser oscuros, mates o de calidad metálica, si no son vidriados para avivar el color. En general, los colores obtenidos en la cerámica a partir de óxidos puros suelen tener tonalidades más fuertes que el resto.

Tabla 4.1. Colores producidos por distintas mezclas de óxidos (RHODES: 1973)

| Combinaciones | | Color |
|----------------------|-----------|--------------------|
| Hierro | cobalto | gris-azul |
| | cobre | verde, negro |
| | manganeso | marrón |
| | vanadio | ocre |
| | rutilo | ocre, marrón |
| | níquel | marrón, gris |
| | cromo | verde negruzco |
| Cobre | cobalto | verde-azul |
| | manganeso | marrón, negro |
| | vanadio | verde-amarillo |
| | rutilo | verde |
| | níquel | verde-gris |
| | cromo | verde |
| Manganeso | vanadio | marrón amarillento |
| | níquel | gris o marrón |
| | rutilo | marrón |
| | cobalto | púrpura-azul |
| | cromo | marrón |
| Níquel | vanadio | gris, marrón |
| | rutilo | marrón |
| | cobalto | azul-gris |
| | cromo | marrón |
| Cobalto | vanadio | amarillo mostaza |
| | rutilo | azul |
| | cromo | verde-azul |
| Rutilo | vanadio | amarillo ocre |
| | cromo | verde |
| Cromo | vanadio | verde-amarillo |

4.5 Elaboración de Pigmentos

Generalmente, los pigmentos utilizados en cerámica esta formados por mezclas de componentes en estado sólido, que se obtienen por reacciones en solución, en estado sólido o aún por molienda, estas sufren un tratamiento

térmico apropiado para obtener sustancias de estructura cristalina bien definida que pueden poseer color propio (idiocrómicas) o pueden ser coloreadas por inserción de cromóforos metálicos (alocrómicas).

En el caso de las sustancias alocrómicas la inserción de especies metálicas distintas a los iones reticulares en polvos de óxido, es una de las prácticas más frecuentemente adoptadas para provocar modificaciones tanto en las propiedades del material como en la composición y reactividad de su superficie; dichas especies metálicas se denominan centros de color (Cr, Fe, Ti). La posibilidad de controlar y modular aspectos como la morfología de las partículas, su composición y reactividad superficial es muy importante en el caso de los pigmentos para cerámica. La distribución de tamaño de partícula y la porosidad gobiernan capacidad de acomodo de los polvos y el estado superficial real y la electrificación interfacial determina las interacciones entre partículas que a su vez afectan las condiciones de estabilidad de las suspensiones acuosas concentradas, precursoras de la cerámica.

El desarrollo de las técnicas de calcinación y su mejor comprensión ha logrado un aumento en la variedad de colores para cerámica produciendo colores más estables. El proceso de calcinación consiste en la molienda de los pigmentos y algún fundente; luego el material molido se seca y tuesta. Durante la cocción es necesario tomar en cuenta la superficie que ocupa el material extendido, el

tiempo, la temperatura final y la atmósfera del horno. Una vez horneado el material se vuelve a moler ya que es probable que se encuentre fundido o sinterizado. En ocasiones es necesario llevar a cabo varias calcinaciones moliendo el mineral con agua y añadiendo material sin calcinar en cada ocasión. Aunque los colores obtenidos por calcinación son mucho más estables, no son totalmente inertes y su comportamiento está condicionado por los demás materiales que intervienen en la preparación de las piezas.

4.5.1 Fundentes

Debido a que la mayoría de las reacciones de síntesis de pigmentos se dan en estado sólido se requiere de temperaturas muy altas para llevarlas a cabo. El trabajar a condiciones muy altas de temperatura se traduce en un mayor costo energético y algunas veces en volatilización de uno o más reactivos, lo cual influye en la estequiometría de la reacción, por ello se utilizan los fundentes. Estos son sustancias (generalmente haluros, boratos y óxidos) que tienen como función proveer una fase fluida en la que la energía de activación de la reacción sea menor, ya que facilitan el transporte de los metales.

Algunas ventajas de estos aditivos son las siguientes:

- ✓ al fundirse a menor temperatura que la de formación de los pigmentos proveen un medio líquido y aumentan la velocidad de difusión entre los reactantes, acelerando la reacción,
- ✓ pueden influir en el tamaño de partícula, esto es importante ya que el grado de sinterización es inversamente proporcional y controla el color final,
- ✓ si el ion de un aditivo, es capaz de reemplazar a un ion cromóforo del pigmento, el color puede reforzarse debido a cambios en la estructura cristalina.

Algunos ejemplos de fundentes son:

- ✓ Óxido de sodio Na_2O
- ✓ Óxido de Potasio K_2O
- ✓ Óxido de Plomo PbO
- ✓ Óxido de Calcio

Óxido de sodio Na_2O

Además de funcionar como fundente da fuerza y brillantez al color, aunque tiene la desventaja de contar con un coeficiente de dilatación muy alto lo cual hace que el vidriado se agriete en la mayoría de las pastas cerámicas. Un vidriado con alto contenido de sosa tiende a ser blando y fácil de rayar. Usada en cantidades moderadas y con otros fundentes, la sosa es un óxido muy útil en vidriados de una amplia gama de temperaturas. Es posible añadir este óxido en modestas cantidades utilizando feldespatos.

Óxido de Potasio K_2O

Debido a su similitud con la sosa presenta las mismas ventajas y desventajas. En la mayoría de los casos la sosa y la potasa se utilizan de forma conjunta en diferentes proporciones dentro de los vidriados, dicha diferencia tiene influencia en el matiz del color final. La única fuente de potasa en forma natural es el feldespatos, cuando se requiere en cantidades considerables debe utilizarse una frita.

Óxido de Plomo PbO

En combinación con la sílice produce vidriados bastante buenos, la mayoría de los vidriados contienen plomo como principal ingrediente fundente. Tiene la ventaja de tener un punto de fusión muy bajo y tiende a producir vidriados lisos y brillantes sin defectos. Su coeficiente de dilatación es bastante bajo lo cual

hace que se acople sin agrietamiento a la mayoría de las pastas cerámicas. Los vidriados de plomo pueden fácilmente hacerse claros, transparentes, brillantes, opacos, mates o texturizados, variando la composición y añadiendo los agentes adecuados. La cerámica vidriada al plomo debe cocerse en una atmósfera oxidante ya que el óxido de plomo se reduce fácilmente si está en contacto directo con la flama o el humo provocando ampollas y ennegrecimiento. A temperaturas arriba de los 1200°C el óxido de plomo se volatiliza; es venenoso y deben tomarse las precauciones adecuadas para su manejo.

Óxido de Calcio

Contribuye a la dureza y durabilidad de los vidriados, tiene poco efecto sobre los colores obtenidos a partir de óxidos colorantes.

Otros compuestos comúnmente utilizados como fundentes son el óxido de bario, óxido de magnesio, óxido de zinc, óxido de estroncio, óxido de antimonio y óxido bórico.

4.5.2 Compuestos utilizados como pigmentos

Tabla 4.2. Compuestos utilizados como pigmentos (RHODES: 1973)

| Metal | Compuesto | % p/p | Color |
|------------------|-----------------------|--------------|--|
| <i>Cromo</i> | Óxido de cromo | 1-3% | Pigmento refractario, produce tonalidades verdes. En vidriados en los que el óxido de plomo es el único fundente, la presencia de cromato de plomo produce tonalidades que van desde amarillos hasta rojos a temperaturas menores a 1000° C. En presencia de otros óxidos contribuye a la formación de negros densos y opacos. |
| <i>Cobalto</i> | Óxido de cobalto | 0.5-1.5% | Azul. Reduce la resistencia a la abrasión por lo que no es utilizado para colorear vidriados en objetos de mesa. En vidriados de alta temperatura que contienen óxido de magnesio como fundente, este óxido produce azules con sobretonos rosados. |
| | Carbonato de cobalto* | | |
| <i>Cobre</i> | Óxido de cobre | 1-4% | En atmósfera oxidante produce verdes en casi todos los casos. En los casos en que se tiene como fundente óxido de sodio produce azul turquesa, un 2% p/p suele bastar para colorear fuertemente el vidriado. En atmósfera reductora de óxido de cobre produce rosas y rojos; en presencia de óxido de plomo provoca la emisión de este último. |
| | Carbonato de cobre* | | |
| <i>Hierro</i> | Óxido negro de hierro | 1-10% | Está presente en la mayoría de las mezclas y es un factor fundamental en el aspecto final de las piezas. En los vidriados cocidos en horno oxidante, produce una gama de colores que van desde los ocres amarillo pálido a los pardos y marrones oscuros y negros y, en condiciones reductoras y altas temperaturas, la gama va de los verdes y azules pálidos, verde agua, verde botella y negro. |
| | Óxido rojo de hierro | | |
| | Limaduras de hierro | | |
| <i>Manganeso</i> | Óxido de manganeso | 2-10% | Púrpura o marrón |

Tabla 4.2. Continuación.

| Metal | Compuesto | % p/p | Color |
|----------------------------|----------------------|--------------|---|
| <i>Titanio/ hierro</i> | Ilmenita | 1-8% | Marrones y azules rugosos |
| | Rutilo | | |
| <i>Hierro/ cromo</i> | Cromato de hierro | 1-3% | Gris y marrón. Altamente inestable |
| <i>Níquel</i> | Óxido de níquel | 1-3% | Grises y verdes suaves. Produce una gran variedad de colores según con qué se combine; pero no se utiliza mucho por que suele producir colores inesperados. |
| <i>Vanadio</i> | Tintura de vanadio | 5-10% | Produce amarillos verdosos, es venenoso por lo cual no es muy utilizado. |
| | Pentóxido de vanadio | | |
| <i>Plomo</i> | Antimoniato de plomo | | Tonalidades amarillas, se vuelve inestable por arriba de los 1100°C |
| <i>Estaño</i> | Óxido de estaño | | Produce un efecto blanco y opaco, no se disuelve queda suspendido en el vidriado. |
| <i>Titanio</i> | Óxido de Titanio | | Tiene un efecto opacante y mate debido a la tendencia a formar cristales al enfriarse el vidriado. Aporta plasticidad a las mezclas. |
| <i>Zirconio</i> | Óxido de zirconio | | Es refractario y se emplea para opacar el vidriado, produce una capa dura y resistente a la abrasión. |

*Suelen dar tonalidades más tenues que sus respectivos óxidos.

4.5.3 Síntesis de algunos compuestos

4.5.3.1 Aluminio

Azul-grisáceo (85-100° C)

Se han obtenidos pigmentos nanocristalinos para vidriado de cerámica por inserción mecanoquímica de hierro y titanio en una matriz de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (la matriz de hierro y óxidos de titanio fue reducida por molienda de alta energía con

aluminio metálico, con la formación subsecuente de Al_2O_3 adicional por oxidación). Los polvos han sido caracterizados por difracción de rayos X, granulometría láser y por superficie y porosidad medidas. Las técnicas de sol-gel también han sido usadas para obtener pigmentos con Al_2O_3 puro y Al_2O_3 con Cr o Fe/Ti. Los pigmentos fueron preparados usando alcóxidos y sales inorgánicas de Al (III), obteniendo productos con características diferentes en ambos casos, estos fueron analizados por difracción de rayos X, superficie y porosidad medidas y por análisis de reactividad electroquímica en suspensiones acuosas. Las propiedades de color de los pigmentos obtenidos mecánicamente y por sol-gel han sido probadas en vidriados de cerámica; sus propiedades también han sido analizadas por la inserción en cuerpos de cerámica y tecnología de porcelana.

4.5.3.2 Cromo

Negro (1590° C)

Existen reportes sobre la síntesis de un pigmento negro ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$); en este mecanismo de síntesis, bajo ciertas condiciones de operación, uno de los componentes (Cr_2O_3) es transferido en fase gas a la superficie del otro constituyente en el que se deposita o se absorbe químicamente formando una capa desde la cual se difunde en las partículas de Fe_2O_3 . El proceso se detiene cuando la composición de la solución sólida resultante se vuelve uniforme.

4.5.3.3 Cromo – Aluminio

Los colores de las mezclas de óxidos de cromo y alúmina varían desde verde hasta rojo dependiendo del contenido de cromo. Para producir un pigmento verde, el contenido de Cr_2O_3 debe exceder al de Al_2O_3 . A medida que aumenta la cantidad de aluminio, aumenta la cristalinidad, debido al menor tamaño del aluminio comparado con el cromo, provocando la absorción a longitudes más altas y produciendo color rosa.

Verde

Un pigmento verde fue sintetizado a partir de una solución sólida de $\text{Cr}_{2x}\text{Al}_x\text{O}_3$, usando una composición estándar en la industria de cerámica con y sin distintos mineralizadores y materias primas industriales grado reactivo. Los productos resultantes fueron comparados con pigmentos hechos usando reactivos químicamente puros (CP) para establecer los reactivos más apropiados para alcanzar la mínima segregación de Cr (VI) durante la etapa de lavado del pigmento, y cualidades cromáticas comparables a aquellas de un pigmento estándar industrial. Sesquioxido de cromo fue usado como precursor de Cr (III) en vez de un compuesto de Cr (VI), y el contenido de cromo también fue optimizado. Los resultados de la espectroscopia foto-electrónica de rayos X (XPS) indican que una solución sólida sólo se forma cuando los reactivos de grado CP son usados. El contenido de Cr (VI) en las aguas de lavado cuando se

utilizaron reactivos grado CP fue menor pero la calidad cromática resultante fue un poco menor que la de los pigmentos estándar utilizados y hechos en la industria de la cerámica.

El pigmento $\text{Cr}_{1.23}\text{Al}_{0.77}\text{O}_3$ produce color verde y generalmente se obtiene por molienda de ambos óxidos y tratamiento térmico de la mezcla a más de 1300°C para lograr la reacción en estado sólido.

Tabla 4.3. Colores reportados en la literatura y su temperatura de síntesis.

| Compuesto | Color | Tsíntesis °C |
|---|---------------|---------------------|
| $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ | azul grisáceo | 100 |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ | negro | 1590 |
| $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ | verde | 1300 |
| CoAl_2O_4 | azul | 1026.75 |
| SbSnO_2 | azul | 1200 |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-silica}$ | rojo | 1300 |

4.6 Metales a utilizar

4.6.1 Cobre (Cu)

Es uno de los metales de mayor uso, de apariencia metálica y color pardo rojizo.

El cobre es uno de los elementos de transición de la tabla periódica, y su

número atómico es 29. Su punto de fusión es de 1.083 °C, mientras que su punto de ebullición es de unos 2.567 °C, y tiene una densidad de 8,9 g/cm³. Su masa atómica es 63,546.

El cobre tiene una gran variedad de aplicaciones a causa de sus propiedades, como son su elevada conductividad de calor y electricidad, su resistencia a la corrosión, así como su maleabilidad y ductilidad. Debido a su extraordinaria conductividad, sólo superada por la plata, el uso más extendido del cobre se da en la industria eléctrica.

El cobre forma dos series de compuestos químicos de acuerdo a su valencia. Los compuestos de cobre (I) no son relevantes a nivel industrial y se convierten fácilmente en compuestos de cobre (II) al oxidarse por exposición al aire. Los compuestos de cobre (II) son estables. Algunas disoluciones de cobre disuelven la celulosa, por lo que se usan grandes cantidades en la fabricación de rayón. También se emplea en muchos pigmentos, en insecticidas, y fungicidas, aunque para estos fines está siendo sustituido ampliamente por productos orgánicos sintéticos.

El CuO, negro y cristalino se obtiene por pirólisis del nitrato u otras sales oxo; arriba de 800° C se descompone en CuO₂. Su hidróxido se obtiene como un precipitado azul al añadir NaOH a soluciones de Cu²⁺ y al calentarlo se

deshidrata en óxido. El hidróxido es soluble tanto en ácidos fuertes como en NaOH concentrado, dando aniones de color azul.

4.6.2 Cromo (Cr)

Es un elemento metálico de color gris, que puede presentar un intenso brillo. Es uno de los elementos de transición del sistema periódico y su número atómico es 24. Su masa atómica es 51,996; su punto de fusión es de 1.857 °C, de ebullición 2.672° C y su densidad 7,2 g/cm³.

Muchas gemas preciosas deben su color a la presencia de compuestos de cromo. Los minerales aptos para su posterior manipulación son poco comunes; la cromita (FeCr_2O_4) es el más importante.

En las sales crómicas y en la cromita, el cromo tiene una valencia de +3. La mayoría de estos compuestos son de color verde, pero algunos son de color rojo o azul. El óxido de cromo (III) (Cr_2O_3) es un sólido verde. En cromatos y dicromatos, el cromo tiene una valencia de +6. El dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) es un sólido rojo, soluble en agua; el cromato de plomo (PbCrO_4) es un sólido insoluble, muy usado como pigmento, llamado amarillo de cromo. El verde cromo es una mezcla de amarillo de cromo y azul prusia. Las estructuras con Cr

han sido ampliamente estudiadas como pigmentos para cerámica. El cromo, dependiendo de las condiciones de síntesis puede encontrarse en diferentes estados de oxidación (II-VI) y esto hace que genere diferentes propiedades, estabilidad y coloración. Este obstáculo para entender el mecanismo del color, y los pocos estudios relacionados con el en la literatura han llevado al estudio de los pigmentos que contienen cromo a tratar de evitar su oxidación de Cr III a Cr IV debido a su negativo impacto ambiental, ya que es arrastrado en aguas de lavado.

4.6.3 Cadmio

Es un elemento metálico de color blanco plateado; su número atómico es 48. Ocupa el lugar 65 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre. Su punto de fusión es de 321° C, el de ebullición 765° C y una densidad de 8,64 g/cm³; su masa atómica es 112,40.

Este metal existe como componente principal de la greenockita (mineral de sulfuro de cadmio), que se encuentra muy raramente, generalmente el cadmio industrial se obtiene como subproducto en el refinado de los minerales de zinc por electrólisis o destilación fraccionada.

El cadmio se usa como recubrimiento principalmente en el hierro y el acero, formando capas químicamente resistentes. Produce mezclas eutécticas con los metales con los que forma aleaciones; se usa con plomo, estaño y bismuto en la fabricación de extintores, alarmas de incendios y fusibles eléctricos. También se utiliza una aleación de cadmio, plomo y zinc para soldar el hierro. Las sales de cadmio se usan en fotografía y en la fabricación de fuegos artificiales, caucho, pinturas fluorescentes, vidrio y porcelana. El cadmio se ha utilizado como material de control o protección en las plantas de energía, debido a su capacidad para absorber neutrones de baja energía. También se utiliza en pilas eléctricas de níquel-cadmio.

El sulfato de cadmio ($3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) se utiliza como astringente. El sulfuro de cadmio (CdS), que aparece como un precipitado amarillo brillante cuando se pasa sulfuro de hidrógeno a través de una disolución de sal de cadmio, es un pigmento importante conocido como amarillo de cadmio al igual que el seleniuro (CdSe). El cadmio y las disoluciones de sus compuestos son altamente tóxicos, con efectos acumulativos similares a los del envenenamiento por mercurio.

4.7 Vidriados

Algunos óxidos tienen mayor tendencia a formar vidrio que otros, el más importante es la sílice que funde a 1710°C . La sílice al fundirse es un líquido transparente sin estructura cristalina y al enfriarse tiende a permanecer en estado amorfo, es decir, la estructura cristalina no se restablece. El vidrio de sílice pura es excepcionalmente duro y resistente al ataque de ácidos y a la rotura por choque térmico, pero la dificultad de fusión y formación de objetos hechos con este tipo de vidrio los hace demasiado caros para el uso ordinario. Para facilitar la fusión del vidrio se le añade fundentes que disminuyen su punto de fusión y hacen posible producirlo a temperaturas relativamente bajas ($1100 - 1200^{\circ}\text{C}$), para esta finalidad comúnmente se añaden sosa (NaCO_3) y cal (CaCO_3). Todos estos materiales son abundantes y baratos por lo que el vidrio se puede hacer en grandes cantidades y a bajo costo. En el vidrio se usan también compuestos de plomo y potasio para obtener distintas propiedades del material acabado; el color se obtiene añadiendo óxidos metálicos tales como: óxido de hierro, bióxido de manganeso o cobalto.

Aunque los vidriados de cerámica son verdadero vidrio, su composición cambia para lograr que estos se peguen a la superficie de la cerámica. La producción de objetos de vidrio como botellas, ventanas etc. requiere que este sea poco viscoso, en cambio los vidriados deben ser bastante espesos para permanecer en la superficie de la cerámica y no escurrir durante la cocción. Esta viscosidad se logra con la adición de alumina (Al_2O_3) a la mezcla. Sin embargo es posible hacer vidriados con poco contenido de alúmina y, de hecho, algunos colores especiales solo se logran en su ausencia.

El vidriado puede definirse como una capa vítrea fundida sobre una pasta de cerámica haciéndola lisa, impermeable y dando el color y textura deseados.

Las materias primas de los vidriados como la sílice y el feldespato son preparadas por precipitación u otros métodos químicos y se añaden en forma de polvo fino seco, lo suficientemente molido para pasar a través de un tamiz de 200 mallas por pulgada. Los distintos ingredientes del vidriado se combinan y mezclan con agua para obtener una pasta. Cuando se calienta la cerámica vidriada el material volátil como carbón o azufre se elimina quedando una capa compuesta sólo por óxidos. Al avanzar el calentamiento estos óxidos reaccionan químicamente hasta fundirse, generalmente esta fusión se produce

gradualmente con el aumento de temperatura. Al disminuir el calor del horno el vidriado se enfría en una masa sólida recubriendo la cerámica.

Tabla 4.4. Óxidos utilizados comúnmente para vidriados

| Compuesto | |
|--------------------------------|--------------------|
| PbO | óxido de plomo |
| Na ₂ O | óxido de sodio |
| K ₂ O | óxido de potasio |
| CaO | óxido de calcio |
| MgO | óxido de magnesio |
| BaO | óxido de Bario |
| Li ₂ O | óxido de Litio |
| SrO | óxido de Estroncio |
| Sb ₂ O ₃ | óxido de Antimonio |
| B ₂ O ₃ | óxido Bórico |
| ZnO | óxido de Zinc |
| Al ₂ O ₃ | óxido de Aluminio |
| TiO ₂ | óxido de Titanio |
| SiO ₂ | bióxido de silicio |

Los óxidos de la tabla anterior son los que forman el vidriado y, a excepción del óxido de plomo y el de antimonio que dan color amarillo, el resto no da color alguno.

4.8 Desechos Metálicos en la Industria

Las fuentes de desechos metálicos son diversas en naturaleza y distribución geográfica, además de ser numerosas.

Tabla 4.5. Concentración de algunos efluentes provenientes de la industria de acabado metálico (LARA, 1997)

| | pH | T °C | Cd mg/l | Cr mg/l | Cu mg/l |
|-----------------------------------|-----------|------|---------|----------|----------|
| | 6-9 | | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | 6-9 | <40 | 0.5 | 2.5 | 5 |
| <i>Empresa grande</i> | | | | | |
| | ND <0.005 | | | | |
| Pasivado crítico | 1.3 | 26 | ND | 4.5 | 3.89 |
| Enjuague Ni satinado | 11.8 | 26 | ND | 0.75 | 24478.81 |
| Recuperación Cr | 0.8 | 28 | ND | 20628.77 | 1.49 |
| Enjuague Cr final | 6.2 | 26 | ND | 71.26 | 0.68 |
| Descarga final | 7.1 | 23 | ND | 15.2 | 1.1 |
| <i>Empresa mediana manual</i> | | | | | |
| Enjuague Cr | 7 | 20 | ND | 600.11 | ND |
| Descarga final | 6.8 | 25 | ND | 55.51 | ND |
| <i>Empresa mediana mecanizada</i> | | | | | |
| Enjuague sal ácida | 4.4 | 25 | ND | 11.25 | 2.92 |
| Enjuague Cr | 7.6 | 25 | ND | 54.01 | 20.05 |
| Descarga final | 7.1 | 25 | ND | 0.75 | ND |
| <i>Empresa pequeña</i> | | | | | |
| Baño Cu alcalino | 11.3 | 88 | ND | ND | 32227.47 |
| Baño Cu ácido | 4.1 | 70 | ND | 2.25 | 59004.65 |
| Enjuague Cu ácido | 4.5 | 26 | ND | ND | 6959.22 |
| Enjuague final | 4.7 | 26 | ND | ND | 1324.77 |

4.8.1 Cobre

La industria del cobre produce placas, hojas y tiras en operaciones de rolado, barras y alambre por extrusión y tuberías por horadado o extrusión. En estos procesos se usa principalmente una aleación latón 2/3 cobre y 1/3 zinc, con pequeñas cantidades de plomo y estaño. El metal fundido proveniente de un horno eléctrico es vertido en moldes de varias formas y tamaños para producir barras utilizadas en operaciones posteriores. Después ser procesado varias veces, el metal se vuelve “duro” y debe ser templado antes de volver a ser rolado, requiriendo baños para remover el óxido (incrustación de hojuelas).

El templado se hace en hornos de combustible; el calentamiento y enfriamiento sucesivos causa la formación de una capa gruesa de hojuelas de óxido. Estas deben ser removidas antes de hacer las barras, alambre y tubos para evitar que se dañen los pigmentos y las hojas para que no se integren al producto final. Esto se logra sumergiendo la pieza en un baño de H_2SO_4 al 5-10% en volumen. Las manchas en la pieza son removidas en una solución 5-10% H_2SO_4 con 0.5 libras por galón de dicromato de sodio. El metal que sale de esta solución es lavado con agua que eventualmente se desecha cuando la concentración de metal es demasiado grande, la frecuencia con que es desechado depende de la composición del metal, el tiempo que dure el baño y la cantidad de metal removido. La solución con dicromato de potasio es desechada diariamente mientras que el baño ácido generalmente se desecha mensualmente.

Los dos métodos más importantes de tratamiento son: la precipitación de los metales como hidróxidos en soluciones alcalinas o utilizar el intercambio iónicos para recuperar metales valiosos, en este caso no se recomiendan las membranas ni la electrodiálisis ya que no son adecuadas a nivel comercial, para el tratamiento de aguas residuales. Algunas veces se utiliza electrólisis para recuperar o regenerar metales puros. Existen reportes de recuperación de alúmina de alto grado a partir de aguas de desecho de la industria mineral como la del cobre, lo cual elimina los costos de extracción de las minas, molienda y la lixiviación de rocas; así que la recuperación de este producto no sólo soluciona el problema de los desechos sino que hace el nuevo producto mucho más económico.

Tabla 4.6. Procesos que generan efluentes conteniendo cobre y sus concentraciones (PATTERSON, 1985)

| Proceso | Concentración de Cu (mg/l) | |
|---|----------------------------|------|
| | Mín. | Máx. |
| Enjuagues después del revestimiento | 2 | 120 |
| Manufactura de circuitos | 16.5 | 77 |
| Acabado de metales | 0.5 | 5 |
| Enjuagado del molino de cobre | 74 | 888 |
| Calentadores para auto | 24 | 33 |
| Producción de sulfato de cobre | 221 | 433 |
| Residuos de la limpieza de calderas en plantas de energía | 100 | 790 |
| Esmaltado de porcelana | 0 | 12 |

4.8.2 Cromo

Un metal con la forma y tamaño adecuados debe ser sometido a distintos procesos con el objeto de satisfacer los requerimientos del mercado. El acabado de una pieza metálica generalmente incluye: remoción de óxidos indeseables, limpieza y revestimiento. En este último el metal revestido funciona como cátodo mientras que el metal utilizado para revestir funciona como ánodo. Los desechos líquidos totales no son voluminosos pero son extremadamente peligrosos por su contenido tóxico. Los contaminantes tóxicos más importantes son ácidos y metales, como cromo, zinc, cobre, níquel y cianuros.

El cromo, desechado en forma de cromatos es originado tanto en operaciones de enjuagado como de revestido de metales que han sido tratados con soluciones de cromo para darles un acabado protector durable. Al igual que los cianuros, el cromo es altamente tóxico aún en bajas concentraciones por lo que los desechos que lo contienen son separados y tratados hasta removerlo totalmente.

Tabla 4.7. Procesos que generan efluentes conteniendo cromo y sus concentraciones (PATTERSON, 1985)

| Proceso | Concentración de Cr (mg/l) | |
|------------------------------------|----------------------------|-------|
| | Mín. | Máx. |
| Producción de dicromato de sodio | 560 | 1490 |
| Pigmentos de cromo | 17 | 957 |
| Manufactura de distintos pigmentos | 2 | 2000 |
| Producción de pinturas | 0.4 | 7.5 |
| Producción de carburadores | 46 | 81 |
| Baños para acabados metálicos | 10000 | 50000 |
| Revestimientos | 1300 | |

| | | |
|-------------------------------------|----|------|
| Enjuagues después del revestimiento | 73 | 2310 |
|-------------------------------------|----|------|

4.8.3 Cadmio

Las principales fuentes de cadmio como residuo en solución son la industria de las aleaciones metálicas, las impresiones textiles y algunos residuos fotográficos. El 90% del cadmio utilizado a nivel industrial se ocupa en estabilizadores plásticos, aleaciones, pigmentos y baterías. Altas concentraciones de cadmio han sido reportadas en las aguas residuales provenientes de revestimientos ya que el cadmio provee un acabado resistente a la corrosión y es aplicado principalmente sobre acero y hierro.

Tabla 4.8. Procesos que generan efluentes conteniendo cadmio y sus concentraciones (PATTERSON, 1985)

| Proceso | Concentración de Cd (mg/l) | |
|--|----------------------------|------|
| | Mín. | Máx. |
| Aguas de enjuague de revestimientos recirculadas | 1000 | 3330 |
| Acabados metálicos | 2 | 8 |
| Concentrado y baños de revestimiento | 2000 | 5000 |
| Producción de fierro y acero | 0 | 80 |
| Aguas residuales de la fundición de fierro | 0.16 | 0.95 |
| Procesamiento de caucho | 0 | 0.72 |
| Esmaltado de porcelana | 0 | 0.96 |
| Drenado de minas de plomo | 400 | 1000 |

4.9 Métodos de análisis

4.9.1 Prueba de jarras

Ésta prueba resulta de gran utilidad para determinar la cantidad mínima de coagulante que se debe adicionar a una solución metálica y el pH óptimo en el que ocurre la precipitación de los metales.

Dosificación Mínima de Coagulante

La dosificación mínima de coagulante se determina agitando lentamente 200 ml de solución mientras se va adicionando coagulante mililitro a mililitro hasta que exista evidencia de formación del primer flóculo. Algunos de los coagulantes comúnmente utilizados son el cloruro férrico y el sulfato de aluminio.

Potencial Hidrógeno Óptimo

Es necesario preparar suficiente solución para siete muestras de 250 ml y contar con equipo de agitación ya sea con agitadores magnéticos o un equipo para prueba de jarras. El pH óptimo se determina añadiendo mililitro a mililitro una

solución alcalina hasta tener cada uno de los vasos a distinto potencial entre 6 y 12 ya que la precipitación metálica se da en condiciones alcalinas. Se debe agitar por espacio de dos minutos cada vez que se agrega solución alcalina con el objeto de tener concentración y pH homogéneos en toda la muestra hasta lograr la alcalinidad deseada. Una vez preparadas las soluciones básicas se deben dejar floculando por espacio de 15 a 30 minutos. Se determina la turbidez del sobrenadante de cada una de las muestras y aquella que reporte un valor menor será la que se encuentra al pH óptimo.

Dosificación Óptima de Coagulante

Una vez determinado el pH óptimo se preparan soluciones ajustándolas a este y agregando del 25 al 200% de la dosificación mínima de coagulante determinada anteriormente. Es importante mezclar totalmente por espacio mínimo de dos minutos y dejar flocular durante 15 a 30 minutos. Se determina la turbidez del sobrenadante de cada una de las muestras y aquella que reporte un valor menor será la que contiene la cantidad óptima de coagulante.

4.9.2 Velocidad de sedimentación

Esta prueba se lleva a cabo vaciando suficiente cantidad de muestra bien agitada en una probeta graduada. Se toma lectura del tiempo que la interfase de sólidos sedimentados tarda en recorrer cierta distancia en mililitros de la probeta. Posteriormente se transforma la escala en mililitros a centímetros para

así graficar distancia contra tiempo y determinar la velocidad de sedimentación por zona. En esta gráfica se trazan las tangentes en ambas secciones de sedimentación, la rápida y la lenta. El punto de intersección de las tangentes será el punto de compresión.

Conociendo la concentración de inicial de sólidos sedimentables se puede establecer la altura de lodos a la concentración de salida deseada con la siguiente fórmula:

Donde:

$$H_u = \frac{H_{inicial} * C_{inicial}}{C_{salida}}$$

H_u altura deseada de lodos

$H_{inicial}$ altura inicial de lodos

$C_{inicial}$ Concentración inicial de sólidos sedimentables

C_{salida} Concentración deseada en el efluente de salida