



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# **Estudio del mecanismo de opacificación de un recubrimiento cerámico**

**Lorena Cardona Restrepo**

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas

Medellín, Colombia

2013



# **Estudio del mecanismo de opacificación de un recubrimiento cerámico**

**Lorena Cardona Restrepo**

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título de:

**Magister en Ingeniería de Materiales y Procesos**

Director (a):

Ph.D. Claudia Patricia García García

Línea de Investigación:

Cerámica Tradicional

Grupo de Investigación:

Cerámicos y Vítreos

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas (Escuela de Materiales)

Medellín, Colombia

2013



*Tendría que agradecer a la misma tesis, por permitirme descubrir mientras enfrentaba el reto, que hay grandes maestros, amigos, compañeros de trabajo y una bonita familia trasegando conmigo.*



## **Agradecimientos**

A mi Directora Dra. Claudia Patricia García García (Universidad Nacional de Colombia – Medellín) por su apoyo incondicional y transparencia, por su constante acompañamiento y por sus valiosos aportes a esta investigación. Pero sobre todo por dejar una huella intachable en mi ser profesional y personal.

A Laura Marcela Prada, Gerente de Gestión del conocimiento y Leonel Arrieta Martínez, líder del centro de excelencia de cubiertas cerámicas (GTC-Sumicol Corona), por compartirme sus conocimientos y enseñarme la disciplina y metodología por la que fue posible desarrollar este proyecto. Por ser los maestros y amigos que toda tesis debería tener.

A La Organización CORONA. Por el apoyo económico y logístico para la realización de la investigación. Muy especialmente a la Gerencia tecnológica Corporativa- SUMICOL y la gerencia de tecnología de pisos y paredes- COLCERÁMICA.

A Andrés Cadavid y el equipo de Vajillas, por apoyarme para que pudiera terminar este proceso.

Al personal de los laboratorios: Laboratorio de Caracterización de Materiales (PPC), laboratorio químico y laboratorio de Mineralogía, sede central de laboratorios- SUMICOL, al laboratorio del área técnica de Planta 1 y Colorificio Sopó-COLCERÁMICA y Laboratorio DNP- COLCERÁMICA.

Al Instituto Tecnológico de Cerámica de Castellón, por su soporte en la realización de los MEB y compartir con nosotros su gran experiencia y conocimientos en el campo cerámico.

A Juan Manuel Vélez, profesor de la escuela de Materiales, por sus enseñanzas sobre la metodología de la investigación, que ayudaron a aterrizar este proyecto.

A todos mis amigos, por estar pendientes y sentir a mi lado todo este proceso.

A mi familia, que por encima de la óptica del recubrimiento me enseñó la óptica de la vida y el amor y me apoyó en mi propósito todo este tiempo.

A DIOS, por ser luz y guía en todo momento y todo lugar, por darme la oportunidad y ayudármela a vivir.



## Resumen

Un engobe es un recubrimiento cerámico que se aplica comúnmente sobre las baldosas y precede la aplicación del esmalte. Los engobes deben ser opacos y blancos con el fin de uniformar y con frecuencia, cubrir el tono del soporte arcilloso. Comprender el fenómeno de la opacidad en estos recubrimientos implica considerar la interacción de la luz con las partículas que se encuentran inmersas en la matriz. En el presente trabajo se estudió el mecanismo de opacificación en un engobe a la luz de la interacción entre sus componentes. Como composición base se tomó una formulación tradicional, a la que se le varió el tipo de frita y el componente opacificante usado (silicato de circonio), reemplazándolo por mezclas de materiales alternativos. Como sustitutos se utilizaron tres tipos de alúmina de diferente tamaño de partícula y cristalinidad, óxido de cinc y dos tipos de silicato de circonio. Se aplicó un diseño de mezclas combinado con un factor adicional, no composicional (tipo de frita) con el fin de establecer el efecto de los componentes sobre las características deseadas en el engobe. Como variables respuesta se midieron el índice de blancura, las coordenadas colorimétricas, la reflectancia difusa a 460nm, la permeabilidad y brillo medido a 60°. El análisis por medio de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido de algunas de las muestras, permitió discernir que el mecanismo de opacificación de un engobe cerámico puede depender de la inmiscibilidad de partículas, desvitrificación a partir de la frita, la reactividad con consecuente formación de fases, de los componentes adicionados con la frita y de los componentes entre sí, y ocasionalmente, de la separación de fases vítreas.

**Palabras clave:** Opacidad, blancura, mecanismo, fase cristalina, fase vítrea, engobe, silicato de circonio, alúmina.

## Abstract

An engob is a ceramic coating which is commonly applied on the tiles. It precedes the glaze application. The engobs should be opaque and white in order to homogenize and

often cover the clay paste color. Understanding the phenomenon of opacity in these coatings involves the interaction of light with particles that are embedded in the matrix. In the present work, it was studied the mechanism of opacification in an engob considering the interaction between its components. A standard composition was used as a reference. It was changed the frit type and it was replaced the main opacifying component (zirconium silicate) by mixtures of alternative materials. Three types of alumina with different particle size and crystallinity, zinc oxide and two types of zirconium silicate were incorporated in the mixture. The experimentation was planned by combining mixture and factorial designs in order to study the effect of the frit type and the components on the desired characteristics of the engob. The measured response variables were whiteness index, the colorimetric coordinates, the diffuse reflectance at 460nm, permeability and brightness measured at 60°). The microstructure analysis of some samples by X-ray diffraction and scanning electron microscopy, allowed to discern the opacification mechanism in a ceramic engob. The engob opacity may be due to the immiscibility of particles, devitrification of phases from the frit, reactivity of the components with other components or with the frit to form crystalline phases and occasionally, it may be caused by the vitreous phase separation.

**Keywords:** Opacity, whiteness, mechanism, crystalline phase, vitreous phase, zirconium silicate, alumina.

# Contenido

<b>Resumen</b> .....	<b>IX</b>
<b>Lista de figuras</b> .....	<b>XIII</b>
<b>Lista de tablas</b> .....	<b>XVIII</b>
<b>Lista de Símbolos y abreviaturas</b> .....	<b>XXI</b>
<b>Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>1. Objetivos</b> .....	<b>3</b>
1.1 Objetivo General .....	3
1.2 Objetivos específicos .....	3
<b>2. Generalidades</b> .....	<b>5</b>
2.1 Baldosas cerámicas .....	5
2.2 Generalidades de los engobes .....	6
2.2.1 Materias primas usadas en la fabricación de engobes.....	9
2.3 Propiedades ópticas y principios de la opacidad .....	10
2.3.1 Propiedades ópticas .....	11
2.3.2 Principios de la opacificación .....	16
2.3.3 Mecanismos de opacificación .....	19
2.3.4 Materias primas opacificantes.....	21
2.3.5 Modelo de Kubelka-Munk y su relación con la opacidad.....	33
<b>3. Materiales y métodos</b> .....	<b>39</b>
3.1 Materiales .....	39
3.2 Formulación de Mezclas (Diseño de experimentos) .....	41
3.2.1 Diseño de tamizaje .....	41
3.2.2 Diseño factorial (Efecto del tamaño de partícula).....	43
3.2.3 Diseño factorial (Efecto de la cristalinidad) .....	44
3.3 Preparación de muestras .....	45
3.4 Caracterización de los materiales y muestras .....	48
3.4.1 Caracterización de materias primas.....	48
3.4.2 Caracterización de recubrimientos.....	48
3.4.3 Caracterización microestructural.....	52
<b>4. Resultados y discusión</b> .....	<b>55</b>
4.1 Caracterización de las materias primas.....	55
4.1.1 Alúmina 1.....	55
4.1.2 Alúmina 2.....	57
4.1.3 Alúmina 3.....	59

4.1.4	Alúmina 4 .....	61
4.1.5	Óxido de cinc .....	63
4.1.6	Silicato de circonio .....	65
4.1.7	Frita de titanio .....	67
4.1.8	Frita de circonio.....	68
4.1.9	Feldespató .....	70
4.1.10	Arcilla .....	72
4.1.11	Cuarzo .....	73
4.2	Formulaciones .....	76
4.2.1	Análisis del índice de blancura .....	77
4.2.2	Análisis de la coordenada colorimétrica $b^*$ .....	80
4.2.3	Análisis de la coordenada colorimétrica $L^*$ .....	82
4.2.4	Análisis de la reflectancia difusa.....	83
4.2.5	Análisis del brillo a $60^\circ$ .....	85
4.2.6	Análisis de la permeabilidad .....	87
4.2.7	Superposición de variables respuesta.....	88
4.3	Efecto del tamaño de partícula y cristalinidad de la alúmina .....	93
4.3.1	Efecto del tamaño de partícula de la alúmina .....	94
4.3.2	Efecto de la cristalinidad de la alúmina.....	111
4.4	Caracterización microestructural de los engobes con mezclas de los componentes.....	125
4.4.1	Grupo de muestras con frita de titanio.....	129
4.4.2	Grupo de muestras con frita de circonio .....	150
4.5	Caracterización microestructural de las mezclas con alúminas de diferente tamaño y diferente cristalinidad. ....	169
4.5.1	Microestructura de engobes con alúminas de diferente tamaño de partícula.....	170
4.5.2	Microestructura de engobes con alúminas de diferente cristalinidad .....	175
<b>5.</b>	<b>Conclusiones y recomendaciones .....</b>	<b>183</b>
5.1	Conclusiones .....	183
5.2	Recomendaciones .....	186
<b>A.</b>	<b>Anexo: Corridas experimentales del diseño de mezclas combinado (tamizaje).....</b>	<b>189</b>
<b>B.</b>	<b>Anexo: Medición de las variables respuesta para el DOE MIX combinado .....</b>	<b>195</b>
<b>C.</b>	<b>Análisis estadístico de los resultados del DOE MIX Combinado Y DOE factorial.....</b>	<b>202</b>
	<b>Bibliografía .....</b>	<b>219</b>

## Lista de figuras

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 2-1:</b> Fotografía de una baldosa cocida de cerámica convencional. ....	7
<b>Figura 2-2:</b> Representación del fenómeno de opacificación [16]. ....	12
<b>Figura 2-3:</b> Diagrama de color para las coordenadas $L^*a^*b^*$ [18]. ....	15
<b>Figura 2-4:</b> Fenómenos ópticos en un recubrimiento blanco (a), en un recubrimiento negro (b) y en un recubrimiento translúcido (c) [18]. ....	16
<b>Figura 2-5:</b> Efecto del índice de refracción de las partículas en dos secciones transversales [22]. ....	18
<b>Figura 2-6:</b> Efecto del tamaño de las partículas (a) menor, (b) mayor sobre la dispersión de la luz [22]. ....	19
<b>Figura 3-1:</b> Elementos del DOE factorial para evaluar tamaño de partícula. ....	43
<b>Figura 3-2:</b> Elementos del DOE factorial para evaluar el efecto de la cristalinidad de la alúmina. ....	45
<b>Figura 3-3:</b> Procedimiento de preparación de muestras de engobe. ....	47
<b>Figura 3-4:</b> Esquema del proceso de caracterización de las materias primas. ....	49
<b>Figura 3-5:</b> Ejemplo de las curvas de reflectancias para algunos engobes. ....	52
<b>Figura 4-1:</b> Distribución de tamaño de partícula de la alúmina 1. ....	56
<b>Figura 4-2:</b> Difractograma de rayos X de la alúmina 1. ....	56
<b>Figura 4-3:</b> Distribución de tamaño de partícula de la alúmina 2. ....	58
<b>Figura 4-4:</b> Difractograma de rayos X de la alúmina 2. ....	58
<b>Figura 4-5:</b> Distribución de tamaño de partícula de la alúmina 3. ....	60
<b>Figura 4-6:</b> Difractograma de rayos X de la alúmina 3. ....	61
<b>Figura 4-7:</b> Distribución de tamaño de partícula de la alúmina 4. ....	62
<b>Figura 4-8:</b> Difractograma de rayos X de la alúmina 4. ....	63
<b>Figura 4-9:</b> Distribución de tamaño de partícula del óxido de cinc. ....	64
<b>Figura 4-10:</b> Distribución de tamaño de partícula del silicato de circonio 1 (a) y silicato de circonio 2 (b). ....	65
<b>Figura 4-11:</b> Difractograma de rayos X de los silicatos de circonio 1 y 2. ....	66
<b>Figura 4-12:</b> Difractograma de rayos X de la frita de titanio. ....	67
<b>Figura 4-13:</b> Difractograma de rayos X de la frita de circonio. ....	69
<b>Figura 4-14:</b> Apariencia macroscópica de las muestras de fritas de a) Titanio b) circonio. ....	69
<b>Figura 4-15:</b> Distribución de tamaño de partícula del feldespato. ....	71
<b>Figura 4-16:</b> Difractograma de rayos X del feldespato. ....	71
<b>Figura 4-17:</b> Distribución de tamaño de partícula de la arcilla. ....	73
<b>Figura 4-18:</b> Difractograma de rayos X de la arcilla. ....	74

<b>Figura 4-19:</b>	Distribución de tamaño de partícula de la arena.....	75
<b>Figura 4-20:</b>	Gráfico de trazas de la variable respuesta índice de blancura para el engobe con frita de circonio (a) y frita de titanio (b).....	78
<b>Figura 4-21:</b>	Gráfico de trazas de la variable respuesta coordenada $b^*$ para el engobe con frita de circonio (a) y frita de titanio (b). ....	81
<b>Figura 4-22:</b>	Gráfico de trazas de la variable respuesta coordenada $L^*$ para el engobe con frita de circonio (a) y frita de titanio (b). ....	83
<b>Figura 4-23:</b>	Gráfico de trazas de la variable respuesta reflectancia difusa para el engobe con frita de circonio (a) y frita de titanio (b).....	84
<b>Figura 4-24:</b>	Gráfico de trazas de la variable respuesta brillo para el engobe con frita de circonio (a) y frita de titanio (b). ....	86
<b>Figura 3-25:</b>	Gráfico de trazas de la variable respuesta permeabilidad para el engobe con frita de circonio (a) y frita de titanio (b). ....	86
<b>Figura 4-26:</b>	Gráfico de contorno para el sistema alúmina 2, ZnO y silicato de circonio 1, con frita de circonio. ....	89
<b>Figura 4-27:</b>	Gráfico de contorno para el sistema alúmina 2, ZnO y silicato de circonio 2, con frita de circonio. ....	90
<b>Figura 4-28:</b>	Gráfico de contorno para el sistema alúmina 2, ZnO y silicato de circonio 1, con frita de titanio. ....	91
<b>Figura 4-29:</b>	Gráfico de contorno para el sistema alúmina 2, ZnO y silicato de circonio 2, con frita de titanio. ....	92
<b>Figura 4-30:</b>	Gráfico de contorno para el sistema alúmina 3, ZnO y silicato de circonio 1, con frita de circonio. ....	92
<b>Figura 4-31:</b>	Gráfico de contorno para el sistema alúmina 3, ZnO y silicato de circonio 1, con frita de titanio. ....	93
<b>Figura 4-32:</b>	Gráfico de pareto para la reflectancia como variable respuesta (DOE tamaño). ....	95
<b>Figura 4-33:</b>	Gráfico de los efectos principales de los factores para la reflectancia como variable respuesta (DOE tamaño). ....	97
<b>Figura 4-34:</b>	Gráfico de cubo para la reflectancia como variable respuesta (DOE tamaño). ....	97
<b>Figura 4-35:</b>	Gráfico de interacciones para la reflectancia como variable respuesta (DOE tamaño). ....	98
<b>Figura 4-36:</b>	Gráfico de pareto para el índice de blancura como variable respuesta (DOE tamaño). ....	99
<b>Figura 4-37:</b>	Gráfico de los efectos principales de los factores para el índice de blancura como variable respuesta (DOE tamaño). ....	100
<b>Figura 4-38:</b>	Gráfico de cubo para el índice de blancura como variable respuesta (DOE tamaño). ....	101
<b>Figura 4-39:</b>	Gráfico de interacciones para el índice de blancura como variable respuesta (DOE tamaño). ....	101
<b>Figura 4-40:</b>	Gráfico de pareto para la coordenada $L^*$ como variable respuesta (DOE tamaño). ....	102

<b>Figura 4-41:</b>	Gráfico de los efectos principales de los factores para la coordenada L* como variable respuesta (DOE tamaño).....	103
<b>Figura 4-42:</b>	Gráfico de cubo para la coordenada L* como variable respuesta (DOE tamaño).	104
<b>Figura 4-43:</b>	Gráfico de interacciones para la reflectancia como variable respuesta (DOE tamaño).	105
<b>Figura 4-44:</b>	Gráfico de pareto para la coordenada b* como variable respuesta (DOE tamaño).	105
<b>Figura 4-45:</b>	Gráfico de los efectos principales de los factores para la coordenada b* como variable respuesta (DOE tamaño).....	105
<b>Figura 4-46:</b>	Gráfico de cubo para la coordenada b* como variable respuesta (DOE tamaño).	107
<b>Figura 4-47:</b>	Gráfico de interacciones para la coordenada b* como variable respuesta (DOE tamaño).	108
<b>Figura 4-48:</b>	Gráfico de pareto para el brillo como variable respuesta (DOE tamaño).	108
<b>Figura 4-49:</b>	Gráfico de los efectos principales de los factores para el brillo como variable respuesta (DOE tamaño).	109
<b>Figura 4-50:</b>	Gráfico de cubo para el brillo como variable respuesta (DOE tamaño).	110
<b>Figura 4-51:</b>	Gráfico de interacciones para el brillo como variable respuesta (DOE tamaño).	110
<b>Figura 4-52:</b>	Gráfico de pareto para la reflectancia como variable respuesta (DOE cristalinidad).	111
<b>Figura 4-53:</b>	Gráfico de los efectos principales de los factores para la reflectancia como variable respuesta (DOE cristalinidad).....	112
<b>Figura 4-54:</b>	Gráfico de cubo para la reflectancia como variable respuesta (DOE cristalinidad).	113
<b>Figura 4-55:</b>	Gráfico de interacciones para la reflectancia como variable respuesta (DOE cristalinidad).	113
<b>Figura 4-56:</b>	Gráfico de pareto para el índice de blancura como variable respuesta (DOE cristalinidad).	114
<b>Figura 4-57:</b>	Gráfico de los efectos principales de los factores para el índice de blancura como variable respuesta (DOE cristalinidad).	115
<b>Figura 4-58:</b>	Gráfico de cubo para el índice de blancura como variable respuesta (DOE cristalinidad).	116
<b>Figura 4-59:</b>	Gráfico de interacciones para el índice de blancura como variable respuesta (DOE cristalinidad).....	116
<b>Figura 4-60:</b>	Gráfico de pareto para la coordenada L* como variable respuesta (DOE cristalinidad).	117
<b>Figura 4-61:</b>	Gráfico de los efectos principales de los factores para la coordenada L* como variable respuesta (DOE cristalinidad).....	118
<b>Figura 4-62:</b>	Gráfico de cubo para la coordenada L* como variable respuesta (DOE cristalinidad).	118

<b>Figura 4-63:</b>	Gráfico de interacciones para la coordenada L* como variable respuesta (DOE cristalinidad).....	119
<b>Figura 4-64:</b>	Gráfico de pareto para la coordenada b como variable respuesta (DOE cristalinidad). 120	120
<b>Figura 4-65:</b>	Gráfico de los efectos principales de los factores para la coordenada b* como variable respuesta (DOE cristalinidad). .....	121
<b>Figura 4-66:</b>	Gráfico de cubo para la coordenada b* como variable respuesta (DOE cristalinidad). 121	121
<b>Figura 4-67:</b>	Gráfico de interacciones para la coordenada b como variable respuesta (DOE cristalinidad).....	122
<b>Figura 4-68:</b>	Gráfico de pareto para el brillo como variable respuesta (DOE cristalinidad). 123	123
<b>Figura 4-69:</b>	Gráfico de los efectos principales de los factores para el brillo como variable respuesta (DOE cristalinidad). .....	123
<b>Figura 4-70:</b>	Gráfico de cubo para el brillo como variable respuesta (DOE cristalinidad). 124	124
<b>Figura 4-71:</b>	Gráfico de interacciones para el brillo como variable respuesta (DOE cristalinidad). 125	125
<b>Figura 4-72:</b>	Micrografías a x500 aumentos de los engobes estudiados por MEB....	127
<b>Figura 4-73:</b>	Difractograma de rayos X de las muestras 1 y 81. ....	130
<b>Figura 4-74:</b>	Difractograma de rayos X de la muestra patrón. ....	130
<b>Figura 4-75:</b>	Espectro de reflectancia de las muestras 1, 81 y el patrón.....	133
<b>Figura 4-76:</b>	Difractograma de rayos X de la muestra 78, 88 y el patrón. ....	134
<b>Figura 4-77:</b>	Espectro de reflectancia de las muestras 78, 88 y el patrón.....	136
<b>Figura 4-78:</b>	Microscopía electrónica de barrido de la muestra 78 “FTi-Zr”: TiCa) Titanita o esfena cristalizada, SZr) Silicato de circonio, Q) cuarzo, Feld) Feldespato sodio/potásico, Co) Corindón. ....	137
<b>Figura 4-79:</b>	Cristales de esfena/titanita que desvitrifican a partir de la frita. ....	138
<b>Figura 4-80:</b>	Formación de fase vítrea (M) alrededor de las partículas de cuarzo (Q) y alúmina (Co), donde el contenido en titanio y calcio es insuficiente para la cristalización de titania-esfena. ....	138
<b>Figura 4-81:</b>	Baja reactividad de las partículas de corindón en el engobe 78. ....	139
<b>Figura 4-82:</b>	Difractograma de rayos X de las muestras 36, 44, 108 y el patrón.....	140
<b>Figura 4-83:</b>	Espectro de reflectancia de las muestras 36, 44, 108 y el patrón. ....	142
<b>Figura 4-84:</b>	Identificación de fases en la muestra “FTi-Zn”: Q) cuarzo, Feld) Feldespato sodio/potásico, Co) Corindón, Gh) Gahnita formada por reacción del corindón. 143	143
<b>Figura 4-85:</b>	Formación de gahnita (Gh) a partir de partículas de alúmina de pequeño tamaño. 144	144
<b>Figura 4-86:</b>	Matriz vítrea (M), cristales de anortita (An) y fases de Ti (Ti), probablemente rutilo, y gahnita (Gh). Engobe FTi-Zn.....	147
<b>Figura 4-87:</b>	Difractograma de rayos X de la 95 y la muestra patrón. ....	148
<b>Figura 4-88:</b>	Espectro de reflectancia de la muestra 95 y el patrón. ....	150
<b>Figura 4-89:</b>	Difractograma de rayos X de las muestras 3, 41 y el patrón.....	151



<b>Figura 4-90:</b>	Espectro de reflectancia de las muestras 3, 41 y el patrón. ....	153
<b>Figura 4-91:</b>	Difractograma de rayos X de las muestras 77, 96 y el patrón. ....	154
<b>Figura 4-92:</b>	Espectro de reflectancia de las muestras 77, 96 y el patrón. ....	156
<b>Figura 4-93:</b>	Identificación de fases en la muestra "FZr-Zr": Q) cuarzo, Co) Corindón, Zr) Óxido de circonio, SZr), silicato de circonio, Feld (feldespato sódico/potásico).....	157
<b>Figura 4-94:</b>	Matriz vítrea (M) y silicato de circonio (SZr) en el engobe "FZr-Zr". ....	159
<b>Figura 4-95:</b>	Difractograma de rayos X de la muestra 46 y el patrón.....	161
<b>Figura 4-96:</b>	Espectro de reflectancia de la muestra 46 y el patrón.....	162
<b>Figura 4-97:</b>	Difractograma de rayos X de las muestras 56, 73 y el patrón. ....	163
<b>Figura 4-98:</b>	Espectro de reflectancia de las muestras 56, 73 y el patrón. ....	165
<b>Figura 4-99:</b>	Identificación de fases en la muestra "FZr-Zn": cuarzo (Q), corindón (Co), feldespato sódico/potásico (Feld), silicato de circonio (SZr), circona (Z) y gahnita (Gh). 166	166
<b>Figura 4-100:</b>	Formación de gahnita a partir de partículas de alúmina en la muestra "FZr-Zn". 167	167
<b>Figura 4-101:</b>	Formación de silicato de circonio en la muestra "FZr-Zn".....	168
<b>Figura 4-102:</b>	Difractograma de rayos X de las muestras 3 y 8 del DOE factorial para evaluar el tamaño de partícula. ....	171
<b>Figura 4-103:</b>	Difractograma de rayos X de las muestras 6 y 4 del DOE factorial para evaluar el tamaño de partícula. ....	173
<b>Figura 4-104:</b>	Difractograma de rayos X de las muestras 1 y 5 del DOE factorial para evaluar el tamaño de partícula. ....	173
<b>Figura 4-105:</b>	Difractograma de rayos X de las muestras 2 y 7 del DOE factorial para evaluar el tamaño de partícula. ....	174
<b>Figura 4-106:</b>	Difractograma de rayos X de las muestras 1 y 4 del DOE factorial para evaluar el efecto de la cristalinidad.....	176
<b>Figura 4-107:</b>	Difractograma de rayos X de las muestras 2 y 7 del DOE factorial para evaluar el efecto de la cristalinidad.....	176
<b>Figura 4-108:</b>	Difractograma de rayos X de las muestras 3 y 5 del DOE factorial para evaluar el efecto de la cristalinidad.....	178
<b>Figura 4-109:</b>	Difractograma de rayos X de las muestras 6 y 8 del DOE factorial para evaluar el efecto de la cristalinidad de la alúmina.....	179
<b>Figura C-1:</b>	Gráfica de residuos para validación de supuestos para índice de blancura 203	203
<b>Figura C-2:</b>	Gráfica de residuos para validación de supuestos para reflectancia.....	205
<b>Figura C-3:</b>	Gráfica de residuos para validación de supuestos para la coordenada L*. 207	207
<b>Figura C-4:</b>	Gráfica de residuos para validación de supuestos para la coordenada b*. 208	208
<b>Figura C-5:</b>	Gráfica de residuos para validación de supuestos para el brillo.....	210
<b>Figura C-6:</b>	Gráfica de residuos para validación de supuestos para la permeabilidad. 212	212

## Lista de tablas

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 2-1:</b> Clasificación de las baldosas de acuerdo a la absorción y al método de formación.	6
<b>Tabla 3-1:</b> Composición del engobe de referencia.	39
<b>Tabla 3-2:</b> Matriz experimental para evaluar el efecto del tamaño de la alúmina.	44
<b>Tabla 3-3:</b> Matriz experimental para evaluar el efecto de la cristalinidad de la alúmina.	45
<b>Tabla 4-1:</b> Composición química de la alúmina 1.	57
<b>Tabla 4-2:</b> Composición química de la alúmina 2.	59
<b>Tabla 4-3:</b> Composición química de la alúmina 3.	61
<b>Tabla 4-4:</b> Composición química de la alúmina 4.	63
<b>Tabla 4-5:</b> Composición química del óxido de cinc.	64
<b>Tabla 4-6:</b> Composición química del silicato de circonio 1 y 2.	67
<b>Tabla 4-7:</b> Composición química de la frita de titanio.	68
<b>Tabla 4-8:</b> Composición química de la frita de circonio.	70
<b>Tabla 4-9:</b> Composición química del feldespato.	72
<b>Tabla 4-10:</b> Composición química de la arcilla.	74
<b>Tabla 4-11:</b> Composición química de la arcilla.	75
<b>Tabla 4-12:</b> Características de las alúminas.	94
<b>Tabla 4-13:</b> Características de las muestras seleccionadas para análisis por DRX y MEB.	126
<b>Tabla 4-14:</b> Resumen de las fases identificadas por DRX y el desempeño de las muestras 1, 81 y el patrón.	131
<b>Tabla 4-15:</b> Resumen de las fases identificadas por DRX y el desempeño de las muestras 78, 88 y el patrón.	135
<b>Tabla 4-16:</b> Resumen de las fases identificadas por DRX y el desempeño de las muestras 36, 44, 108 y el patrón.	141
<b>Tabla 4-17:</b> Resumen de las fases identificadas por DRX y el desempeño de la muestra 95 y el patrón.	149
<b>Tabla 4-18:</b> Resumen de las fases identificadas por DRX y el desempeño de las muestras 3, 41 y el patrón.	152
<b>Tabla 4-19:</b> Resumen de las fases identificadas por DRX y el desempeño de las muestras 77, 96 y el patrón.	155
<b>Tabla 4-20:</b> Resumen de las fases identificadas por DRX y el desempeño de la muestra 46 y el patrón.	162

<b>Tabla 4-21:</b>	Resumen de las fases identificadas por DRX y el desempeño de las muestras 56, 73 y el patrón. ....	164
<b>Tabla 4-22:</b>	Resumen de las fases identificadas por DRX y el desempeño de las muestras del DOE factorial para evaluar el efecto del tamaño de partícula. ....	180
<b>Tabla 4-23:</b>	Resumen de las fases identificadas por DRX y el desempeño de las muestras del DOE factorial para evaluar el efecto de la cristalinidad.....	181
<b>Tabla A-1:</b>	Mezclas de ZnO y los diferentes tipos de alúmina, para frita de titanio. ...	189
<b>Tabla A-2:</b>	Mezclas de ZnO con los dos tipos de silicato de circonio, para frita de titanio. ....	189
<b>Tabla A-3:</b>	Mezclas de Silicato de circonio con los diferentes tipos de alúmina, para frita de titanio.....	190
<b>Tabla A-4:</b>	Mezclas de los seis componentes, para frita de titanio. ....	190
<b>Tabla A-5:</b>	Mezclas ternarias de los diferentes tipos de alúmina, con Silicato de circonio y ZnO, para frita de titanio. ....	191
<b>Tabla A-6:</b>	Mezclas de ZnO y los diferentes tipos de alúmina, para frita de circonio. .	191
<b>Tabla A-7:</b>	Mezclas de ZnO con los dos tipos de Silicato de circonio, para frita de circonio. ....	192
<b>Tabla A-8:</b>	Mezclas de Silicato de circonio con los diferentes tipos de alúmina, para frita de circonio. ....	192
<b>Tabla A-9:</b>	Mezclas de los 6 componentes, para frita de circonio. ....	193
<b>Tabla A-10:</b>	Mezclas ternarias de los diferentes tipos de alúmina, con Silicato de circonio y ZnO, para frita de circonio. ....	193
<b>Tabla B-1:</b>	Mezclas ternarias de los diferentes tipos de alúmina, con Silicato de circonio y ZnO, para frita de circonio. ....	195
<b>Tabla B-1:</b>	(Continuación).....	196
<b>Tabla B-1:</b>	(Continuación).....	197
<b>Tabla B-1:</b>	(Continuación).....	198
<b>Tabla B-1:</b>	(Continuación).....	199
<b>Tabla B-1:</b>	(Continuación).....	200
<b>Tabla B-1:</b>	(Continuación).....	201
<b>Tabla C-1:</b>	Regresión para mezclas de la variable índice de blancura .....	202
<b>Tabla C-2:</b>	Regresión para mezclas de la variable Reflectancia Difusa (a 460nm) ....	204
<b>Tabla C-3:</b>	Regresión para mezclas de la variable coordenada L* .....	205
<b>Tabla C-4:</b>	Regresión para mezclas de la variable coordenada b*.....	207
<b>Tabla C-5:</b>	Regresión para mezclas de la variable brillo. ....	209
<b>Tabla C-6:</b>	Regresión para mezclas de la variable permeabilidad.....	210
<b>Tabla C-7:</b>	ANOVA para DOE tamaño de partícula- respecto a la %R 460nm.....	212
<b>Tabla C-8:</b>	ANOVA para DOE tamaño de partícula- respecto al índice de blancura ..	213
<b>Tabla C-9:</b>	ANOVA para DOE tamaño de partícula- respecto a la coordenada L* . ....	213
<b>Tabla C-10:</b>	ANOVA para DOE tamaño de partícula- respecto a la coordenada b* .	214
<b>Tabla C-11:</b>	ANOVA para DOE tamaño de partícula- respecto al brillo 60°.....	214
<b>Tabla C-12:</b>	ANOVA para DOE cristalinidad- respecto a la reflectancia a 460nm.....	215
<b>Tabla C-13:</b>	ANOVA para DOE cristalinidad- respecto al índice de blancura. ....	215
<b>Tabla C-14:</b>	ANOVA para DOE cristalinidad- respecto a la coordenada L* . ....	216

<b>Tabla C-15:</b>	ANOVA para DOE cristalinidad- respecto a la coordenada b*.....	216
<b>Tabla C-16:</b>	ANOVA para DOE cristalinidad- respecto al brillo. ....	217

## Lista de Símbolos y abreviaturas

### Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$a^*$	Coordenada colorimétrica de rojo/verde	1	Ec. 1.6 y 1.7 Figura 1-2
$A$	Absorción ocasionada por el pigmento	1	Ec. 1.13
$b^*$	Coordenada colorimétrica de amarillo/azul	1	Ec. 1.6 y 1.7 Figura 1-2
$c^*$	Coordenada colorimétrica de croma (saturación)		Sección 1.3.1
$c_{1,2}$	Coefficiente de combinación lineal del pigmento 1, 2.	1	Ec. 1.9 y 1.10
$c_g$	Concentración del esmalte	$\frac{mol}{m^3}$	Ec. 1.17 y 1.18
$c_o$	Concentración del opacificante	$\frac{mol}{m^3}$	Ec. 1.17 y 1.18
$h^*$	Coordenada colorimétrica de tono		Sección 1.3.1
$i$	Ángulo de incidencia de la luz	1	Ec. 1.2
$K_1$	Coefficiente especular de reflexión	1	Ec. 1.12
$K_2$	Coefficiente de reflexión interna	1	Ec. 1.12
$K/S$	Relación de los parámetros de Kubelka-Munk	1	Ec. 1.11
$K_M$	Coefficiente de absorción del sistema M	1	Ec. 1.9
$L^*$	Coordenada colorimétrica de claridad/luminosidad	1	Ec. 1.6 Figura 1-2
$n$	Índice de refracción	1	Ec. 1.1
$r$	Reflectancia difusa (interna)	1	Ec. 1.12
$r$	Ángulo de refracción de la luz	1	Ec. 1.2
$R$	Reflectancia total	1	Ec. 1.12
$S_M$	Coefficiente de dispersión del sistema M	1	Ec. 1.10
$T$	Temperatura	K	$DF$
$v_{vacío}$	Velocidad de la luz en el vacío	$\frac{m}{s}$	Ec. 1.1
$v_{material}$	Velocidad de la luz en el material	$\frac{m}{s}$	Ec. 1.1
$w$	Espesor de recubrimiento	$\mu m$	Figura 1-6
$W(CIE)$	Índice de blancura CIE	1	Ec. 1.4
$W(Berger)$	Índice de blancura de Berger	1	Ec. 1.5
$W(Hunter)$	Índice de blancura de Hunter	1	Ec. 1.6
$W(Stensby)$	Índice de blancura de Stensby	1	Ec. 1.7
$W(CIE Ganz)$	Índice de blancura CIE Ganz	1	Ec. 1.8
$X$	Coordenada triestímulo rojo primario	1	Ec 1.4, 1.5 y 1.8

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$X$	Coeficiente tricromático en relación a $X$	1	Ec 1.4
$Y$	Coordenada triestímulo verde primario	1	Ec 1.4, 1.5 y 1.8
$y$	Coeficiente tricromático en relación a $Y$	1	Ec 1.4
$Z$	Coordenada triestímulo azul primario	1	Ec 1.4, 1.5 y 1.8
$z$	Coeficiente tricromático en relación a $Z$	1	Ec 1.4

## Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$\alpha$	Fase cristalina de la alúmina	1	$\alpha$ - Alúmina
$\theta$	Ángulo de barrido en DRX	1	Sección 2.4.3

## Subíndices

Subíndice	Término
$g$	Esmalte
$p$	Pigmento
$o$	Opacificante
$m$	Componente $m$
$M$	Sistema M

## Superíndices

Superíndice	Término
$n$	Exponente, potencia

## Abreviaturas

Abreviatura	Término
$ASE$	Área superficial específica
$ASTM$	American Section of the International Association for Testing Materials
$BES$	Electrones retrodispersados (back-scattered electrons)
$CIELAB$	Comisión Internacional de la Iluminación
$DF$	Dimensión fundamental
$DOE$	Design of experiments (diseño de experimentos)
$DOE MIX$	Diseño de mezclas
$DRX$	Difracción de rayos X
$DTP$	Distribución de tamaño de partícula
$FRX$	Fluorescencia de rayos X
$IAM$	Índice de azul de metileno
$K-M$	Kubelka-Munk
$kV$	Kilovoltios

---

<b>Abreviatura</b>	<b>Término</b>
<i>mA</i>	Miliamperios
<i>meq</i>	Miliequivalente
<i>MEB</i>	Microscopía electrónica de barrido (scanning electron microscope)
<i>TPF</i>	Tripolifosfato de sodio





# Introducción

La opacificación es un fenómeno óptico que se produce por la dispersión de los rayos luminosos al chocar con micro heterogeneidades distribuidas uniformemente o no en el seno de una fase de diferente índice de refracción. La existencia de estas inclusiones provoca disminución en la intensidad de la luz transmitida a través del medio, reduciendo su transparencia y, en consecuencia, produciendo su opacificación [1].

El fenómeno de la opacidad ha sido de interés en varias aplicaciones, que van desde el control de emisión de gases a la atmósfera hasta la industria de pinturas, plásticos, papel y cerámica [2][3]. Su comprensión implica considerar la interacción de la luz con las partículas que se encuentran en el material y es de suma importancia para la producción de recubrimientos que posean un buen poder cubriente. Generalmente, el empleo de estos recubrimientos apunta a proporcionarle a las piezas donde son aplicados, un tono adecuado y una mejor homogeneidad en la superficie para tratamientos posteriores, a la vez que cumplen con unas características funcionales específicas. Es el caso de los engobes cerámicos, que son aplicados para ocultar el tono rojizo del soporte arcilloso, homogenizar la superficie y prepararla para la aplicación del esmalte. A la vez que tienen la función de favorecer el acople del sistema pasta-esmalte y mejorar la adherencia entre las capas.

El silicato de circonio es el compuesto más usado en materiales cerámicos como opacificante, constituyendo casi la única alternativa para esmaltes, engobes y en algunos casos pastas de gres porcelánico. De hecho, la industria cerámica es el principal consumidor del mineral, alcanzando para el año 2010 el 54% del consumo total [4]. La fluctuación en el precio es el inconveniente primordial que se evidencia desde el punto de vista económico para el circonio. Para la segunda mitad de 2010, los precios comenzaron a incrementarse, llegando a principios de 2011, a niveles sin precedentes. La preocupación aumenta, debido al incremento de la demanda del material, por el notable crecimiento del sector cerámico y la ausencia de una respuesta de la oferta que respalde

este comportamiento. La demanda se prevé aumentará en un 5,4% para el 2015 cuando la capacidad podría aumentar en sólo el 2,3% [4]. Con respecto a la disponibilidad, se tiene que el valor calculado de las reservas mundiales en 2010 fue de 57,3 millones de toneladas, lo que muestra una disminución de 6,8% respecto a 2009 [5].

Por estas tendencias se ven afectadas las mezclas en las cuales se requiere la acción del silicato de circonio para producir recubrimientos opacos, y si bien, se han realizado trabajos al respecto, no se tienen suficientes alternativas de posibles materiales que cumplan la función del circón como opacificante en cerámica. Al mismo tiempo, son pocos los estudios profundos y contundentes sobre el mecanismo de opacificación de materiales diferentes al comúnmente usado y sobre los factores del sistema que influyen significativamente sobre las propiedades ópticas requeridas. Algunas soluciones propuestas se han enfocado mayoritariamente hacia la posibilidad de encontrar un material para que sustituya uno a uno el circonio, cuando la solución puede estar mejor orientada a una sinergia entre varios elementos.

Como una respuesta a este problema del silicato de circonio y para abrir el abanico de posibilidades de sustancias opacificantes para materiales cerámicos, deben surgir ideas que vayan de la mano de la innovación y repercutan positivamente sobre la calidad, desempeño y costos de los materiales. Una alternativa para enfrentar la problemática del circón, es buscar sustancias que incorporados en la formulación contribuyan al logro de las propiedades ópticas, reduciendo el contenido del material. Pero la solución no es únicamente encontrarlas y que se comporten de manera adecuada, sino también entender el mecanismo de acción y las variables que influyen sobre la opacidad en el sistema composicional nuevo, ya que una dificultad similar a la que enfrenta el silicato de circonio puede llegar para los nuevos materiales y se estaría volviendo al mismo punto, sin afrontar el problema desde la raíz. Un acercamiento descriptivo al modelamiento del papel que desempeña cada uno de los componentes dentro del sistema permitiría modificarlos con más criterio en el momento en que se requiera.

Es por esta razón, que en el presente trabajo se planteó el estudio del mecanismo de opacificación en un engobe cerámico a la luz de la interacción entre sus componentes, como objetivo general. Y para lograr esto, como objetivos específicos se planteó explicar el mecanismo de interacción de las partículas opacificantes con los componentes de la

matriz en la que se encuentran suspendidas, establecer los cambios mineralógicos y la formación de nuevas fases en el sistema y analizar la incidencia sobre sus propiedades ópticas y determinar la influencia del tamaño de partícula del material opacificante sobre el comportamiento óptico del recubrimiento. En resumen, el trabajo se enfocó para tener un mejor entendimiento de la relación entre los parámetros composicionales, de la estructura y propiedades, para satisfacer no sólo las propiedades desde el punto de vista estético (opacidad, brillo, color) sino también los requerimientos técnicos. Entender el comportamiento del engobe, predecir sus propiedades, analizar el efecto de nuevos componentes, puede ser más fácil si hay conocimiento de la microestructura del material y de los cambios que experimenta durante la cocción a esta escala.

El desarrollo de este trabajo se basó específicamente en la intervención de la composición de un engobe, pudiendo entender las interacciones de sus materiales y los efectos de dichas interacciones sobre las propiedades ópticas deseadas

Por medio de una metodología apoyada en un diseño experimental, se logró evaluar el efecto de los componentes de la mezcla y del tipo de frita usado en la formulación. La frita es un material de naturaleza vítrea y principalmente silíceo, formado por fusión a alta temperatura. Su efecto sobre las propiedades ópticas y apariencia del engobe se consideró fundamental ya que dependiendo de sus características y composición, las fases formadas y su mecanismo de formación pueden cambiar, causando efectos en la blancura y opacidad del engobe. Se usaron varios materiales ofrecidos en el sector cerámico para esmaltes y engobes, caracterizados previamente de acuerdo al tamaño de partícula, composición química y mineralogía. Inicialmente, un diseño de mezclas combinado fue adecuado para analizar y describir un fenómeno que no solo depende de factores composicionales sino también de factores adicionales, como el tipo de frita. En una etapa siguiente, después de filtrar un poco los materiales seleccionados inicialmente, de acuerdo al desempeño y habiendo identificado algunos comportamientos, tanto favorables como desfavorables, se hizo un análisis del efecto del tamaño de partícula y cristalinidad de la alúmina, por medio de una metodología de diseño factorial.

Desde el punto de vista académico, el aporte del estudio se basa en el entendimiento del papel de los componentes del sistema con el fin de encontrar interacciones entre los mismos que puedan ser favorables o bien, si resultan desfavorables, para tratar de

evitarlas. Esta investigación permitió un acercamiento a la explicación del fenómeno por el cual se logra la opacidad. El entendimiento de estos mecanismos dará fundamentos más científicos al estudio del proceso y permitirá sentar las bases para posteriores proyectos alrededor del tema investigado.

.





# **1. Objetivos**

## **1.1 Objetivo General**

Estudiar el mecanismo de opacificación de un recubrimiento cerámico a la luz de la interacción entre sus componentes.

## **1.2 Objetivos específicos**

Explicar el mecanismo de interacción de las partículas opacificantes con los componentes de la matriz en la que se encuentran suspendidas.

Establecer los cambios mineralógicos y la formación de nuevas fases en el sistema y analizar la incidencia sobre sus propiedades ópticas.

Determinar la influencia del tamaño de partícula del material opacificante sobre el comportamiento óptico del recubrimiento.





## **2. Generalidades**

### **2.1 Baldosas cerámicas**

Los revestimientos y pavimentos cerámicos, son conocidos como baldosas. Son piezas que constan de un soporte, de naturaleza arcillosa y porosidad variable, que pueden tener un recubrimiento de naturaleza esencialmente vítrea [6].

Según la NTC 919 (Norma Técnica Colombiana para Baldosas cerámicas), una baldosa cerámica es “una placa delgada hecha de arcilla y/u otras materias primas inorgánicas, utilizada generalmente como recubrimiento para pisos y paredes, se moldea usualmente por extrusión (A) o prensado (B) a temperatura ambiente, pero puede ser formada por otros procesos (C). A continuación, se seca y posteriormente se cuece a temperaturas suficientes para desarrollar las propiedades requeridas” [7].

Las baldosas pueden ser o no esmaltadas y así mismo pueden llevar una capa intermedia entre el soporte y el esmalte, llamada engobe. Para estos casos una vez se prensa y se seca, la pieza pasa por sistemas de aplicación de las capas de engobe y esmalte, antes de ir al horno, si el proceso es monococción, o cuando está cocido el soporte si el proceso es de bicocción.

La Tabla 2-1 contiene la clasificación de las baldosas de acuerdo al método de fabricación y su absorción de agua. En el presente estudio se usaron baldosas para pavimento prensadas en seco, con absorciones entre 6 y 10%, pertenecientes al grupo de las BIIb.

**Tabla 2-1:** Clasificación de las baldosas de acuerdo a la absorción y al método de formación.

Moldeo	Absorción de agua			
	Grupo I $E \leq 3\%$	Grupo IIa $3\% \leq E \leq 6\%$	Grupo IIb $6\% \leq E \leq 10\%$	Grupo III $E > 10\%$
A Extrusión	Grupo AI	Grupo AIIa <sup>1</sup>	Grupo AIIb <sup>1</sup>	Grupo AIII
		Grupo AIIa <sup>2</sup>	Grupo AIIb <sup>2</sup>	
B Prensado en seco	Grupo BIa $E \leq 0.5\%$	BIIa	BIIb	Grupo BIII <sup>2</sup>
	Grupo BIb $0.5\% \leq E \leq 3\%$			
C Baldosas hechas por otros procesos	Grupo CI <sup>3</sup>	Grupo CIIa <sup>3</sup>	Grupo CIIb <sup>3</sup>	Grupo CIII <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Los grupos AIIa y AIIb están divididos en dos partes con diferentes especificaciones de producción

<sup>2</sup> El grupo BIII comprende baldosas esmaltadas solamente. Hay una pequeña producción de baldosas prensadas en seco no esmaltadas con una absorción de agua mayor al 10% que no está comprendida en este grupo de productos.

<sup>3</sup> Esta clase de baldosas no es cubierta por la norma NTC 919.

## 2.2 Generalidades de los engobes

Un engobe es un recubrimiento que se aplica a un cuerpo cerámico crudo o cocido [8]. Los engobes preceden la aplicación de esmaltes y se usan para uniformizar la superficie y reducir los daños causados por variaciones de absorción de agua en la superficie. Además, se usan para ralentizar esta absorción de agua y romper las burbujas de gas que se producen por desgasificación del soporte en la cocción [9].

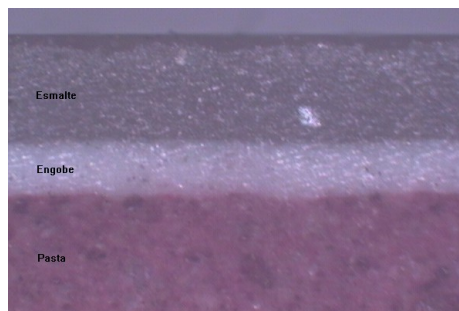
El engobe en crudo es una mezcla de arcillas, caolines, materiales no plásticos, como cuarzo, fundentes, fritas y a veces algunos colorantes. Estos materiales se disponen en una suspensión con agua y aditivos y se aplican al cuerpo cerámico [8]. La baldosa con el engobe aplicado es generalmente esmaltada y/o decorada y posteriormente cocida. El proceso de cocción comprende el tratamiento térmico o proceso de quema, llevado a cabo en un horno a un tiempo y curva de temperatura determinados. En este proceso, se llevan a cabo las reacciones químicas y transformaciones físicas, necesarias para que se desarrollen las propiedades estéticas y de desempeño de la pieza cerámica.

En crudo el engobe debe cumplir con las siguientes características [10]:

- Alta plasticidad: esto influye en la calidad de las aplicaciones posteriores. La aplicación de un engobe plástico retrasa el secado de las sucesivas capas de esmalte, consiguiendo que sean más consistentes, mejor adheridas y sin defectos de aplicación, como burbujas de aire, ojos, etc.
- Fácil defloculación: deben tener una viscosidad similar a la de los esmaltes.
- Alta adherencia: para que la pieza esmaltada resista la manipulación y transporte hasta el horno.
- Baja contracción de secado: lo cual se consigue mediante la utilización de materias primas adecuadas, para que no se despegue del soporte.

La capa de engobe es intermedia entre el soporte y el esmalte (Figura 2-1) y es lisa, blanca y ligeramente fundente. Los engobes no son tan brillantes como los esmaltes, es decir tienen una estructura porosa para permitir la difusión de los gases que se generan durante la cocción de la pasta. Si el engobe fuera completamente vítreo los gases no podrían salir y podrían aparecer *pinholes* (pinchados) que dañan la superficie [9].

**Figura 2-1:** Fotografía de una baldosa cocida de cerámica convencional.



La diferencia fundamental entre un engobe y un esmalte es que la cantidad de fase líquida que se forma en el engobe es inferior [8], produciéndose entonces una microestructura con una cantidad menor de matriz vítrea comparado con la de los esmaltes. Según la NTC 919, “un esmalte es una cubierta vidriada que es impermeable y una superficie engobada es una cubierta a base de arcilla con un terminado mate, que puede ser permeable o impermeable”[7]. Actualmente, la formulación de engobes puede involucrar conocimientos y técnicas más sofisticadas que los mismos esmaltes[9].

Los objetivos de la incorporación del engobe dentro del sistema cerámico son [8]:

- Eliminar defectos superficiales del soporte cerámico, dando una mejor superficie para el posterior esmaltado. Por lo que deben ser físicamente homogéneos y opacos y tener granulometría controlada, ya que para tamaños de partícula de las arcillas, carbonatos de calcio o dolomitas superiores a 80  $\mu\text{m}$ , se pueden generar manchas, burbujas o pecas. Así mismo, si los canales de desgasificación son muy pequeños por el tamaño de partícula o temperatura de sellado inferior y la desgasificación podría disminuir [8].
- Aislar el soporte cerámico, para evitar reacciones de descomposición que el esmalte fundido ocasiona en los componentes de la pasta y las desgasificaciones asociadas.
- Disminuir la aparición de defectos causados por las desgasificaciones producidas en las descomposiciones en el cuerpo cerámico, a través de la monococción.
- Uniformar el color del fondo, cuando la pasta varía mucho de tonalidad [11].
- Inhibir eventuales reacciones del esmalte con impurezas cromóforas provenientes de la pasta [9].
- Disminuir costo por esmalte aplicado, ya que cuando se usa engobe se puede reducir el espesor de capa de esmalte [9]. La blancura es de vital importancia para que cumpla con sus características estéticas y de tono.
- Formar una capa impermeable que evite problemas por la porosidad del soporte como la manchabilidad [12].
- Promover la adherencia al soporte, sin que se den reacciones agresivas. Deben favorecer un buen acople con el soporte y el esmalte, evitando problemas de curvaturas indeseadas, agrietamiento y descascaramiento [12]
- Modificar el valor medio del coeficiente de dilatación del estado vítreo para evitar defectos [9]. La contracción del engobe en el secado y en quema, debe ser moderada y adaptarse al soporte sobre el cual se aplica. El engobe debe formar una buena

interfase en la quema para mantener unidos el soporte y el esmalte y evitar defectos en las decoraciones que se aplican sobre ellos [8].

### **2.2.1 Materias primas usadas en la fabricación de engobes**

Los engobes están constituidos por materias primas plásticas como arcillas y caolines, y materiales no plásticos como el cuarzo, feldespatos, sienitas, fritas fundentes entre otros. Algunas veces se usan además, colorantes cerámicos. Los caolines son más puros, generalmente queman blanco y se usan en porcentajes cercanos a 10%, como agentes suspensores en la barbotina que constituye el engobe [13]. Los caolines primarios son importantes en los engobes por su blancura y refractariedad al ser quemados. Presentan baja plasticidad y contracción durante el secado y la quema. En productos de elevada viscosidad en fundido, como apenas se disuelve el caolín en la cocción, las partículas permanecen en el vidriado o engobe final, por lo que se les atribuye un efecto opacificante o matificante [14].

Los materiales plásticos como los caolines y arcillas, influyen en la reología y facilitan el proceso de aplicación del engobe. Los materiales más gruesos involucrados en la fabricación del engobe tienden a sedimentar, por lo que se requiere un material más fino que ayude a mantener estable la suspensión [14]. Son muy usadas las arcillas tipo “ball clays”, dado su poder adhesivo y su vitrificación a temperaturas relativamente bajas. Las arcillas ideales son las que poseen menor proporción de óxido de hierro, menor tamaño de partícula y mayor facilidad de desfloculación [14].

Entre los materiales no plásticos se incluyen unos de carácter refractario y otros fundentes, que son clasificados así por la composición química y por su efecto en el comportamiento térmico. Estos, determinan la cantidad de fase líquida formada en el proceso de quema y su selección depende del tipo de soporte que se desea cubrir y de la temperatura de quema.

Las fritas son materiales de naturaleza vítrea compuestos principalmente por sílice, que son preparados por fusión a altas temperaturas y enfriados instantáneamente con aire o agua. Se usan para introducir los óxidos necesarios para alcanzar determinadas características [14]. La adición de fritas es de gran utilidad a bajas temperaturas

(inferiores a 1000°C), para proporcionar una buena interfaz con el soporte y contribuir a formar la matriz vítrea. Para altas temperaturas se usan fritas sobre todo si se buscan engobes con baja porosidad. La cantidad y el tipo de frita usada define la cantidad de fase líquida formada, variando los porcentajes de 40 a 80%. Si la proporción de fritas es muy pequeña, hay poca fundencia y poca adherencia del engobe al cuerpo cerámico, lo que ocasiona un efecto indeseado en la planaridad de la baldosa (convexidad). Y si es muy grande la adición, se aumenta la reactividad del engobe ante el soporte, generando tal vez reacciones de descomposición que afectan la calidad.

Las materias primas que completan la formulación de un engobe son compuestos de circonio (óxido de circonio o circona y silicato de circonio o circón), como material opacificante, cuarzos de buena calidad, entre otros. El uso de cuarzo y alúmina en los engobes, obedece a su carácter refractario, para controlar la fundencia y como agentes blanqueadores. El cuarzo debe ser limitado porque puede modificar el coeficiente de dilatación térmica de la formulación y producir agrietamientos en los esmaltes aplicados sobre el engobe.

En el presente estudio serán de gran relevancia las materias primas opacificantes y el mecanismo de acción de las mismas para lograr las características deseadas en el engobe. A continuación, se describen los principios ópticos y mecanismos de opacificación, que aplican según la composición y el sistema involucrado, para lograr recubrimientos opacos.

## **2.3 Propiedades ópticas y principios de la opacidad**

El estudio de la opacidad ha sido de interés en el campo cerámico en varias aplicaciones: esmaltes, engobes y algunas veces en pastas. En ellos, la acción del material opacificante presenta significativas similitudes, encontrándose que incluso el fenómeno y el mecanismo pueden ser afines. Por tal razón, el presente estudio tiene en cuenta la teoría y los hallazgos sobre esmaltes, engobes y pastas. La propuesta investigativa apuntó a entender cómo se puede intervenir la formulación del engobe para mejorar sus propiedades ópticas, entendiendo el papel de los diferentes componentes y su mecanismo de acción. Se contempló la posibilidad de que estas propiedades dejaran de depender de la acción de un sólo material, ya que muchas veces el desempeño puede

ser el resultado de la contribución e interacción de varios componentes de la mezcla. Por tal razón, es necesario entender los principios de la opacidad, los mecanismos que se han planteado para materiales cerámicos y las propiedades ópticas que están involucradas.

### 2.3.1 Propiedades ópticas

Si la capa vítrea contiene partículas finas en suspensión, cuando la luz penetra percibe una gran dispersión por estas partículas y el ojo humano ve un cambio de apariencia en la superficie del cuerpo vítreo. Las propiedades ópticas del vidriado se manifiestan por los fenómenos de reflexión, refracción (dispersión) y difusión de la luz por la superficie [15]. En la Figura 2-2 se presentan estos fenómenos, que a su vez son los causantes de la apariencia opaca de los recubrimientos, como se describirá más adelante. Estos fenómenos dependen del tamaño de partículas sólidas, la forma, las dimensiones de éstas y de la uniformidad de su distribución en la masa vítrea, como también de la presencia de burbujas de aire [16].

A continuación, se tratan las propiedades ópticas principales, que servirán de fundamento para entender el fenómeno de opacificación en los recubrimientos cerámicos.

- Índice de refracción: cuando la luz pasa del vacío a un material más denso, su velocidad decrece. La relación entre las velocidades determina el índice de refracción  $n$  [15]:

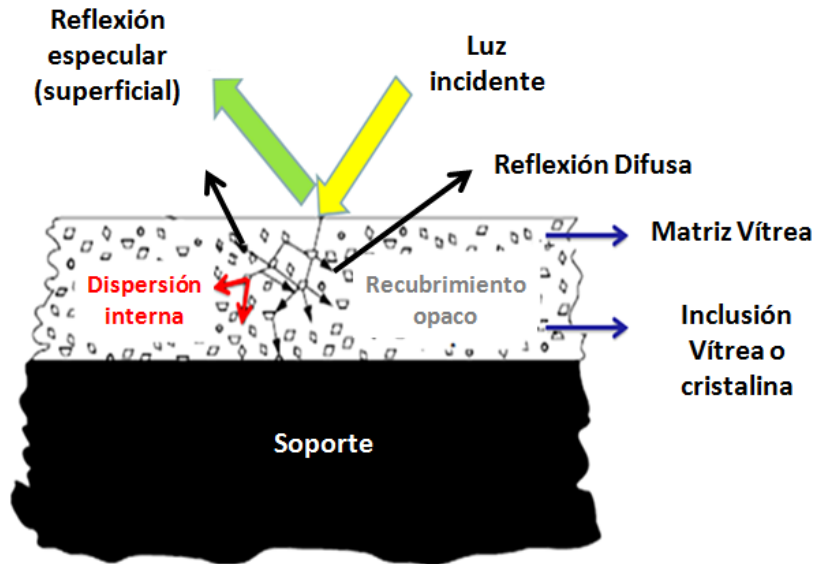
$$n = \frac{v_{\text{vacío}}}{v_{\text{material}}} \quad [15] \quad (1.1)$$

El índice de refracción es función de la frecuencia de la luz, que normalmente decrece cuando aumenta la longitud de onda. El cambio con la longitud de onda es conocido como dispersión [15]

- Absorción, reflexión y refracción: el índice de refracción relativo entre las fases (relación entre los índices de refracción) determina las propiedades de reflectancia y refracción en la frontera de una fase. Si el ángulo de incidencia es  $i$  y el ángulo de refracción es  $r$ , se pueden relacionar por la siguiente ecuación cuando el primer medio es aire o el vacío [15].

$$n = \frac{\sin i}{\sin r} \quad [15] \quad (1.2)$$

**Figura 2-2:** Representación del fenómeno de opacificación [16].



De toda la luz que incide sobre un medio o un material, parte se refleja, parte es absorbida y otra fracción es transmitida. Una proporción de la luz es reflejada con un ángulo igual al incidente (reflexión especular), especialmente para superficies lisas y planas. Otra es reflejada de manera aleatoria como producto de la rugosidad de la superficie (reflexión difusa).

La expresión que describe la fracción de luz reflejada especularmente es la ecuación de Fresnel. En la región óptica del espectro (UV, infrarrojo y visible) el índice de absorción es mucho menor que el de refracción, por lo que la ecuación se reduce a [15]:

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \quad (1.3)$$

Donde  $R$  es la luz reflejada,  $n_2$  es el índice de refracción de la fase sobre la cual incide la luz y  $n_1$  es el índice de refracción de la fase o el medio desde el cual incide la luz [17]. Esto sugiere que las pérdidas por reflectancia incrementan a medida que la diferencia



entre índices de refracción aumenta. Para sistemas ópticamente heterogéneos, como un medio transparente con pequeños cristales, parte de la luz es dispersada y la intensidad de la misma se reduce. La cantidad de energía dispersada depende de la forma de la partícula y la orientación del rayo incidente. El efecto mayor es producido cuando la diferencia del índice de refracción del medio y de las partículas aumenta. Además, depende del tamaño de partícula, ya que la mayor dispersión ocurre cuando las partículas son del mismo tamaño que la longitud de onda [15].

La absorción de la luz es considerada la fuente del color, generalmente está asociada a iones particulares en solución, a cromóforos y a la concentración de los mismos. La absorción varía en todo el espectro y es función del espesor de la capa medida del recubrimiento[15].

- Brillo: El brillo está relacionado con la reflectancia difusa y especular. Se ha encontrado que depende de la rugosidad de la superficie y del índice de refracción. La rugosidad puede ser producida por molienda, por ataque químico de la superficie o por la deposición de material particulado. A menudo también es común que la rugosidad sea causada por la formación de cristales, por ondulación en la superficie o presencia de cráteres creados por burbujas que se estallan [15].

La regla general de evaluación del brillo de una muestra de color explica que mientras más alta sea la unidad de brillo más oscura parecerá la muestra de color y viceversa, mientras más baja sea la unidad de brillo la muestra parecerá más clara. El brillo se mide en unidades de brillo a un ángulo de medición. La norma ASTM D523 recomienda una geometría de 60° para la evaluación general del brillo [18].

- Color: es el resultado que procesa el ojo humano o un instrumento al percibir la interacción de la luz con un objeto, es decir un estímulo basado en la respuesta a la acción de la luz. Para captar un color se requiere una fuente de luz, un objeto y un observador/procesador.

La CIE o Commission Internationale de l'Eclairage (Comisión Internacional de la Iluminación) es la institución responsable de las recomendaciones internacionales para la fotometría y colorimetría. En 1931 la CIE estandarizó los sistemas de orden de color

especificando las fuentes de luz (o iluminantes), el observador y la metodología usada para encontrar los valores para la descripción del color.

El ojo humano o el instrumento perciben las longitudes de onda reflejada por el objeto, que pueden ser representadas por medio de un espectro de reflectancia. Estos datos espectrales son característicos de las muestras (como una huella digital) y matemáticamente la curva espectral puede ser traducida a unas coordenadas o valores triestímulo para ubicar un color en un espacio de color.

Estos espacios de color incluyen CIE XYZ, CIE  $L^*a^*b^*$ , CIE  $L^*C^*h^\circ$ . Cuando un color se expresa en CIELAB, la  $L^*$  define la claridad,  $a^*$  denota el valor rojo/verde y  $b^*$  el valor amarillo/azul. La Figura 2-3 muestra el diagrama de color para  $L^*a^*b^*$ . El eje  $a^*$  corre de izquierda a derecha. Una medición de color en la dirección  $+a^*$  muestra un desplazamiento hacia el rojo. En el eje  $b^*$  un movimiento hacia  $+b^*$  representa un cambio hacia el amarillo. El centro del eje  $L^*$  muestra  $L^*=0$  (negro o absorción total) en el fondo. En el centro de este plano es neutral o gris[18].

- Índice de blancura: La blancura es un criterio que puede ser variable de un observador a otro. Debido a que los materiales blancos tienen altas reflectancias a lo largo de todo el espectro, los valores de las coordenadas X, Y y Z son altos también. Existen varias formas de calcular el índice de blancura dadas por Berger, Hunter, Ganz y Stensby, todas de acuerdo a un iluminante D65-10° [19] (Iluminantes de luz diurna definidos desde los 300 hasta los 830 nm que tiene una temperatura de color correlacionada de 6504 K [18]). Las ecuaciones correspondientes en función de los valores triestímulo son [19]:

$$W(CIE) = Y + 800(0.3138 - x) + 1700(0.3310 - y) \quad (1.4)$$

$$W(Berger) = Y + 3.452Z - 3.908X \quad (1.5)$$

$$W(Hunter) = L^* - 3b^* \quad (1.6)$$

$$W(Stensby) = L + 3a^* - 3b^* \quad (1.7)$$

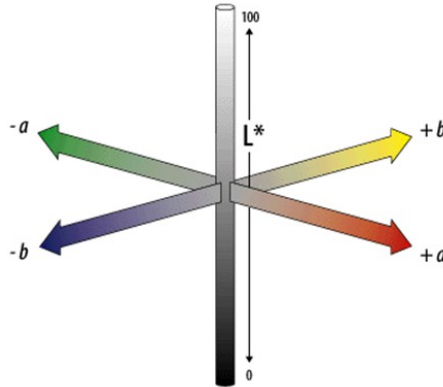
$$W(CIE Ganz) = Y + 1869.3(x_n - x) + 3695.2(y_n - y) \quad (1.8)$$

$$x = X/(X + Y + Z) \quad (1.9)$$

$$y = Y/(X + Y + Z) \quad (1.10)$$

En la ecuación (1.8)  $x_n = 0.3138$ , y  $y_n = 0.3310$  para un iluminante D65/10°.

**Figura 2-3:** Diagrama de color para las coordenadas  $L^*a^*b^*$  [18].

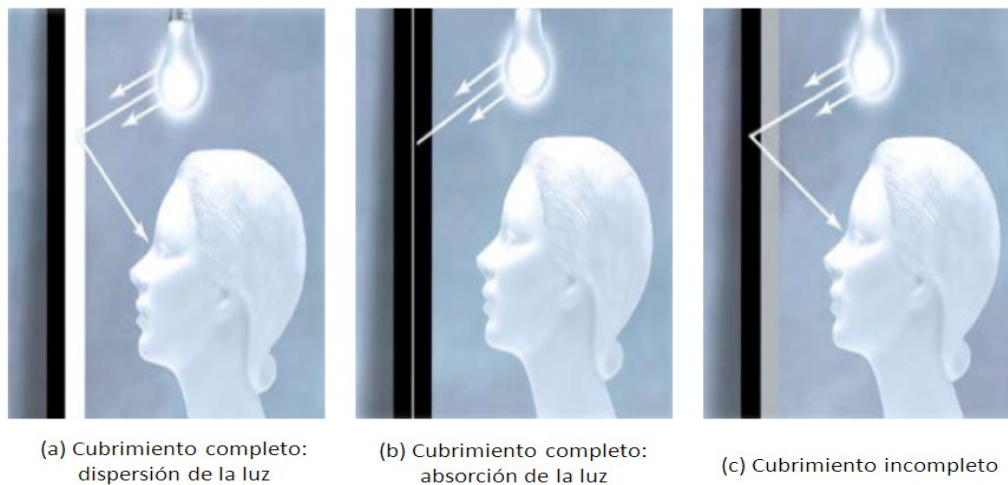


- Opacidad: Las características ópticas más importantes para la opacificación son la fracción de luz especularmente reflejada, la cual determina el brillo, la fracción de luz directamente transmitida, la fracción de luz difusamente reflejada y la fracción de luz difusamente transmitida. Una alta opacidad o poder cubriente requiere que la luz sea difusamente reflejada (alta dispersión interna), un bajo coeficiente de absorción y la fracción de luz incidente transmitida en lo posible nula. Si la absorción es cero, la reflectancia podría ser la unidad cuando el espesor aplicado es suficiente. Una opacificación equivalente podría ser obtenida por diferentes espesores de recubrimiento o por diferentes concentraciones de opacificante [15].

La Figura 2-4 muestra tres recubrimientos, los dos primeros que están cubriendo completamente el sustrato negro y el tercero que está dejando pasar la luz y dejándolo ver. El primero es blanco y refleja o dispersa toda la luz que incide antes de que esta alcance el sustrato. El segundo recubrimiento aunque no deja ver el soporte, absorbe toda la luz que entra, por lo tanto su color es negro. Y el tercero, es un recubrimiento blanco, pero no cubre completamente porque de la luz que incide penetra una cantidad que es absorbida y el resto es dispersada. La apariencia de este recubrimiento es gris. Por lo tanto, el ideal es el recubrimiento uno, por lo que se requiere conseguir que el mayor porcentaje de la luz incidente sea reflejado.

Para medir estos efectos, se usan las curvas de reflectancia, que describen las características ópticas, la apariencia y el color de los materiales. Son combinación de los fenómenos de reflectancia y absorbancia con las características estructurales y químicas del objeto en interacción con la luz. La medición cuantitativa del efecto de la luz sobre el objeto se puede determinar con base en curvas de reflectancia, absorbancia, etc. Las mediciones de las fracciones de la luz reflejada o transmitida en diferentes longitudes de onda se presentan generalmente en forma de curvas en el que el porcentaje de reflectancia (transmitancia) o de la absorbancia se muestra para cada longitud de onda. La relación de la forma de la curva con curvas de tonos conocidos da algunas indicaciones sobre el color del objeto [19].

**Figura 2-4:** Fenómenos ópticos en un recubrimiento blanco (a), en un recubrimiento negro (b) y en un recubrimiento translúcido (c) [18].



La opacidad en la industria cerámica se mide generalmente como índice de blancura, a partir de las coordenadas colorimétricas [20]. Sin embargo, algunos estudios han relacionado la opacidad por medio del modelo de Kubelka-Munk midiendo los parámetros ópticos del material [21]. La teoría acerca de este modelo se ampliará más adelante.

### 2.3.2 Principios de la opacificación

*“Cuando un haz de luz incide sobre un cuerpo con partículas cristalinas y burbujas vítreas o de aire dispersas en la fase vítrea, el choque de éste con las microheterogeneidades da por resultado la dispersión de los rayos luminosos,*

*desviándolos de su dirección inicial por reflexión, refracción y difracción, que finalmente el ojo humano percibe como opacidad [16]”.*

Para obtener recubrimientos opacos, se debe desarrollar una microestructura en la que haya partículas dispersas en el interior de una matriz vítrea. Se utilizan para este fin, materias primas que tengan tendencia a desvitrificar produciendo fases cristalinas y/o que sean insolubles o parcialmente solubles en la fase vítrea del recubrimiento, por lo que estarán en estado cristalino en la matriz vítrea, provocando opacidad.

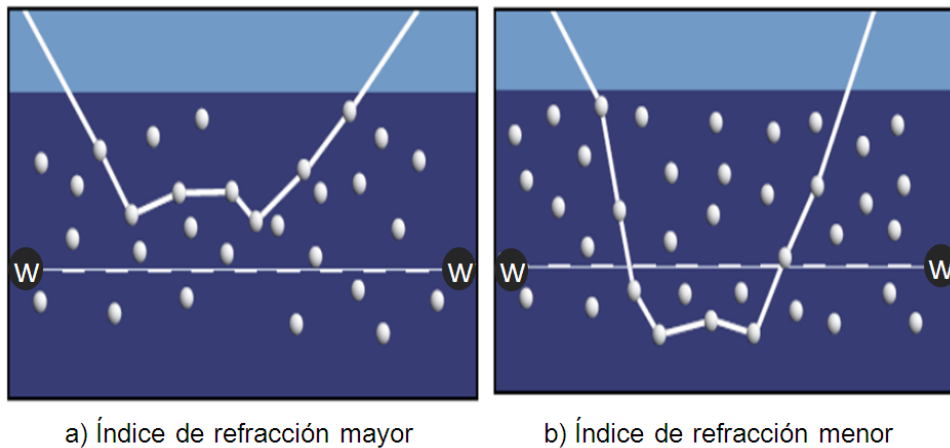
El grado de opacidad de un material con una fase vítrea, depende de la relación de los índices de refracción de las fases vítrea y cristalina, y del número y tamaño de partículas de la fase dispersa [16] (Figura 2-5). La opacidad es más intensa a medida que aumenta la diferencia entre el índice de refracción de la fase dispersa y el de la matriz, a medida que aumenta la cantidad de cristales y cuanto mejor sea la distribución de las partículas dispersas. Adicionalmente, si el tamaño de las partículas es cercano a la longitud de onda de la luz ( $0,5\mu\text{m}$ ) también aumenta la opacidad [14].

Una alta opacidad requiere que la luz sea difusamente reflejada en la superficie o en el interior del recubrimiento antes de alcanzar la interfase entre la capa cubriente y el material que es cubierto. Esta reflexión ocurre porque las partículas dispersan la luz o la cambian bruscamente de dirección. Casi toda la luz visible que golpea la película se refleja, a excepción de una pequeña cantidad que es absorbida por los pigmentos o componentes del recubrimiento. Para una máxima dispersión, las partículas deberían tener un índice de refracción lejano al de la fase vítrea, ya que cuando la luz cambia de un medio de menor a mayor índice de refracción, se desvía hacia la línea perpendicular a la superficie y cuando emerge, se desvía lejos de esa perpendicular. Por lo tanto esa diferencia de índices favorece una mayor desviación de la luz [22].

Las secciones transversales de dos recubrimientos blancos se muestran en la Figura 2-5. En la Figura 2-5 (a), perteneciente a una capa con partículas de alto índice de refracción, al entrar la luz recorre un camino más corto que para partículas de índice de refracción bajo (Figura 2-5 b). Ambas películas aparecen opacas y blancas, ya que prácticamente toda la luz incidente se devuelve a la superficie. Si a estas capas se les reduce el espesor a "w" y se disponen sobre un fondo negro, la capa de la Figura 2-5 (a) seguiría

siendo opaca y blanca, mientras que la Figura 2-5 (b) permitiría pasar algo de luz al fondo negro y esta, sería absorbida, provocando una apariencia grisácea con relación a la capa con partículas de alto índice [22].

**Figura 2-5:** Efecto del índice de refracción de las partículas en dos secciones transversales [22].



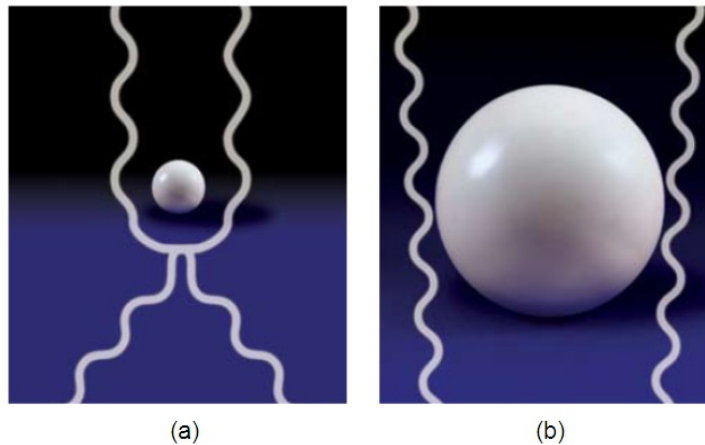
Para la opacificación en sistemas silicato-vidrio, el índice de refracción del vidrio usado es entre 1,5 y 1,57. Por lo que según lo anterior, el índice del opacificante debería ser sustancialmente diferente a este valor y limitado por los materiales disponibles [16].

Además de tener un índice de refracción alto, las partículas deben tener un tamaño cercano o igual a la longitud de onda de la radiación incidente. Esto se explica basado en el fenómeno de difracción, que aprovecha la teoría de movimiento de ondas. Cuando una onda pasa por una obstrucción u obstáculo, tiende a desviarse de su trayectoria original. Con partículas muy grandes (Figura 2-6 b) generalmente la desviación es poco significativa, pero cuando la dimensión de las partículas se acerca a los tamaños de la longitud de onda incidente, la difracción o desviación es apreciable (Figura 2-6 a). Esta difracción es causada por resonancia electromagnética entre la partícula y la luz [22].

Y por último, el volumen de partículas presentes debería ser alto, para que la frecuencia de choque del haz con una partícula sea alta y por tanto se vaya disminuyendo la intensidad de la luz. De esta manera, la radiación luminosa se dispersa fuertemente,

debido a que la luz incidente se refracta y refleja en el mayor número posible de límites entre fases del cuerpo vítreo [16].

**Figura 2-6:** Efecto del tamaño de las partículas (a) menor, (b) mayor sobre la dispersión de la luz [22].



### 2.3.3 Mecanismos de opacificación

Los mecanismos conocidos de opacificación son:

- Opacificación por pigmentos: Los pigmentos son las partículas que no son disueltas, ni atacadas por los esmaltes o engobes fundidos. Contrariamente a lo que ocurre con los colorantes, que se solubilizan en la masa vítrea perdiendo sus propias características estructurales, los pigmentos se encuentran en forma de finas partículas dispersas en la matriz, con la que no reaccionan ni química, ni físicamente [16]. Entre los más comunes se encuentran: óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ), óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ), óxido de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), óxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ) y el silicato de circonio ( $\text{SiZrO}_4$ ). Estas sustancias aportan opacidad blanca [16].

Es importante controlar el tamaño de las partículas del pigmento y ajustarlo a las propiedades fundentes de la masa vítrea, porque no pueden ser tan finos que se disuelvan en el vidrio.

- Opacificación por segregaciones: al pasar de estado líquido a sólido, la masa vítrea tiende a su forma termodinámicamente más estable: la cristalina. El grado de ordenamiento del sólido depende de dos parámetros: la velocidad de enfriamiento y la velocidad de cristalización [16].

La opacidad es lograda por la desvitrificación de numerosos y diminutos cristales de elevado índice de refracción, que generan límites claros entre las fases y una distribución homogénea. Estas especies cristalinas habían estado disueltas antes del enfriamiento en la masa fundida y se requiere de una viscosidad y velocidad de enfriamiento adecuadas, para promover el desarrollo de las nuevas fases cristalinas [16].

La opacidad obtenida por este mecanismo comparado con la adición de materias primas cristalinas, es superior, ya que comúnmente los cristales que desvitrifican tienen menor tamaño que las adiciones. El grado de recristalización a partir de una masa fundida está determinado por dos factores: velocidad de nucleación, que es el número de núcleos que aparecen espontáneamente en el vidrio por unidad de volumen y tiempo y velocidad de crecimiento del cristal que es la velocidad lineal con que crecen los cristales a partir de los núcleos formados.

Hay partículas recristalizadas que se generan por la reacción de sustancias incorporadas a la mezcla con algunos componentes del vidrio. Tal es el caso de los titanatos, como la esfena. Para esto se requiere un ajuste adecuado en los porcentajes de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CaO}$  en la fórmula inicial.

Otras partículas recristalizadas a partir de una composición adecuadamente formulada, son la willemita, wollastonita, cuarzo, entre otras. Estas fases mejoran la opacificación, especialmente con ciclos de enfriamiento lentos.

- Opacificación por inmiscibilidad de fases líquidas: este fenómeno se genera por la separación de la masa fundida en dos fases líquidas de diferente composición e inmiscibles entre sí. La fase de mayor tensión superficial se segrega constituyendo recintos goticulares aislados e interconectados, que se dispersan en el otro líquido formando una emulsión. La inmiscibilidad en gotículas puede fomentar la



desvitrificación de una fase cristalina opacificante que actúa como semilla en la cristalización. La fase dispersa puede solidificarse de dos formas según sea la mezcla, en forma vítrea (vidrios de borato) o forma cristalina (en las opacidades de fosfatos).

Cuando la opacidad es por este medio, la diferencia entre los índices de refracción de ambas fases no es tan declarada como en la opacificación por pigmentos, con la que se consiguen mejores resultados [16]. Entre estos casos están: separación de fases de fosfato cálcico, sistema  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ , sistema  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ , y sistemas con arseniatos y antimoniatos.

- Opacificación por fase gaseosa: Si la masa vítrea tiene alta viscosidad quedan atrapadas en su seno, pequeñas burbujas de gas, que generan un efecto opacificante. Aunque es muy económico, no es del todo confiable, porque se pueden formar burbujas grandes y la viscosidad es más alta, por lo que se dificulta el alisamiento de la superficie [16].

Las burbujas de aire se pueden formar porque el soporte libera gases durante la cocción, por la combustión de sustancias inorgánicas, generalmente usadas en las decoraciones, por el aire que permanece ocluido entre las partículas de frita o por la incorporación de aire en las suspensiones aplicadas en húmedo [23].

### 2.3.4 Materias primas opacificantes

A continuación se describen los materiales opacificantes más usados a nivel industrial, en esmaltes y engobes. Se describen las principales características y las causas por las cuales tienen un comportamiento positivo sobre la opacidad. Adicionalmente, se presentan algunos materiales que no son usados con frecuencia pero que se han estudiado como posibles sustitutos de los habitualmente empleados.

- Óxido de estaño (Tin)

Tiene un poder opacificante significativo, debido a su baja solubilidad en los silicatos fundidos, además que tiene un alto índice de refracción (2,07) respecto al de la matriz

vítrea (1,50-1,57) [16]. Fue durante mucho tiempo el opacificante por excelencia, consiguiéndose altas opacidades con proporciones entre 4 y 6% en peso [14]. Sin embargo, por su alto costo, la utilización a escala industrial es limitada. La casiterita, que es la variedad natural, al tener alto grado de impurezas no posee buen efecto opacificante. Por esto, se utiliza el óxido de estaño obtenido sintéticamente, como producto de la oxidación del estaño metálico [16].

- Dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ )

Es un opacificante comúnmente usado en esmaltes sobre soportes metálicos y con menos frecuencia en esmaltes cerámicos. En la naturaleza se encuentra en forma de rutilo, que cristaliza en el sistema tetragonal ( $n= 2,76$ ), anatasa cuya forma de cristalización es también tetragonal ( $n= 2,52$ ) y brookita que cristaliza en el sistema ortorrómbico ( $n= 2,58$ ). La fase rutilo es amarillenta, por la facilidad que tiene de incorporar en su estructura iones metálicos como el hierro y el cromo. Además, es la que se forma espontáneamente a partir de una estructura fundida o disuelta. El  $\text{TiO}_2$  es menos refractario que el  $\text{SnO}_2$  o que el circón, y a la temperatura típica de cocción de baldosas cerámicas, se disuelve fácilmente en la fase vítrea, recristalizando en la etapa de enfriamiento, esencialmente como rutilo, que le concede la tonalidad amarilla al esmalte [14].

Un contenido de 1 a 4% de  $\text{TiO}_2$  produce una opacidad blanca en esmaltes con alto contenido de álcalis y sin plomo [13]. Para contenidos superiores a 10%, la superficie adquiere un efecto mate y una tonalidad amarillenta debido a la formación de grandes cristales de rutilo. La presencia de  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{CaO}$  favorece la formación de anatasa o rutilo durante el enfriamiento. El efecto del titanio mejora en composiciones ricas en alúmina y pobres en boro [16]. Si las composiciones donde se usa  $\text{TiO}_2$  son ricas también en  $\text{CaO}$ , estos dos se combinan para dar lugar a la esfena ( $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ ) durante el enfriamiento. Esta fase cuenta con un índice de refracción de 1,9 y un tamaño de partícula pequeño, ya que se forma por desvitrificación, por lo cual se requiere la disolución previa del óxido de titanio y del óxido de calcio, como por ejemplo a partir de una frita.

Este material ha sido ampliamente estudiado desde épocas anteriores [24] [25][26] [27] y se ha pensado en el uso de los polimorfos de la titania (anatasa y rutilo) para la

sustitución del silicato de circonio en la frita [25]. La presencia de  $\text{TiO}_2$  en esmaltes cerámicos favorece la cristalización, porque el  $\text{TiO}_2$  es el primer óxido que precipita en el vidrio fundido, de ahí que actúa como agente de nucleación, formando anatasa, rutilo y otras fases como cuarzo y titanita. Parece que la más eficiente como agente de nucleación es la anatasa, que se transforma a rutilo a altas temperaturas y luego posiblemente a titanita, mientras que a partir de fritas de rutilo se produce directamente titanita responsable de la coloración amarillenta. Por esta razón, se prefiere el sistema adicionado con anatasa [26].

Además de la tonalidad amarilla, a medida que aumenta su proporción en el vidriado ya que el tamaño de los cristales del rutilo puede llegar a ser mayor que la esfena, provoca un aumento de la rugosidad y con ello una reducción en el brillo[28]. En vidriados con dolomita aparece dióxido de silicio como fase desvitrificada además de la fase esfena ( $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-CaO}$ ). Dado que el índice de refracción de la fase esfena es relativamente alto, el grado de opacidad aumenta con respecto a los vidriados en que no aparece esta fase. Si el porcentaje de titanio aumenta puede llegar a un punto que hay un exceso del elemento con respecto al calcio presente dando lugar a la desvitrificación adicional de rutilo y afectando la tonalidad [28].

Aunque los vidriados blancos opacificados por la presencia de la fase esfena, basados en el sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-TiO}_2$  son una alternativa a los esmaltes en los cuales se usa circonio como material opacificante, este tipo de vidriados puede presentar fotocromismo (tonalidad amarillenta o cambio de color después de la exposición a una fuente de luz solar después de varias horas). Este efecto fotocromico posiblemente está relacionado con la presencia de impurezas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y de la cantidad de esfena presente en el seno del vidriado [29].

En los estudios del mecanismo de opacificación con dióxido de titanio, contemplando el sistema ternario  $\text{R}_2\text{-TiO}_2\text{-(B}_2\text{O}_3\text{+SiO}_2)$  donde R es Litio, sodio o potasio, se encontró la presencia de cristales de anatasa ( $n=2,47$ ) a bajas temperaturas y de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (cúbica, con un índice de refracción de 2,07). La cristalización del  $\text{TiO}_2$  depende del contenido de otros componentes del sistema, como los óxidos del grupo I-VIII que pueden formar nuevas fases cristalinas, decrecer el contenido de la fase principal y cambiar el curso de las transformaciones de fases. Por tal motivo, se determinó que los componentes del

esmalte tienen un efecto mutuo en el mecanismo de opacificación de esmaltes blancos[30].

- Fritas opacificadas

Existen fritas opacificadas de circonio y fritas opacificadas de titanio. Las de circonio permiten obtener esmaltes blancos, incorporando silicato de circonio en el retículo del vidrio. El óxido de circonio actúa como un elemento estabilizante. El enfriamiento rápido permite conservar el óxido de circonio en estado de coordinación de alta temperatura [16]. Las fritas de circonio usadas en la industria de baldosas, son conocidas comercialmente como “blancas de circonio”, en las cuales la opacidad y blancura son provocadas por la desvitrificación de fases cristalinas de circonio durante el tratamiento térmico [31].

Los esmaltes que resultan cuando se parte de fritas que contienen óxido de circonio son de mejor calidad y más opacos que los que se producen con la adición del material en una cantidad equivalente. En ocasiones en las fritas aparecen agregados cristalinos sin fundir, de materiales más refractarios como sílice o silicato de circonio, lo cual puede ser ocasionado por un tamaño de partícula grande [14].

Fases cristalinas cálcicas como la wollastonita ( $\text{CaO SiO}_2$ ), anortita ( $\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ ) y gelenita ( $2 \text{CaO Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) y de zinc como la willemita ( $2 \text{ZnO SiO}_2$ ), dan lugar a la opacificación de vidriados. Para que se produzca la desvitrificación de estos cristales se debe dar previamente la disolución o fusión en la fase vítrea. Fritas que contengan en su composición los elementos que forman estas fases o la adición de materias primas que se disuelvan en la fase vítrea durante la cocción proporcionarán el efecto a través de las fases formadas. Para introducir CaO, usualmente se emplea  $\text{CaCO}_3$ , preferiblemente de tamaño de partícula pequeño para asegurar que se dé la descomposición y la integración del CaO a la fase vítrea, sin problema de desgasificación. También se puede usar wollastonita. Las fases cristalinas cálcicas aportan para obtener elevadas resistencias al rayado y al desgaste y una considerable resistencia química. Para el sistema MgO-CaO-SiO<sub>2</sub> como base para la formulación de las fritas, se identificó que desvitrifica la fase cristalina dióxido, responsable de la opacidad y blancura [32].

Adicionalmente, fritas de sistemas alternativos han surgido como una medida para sustituir el silicato de circonio. Fritas pertenecientes al sistema  $K_2O$ - $MgO$ - $CaO$ - $ZnO$ - $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ - $SiO_2$  con la relación  $CaO/MgO$  óptima y ajustando la relación de alúmina y álcalis, cristalizan dióxido y wollastonita, en vez de circón y ofrecen una disminución de 55 a 60% en el costo de producción, con resultados satisfactorios en las propiedades. Altos niveles de  $ZnO$  pueden ocasionar la disolución de los cristales de dióxido y wollastonita en la fase vítrea [33].

Otra alternativa explorada, es el uso de fritas exentas de silicato de circonio, cuyo sistema base puede ser  $MgO$ - $CaO$ - $SiO_2$  con adición de óxidos ( $B_2O_3$ , alcalinos, alcalino-terrosos y  $ZnO$ )[32] o bien, vidriados blancos opacificados por la presencia de la fase esfena, basados en el sistema  $SiO_2$ - $CaO$ - $TiO_2$  [28] y fritas de  $K_2O$ - $MgO$ - $CaO$ - $ZnO$ - $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ - $SiO_2$ , que cristalizan dióxido y wollastonita, en vez de circón [33]. En fritas de  $SiO_2$ - $Al_2O_3$ - $ZnO$ , la desvitrificación de cristales de Gahnita ( $Al_2O_3$   $ZnO$ ) durante el precalentamiento y la fase de máxima temperatura en el proceso de cocción, es responsable de la opacidad y en fritas del sistema  $SiO_2$ - $MgO$ - $CaO$  se produce la desvitrificación de cristales de dióxido [34].

- Alúmina

Es un material muy refractario que apenas se disuelve durante la cocción del esmalte y produce una reducción de la fundencia del mismo. Cuando se disuelve parcialmente, produce un incremento en la viscosidad del fundido, por lo que se considera, además de opacificante y matificante, regulador de fundencia. Cuanto menor es su tamaño de partícula más brillante es el vidriado. Adicionalmente, la alúmina es un material muy duro y de alta estabilidad química, y al estar distribuido en la superficie del vidriado le concede altas prestaciones, como alta dureza, resistencia a la abrasión, resistencia química, entre otras [14].

En algunos casos se ha demostrado que adiciones de alúmina (por medio de arcillas calcinadas y caolines) podrían prevenir la cristalización de silicatos cálcicos, los cuales reducen la transparencia de los esmaltes usados en la fabricación de baldosas cerámicas [23].

La alúmina puede mejorar la opacidad y ayudar al desarrollo del color [8]. El comportamiento refractario de la alúmina puede proveer la matriz vítrea de partículas no disueltas que dificultan la obtención de superficies lisas y mejoran la opacidad [35]. La alúmina calcinada (de bajo grado de calcinación y tamaño medio de cristales menor que  $0,1\mu\text{m}$ ) por ejemplo, aunque no posee las mismas propiedades de la circonia tiene un efecto blanqueador y forma barreras al paso de la luz por efecto estérico de sus partículas [36]. Se han usado varios tipos de  $\alpha$ - alúmina, de diferente área superficial específica, comparando su reactividad y por tanto la capacidad para formar nuevas fases como anortita y Gahnita que favorecen la opacidad. Al incrementar el área superficial de las alúminas (lo que corresponde a bajo grado de calcinación), se forma mayor cantidad de estas fases, ya que las partículas de alúmina reaccionan con la sílice, el óxido de zinc y el óxido de calcio, presentes en la composición. Al extraer estos dos óxidos de la composición del vidrio, la viscosidad se aumenta. Esto indica que el uso de alúmina de alta área superficial da lugar a esmaltes con grado de opacidad, blancura mayor y apariencias mate (valores de área superficial específica ASE, cercanos a  $10\text{ m}^2/\text{g}$  producen un esmalte más blanco y opaco) [35].

Para alúminas de baja área superficial las principales fases son corindón y anortita ( $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ) pero para alúminas de alta reactividad, además de corindón y anortita, se podría formar gahnita ( $\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}$ ) y akermanita ( $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ ). La cristalización de anortita se debe a la difusión de la alúmina en la fase vítrea, mientras que la formación de gahnita ocurre cuando el ZnO se difunde a través de las partículas de alúmina. Estas cristalizaciones extraen CaO y ZnO de la matriz vítrea, incrementando la viscosidad de la misma. El contenido de cristales hace que aumente la opacidad, ya que acrecienta la dispersión de luz por la presencia de nuevas fases cristalinas que se forman cuando la alúmina reacciona. Alúminas de baja área superficial pueden producir pérdida del brillo de los esmaltes, y las de alta área superficial dan esmaltes con apariencia mate. Esto se debe a la pérdida de óxidos fundentes en la matriz vítrea que causa un incremento en la viscosidad. Al aumentar el área superficial también se produce un esmalte más poroso porque se quedan atrapadas burbujas cuando la viscosidad del esmalte se incrementa [35].

Es por eso que la alúmina ha representado una opción interesante para satisfacer el objetivo de reducir el porcentaje de silicato de circonio en la formulación de engobes y

esmaltes cerámicos, teniendo en cuenta que la incorporación de alúmina produce la variación de fases cristalinas (responsables de la opacidad) y la viscosidad de la fase vítrea generando vidriados con propiedades técnicas diferentes. En altas proporciones y en compañía de cinc y fundentes alcalinos se puede provocar la desvitrificación de willemita ( $ZnSiO_4$ ), anortita ( $CaAl_2Si_2O_8$ ), Gahnita ( $ZnAl_2O_4$ ) o una mezcla de las tres [37]. En engobes, se ha evaluado el efecto de la sustitución del silicato de circonio por alúmina, consiguiendo reducir el contenido de circón a la mitad del valor correspondiente a la mezcla optimizada, conservando la blancura y la opacidad del engobe. La presencia de alúmina promueve la formación de cristales de gahnita ( $ZnAl_2O_4$ ), a causa de su reacción con el óxido de cinc contenido en la fase vítrea después de la fusión de la frita en el proceso de cocción. El índice de refracción de los cristales de gahnita es de 1,90 que supera el de la alúmina de partida (1,77) y estos cristales poseen un menor tamaño, por lo que se favorece la opacidad del engobe [34].

Utilizar un material que presente buen comportamiento opacificante dentro de la mezcla, requiere un ajuste del resto de la composición. Es así como se encuentran trabajos en los que se propone [36] la reducción del contenido de circonia sustituyéndolo por alúmina calcinada y el incremento del uso de fritas circonadas. Cambios en la formulación han logrado reducir el porcentaje de silicato de circonio de 20 a 5%, tras el aumento de 20 a 25% de la frita circonada y el uso de 6% de alúmina calcinada, obteniendo óptimos resultados para las propiedades medidas.

- Óxido de cinc

El óxido de zinc puede modificar la acción de cromóforos y a veces contribuye a la opacidad [38]. A temperaturas altas y con vidriados de carácter básico, produce esmaltes con cristales de Willemita ( $ZnO.SiO_2$ ) después de un enfriamiento especial [8]. En composiciones de fritas, mejora la textura de la superficie, la blancura, y el brillo de los esmaltes [33]. Además, a concentraciones altas de ZnO, las fritas desvitrifican Gahnita ( $ZnO.Al_2O_3$ ) ( $n = 1,9$ ) [32]. Fritas ricas en ZnO presentan alta tendencia a la separación de fases, y eso conlleva al desarrollo de grandes y numerosos cristales [23].

Cuando se adiciona ZnO como materia prima, se disuelve en la fase vítrea durante la cocción del vidriado y desvitrifica durante el enfriamiento como willemita. El óxido de zinc es un producto sintético, generalmente de pequeño tamaño de partícula, lo que permite

su disolución. Los vidriados mates de zinc manifiestan bajas resistencias químicas, especialmente a los ácidos y una débil resistencia al desgaste por abrasión. Sin embargo, son más brillantes que los mates de calcio, debido a que el tamaño del cristal es menor [14].

En general se prefiere incorporarlo en el sistema desde la frita, porque como adición, al ser generalmente un material muy fino, incrementa la viscosidad de las suspensiones de esmalte y cuando son aplicados quedan capas crudas muy porosas, asociadas también a la falta de empaquetamiento de las partículas. El uso de fritas de zinc también ayuda a reducir el problema de recogido (áreas de diferente tamaño, forma y espesor que quedan sin esmaltar o parcialmente esmaltadas), causado por la contracción en cocción del esmalte y aumento de la tensión superficial, que se presentan cuando se adiciona como materia prima [14].

- Óxido de circonio

Es un destacado opacificante, con un alto intervalo de temperatura de cocción, especialmente en esmaltes que tienen bajo contenido de sílice. Sin embargo, incrementa la viscosidad del esmalte [16] y aunque presenta un índice de refracción entre 1,92 y 1,96 no tiene el poder opacificante del  $\text{SnO}_2$  [38]. Puede ser bastante soluble a diferencia del silicato de circonio que es bastante insoluble. El  $\text{ZrO}_2$  baja el coeficiente de expansión térmica mejorando el acople con la pasta, aumenta la viscosidad del vidrio y estabiliza los colores [8].

- Silicato de circonio

El silicato de circonio es un material muy usado en la industria cerámica y no sólo por las complicaciones que atraviesa actualmente, sino con el fin de identificar su papel en las mezclas de esmaltes, engobes y pastas han surgido estudios que se convirtieron en la base de la investigación que se aborda en el presente trabajo.

Tiene un índice de refracción de 1,92 y contiene de 63 a 66% de  $\text{ZrO}_2$ . Es el opacificante más usado para esmaltes que cuecen a temperaturas entre 940 y 1300°C, siendo su costo inferior al del  $\text{SnO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  puro. Los tipos de silicato de circonio ( $\text{ZrSiO}_4$ ) que se encuentran en el mercado son: arena de circonio, harina de circonio y micronizados, que son los más comunes. Además de contribuir con la blancura, el silicato de circonio



mejora las características mecánicas de los esmaltes como dureza, resistencia al desgaste, resistencia química, aumenta la densidad y durabilidad, entre otros, ya que por su carácter refractario, aumenta la viscosidad del fundido [8].

La opacidad se produce por la baja solubilidad de sus finas partículas (aunque se disuelve un poco más que el  $\text{SnO}_2$ ) y en condiciones especiales de tratamiento térmico las fritas que contienen circonio dan lugar a desvitrificaciones que se producen por la precipitación de los cristales a partir de fases vítreas inmiscibles formadas en la fusión. Estos cristales contribuyen a la opacidad en función del porcentaje y de las dimensiones de los cristales. En algunos casos se da lugar a verdaderos sistemas vitrocerámicos [39]. La opacidad que produce el  $\text{ZrO}_2$ , puede ser mejorada en presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{BaO}$  [16]. En engobes, por su parte, el grado de disolución es bajo, ya que hay poca y muy viscosa fase vítrea. Debido a esto, el efecto refractario en engobes es más marcado, dependiendo del resto de la composición.

Varios factores influyen en el fenómeno de opacificación provocado por la presencia de circonio. Ya que la opacificación de estos vidriados es generada por las fases cristalinas, el grado de opacidad depende del número y tamaño de los cristales presentes. El tamaño de partícula del silicato de circonio presente en la composición de esmaltes es importante, tanto el de las partículas cristalinas adicionadas que no se disuelven, como el de los cristales que desvitrifican a partir de la frita. Ocasionarían un mejor efecto cuantos más pequeños sean y esto para el caso de las desvitrificaciones está influenciado por el grado de disolución parcial en la fase vítrea, es decir a mayor grado de disolución, menor será el tamaño de los cristales formados. Esto aplica si después de la disolución se da la desvitrificación, ya que para casos de fritas muy fundentes y exentas de circonio, no hay desvitrificación de cristales y para estos casos la reducción del tamaño del circonio puede reducir la opacidad por disolución del mismo en la fase vítrea [14].

Aunque la opacidad se incrementa con la disminución del tamaño medio de las partículas, el valor de tamaño de partícula óptimo podría variar para circones con diferentes características [40]. El efecto del tamaño de partícula cuando se usan fritas para opacificar es similar, se ha encontrado que a menor tamaño de partícula la temperatura de desvitrificación es menor y aumenta la formación de cristales [41].

Cuando hay un incremento de la fracción másica de óxido de circonio en el esmalte el grado de opacidad aumenta, pero la temperatura de reblandecimiento también se incrementa [42] y esto sugiere mayores requerimientos energéticos para cocer el esmalte. La fracción de óxido de circonio cristalizado puede incrementarse cuando se aumenta la temperatura máxima de cocción, pero por encima de 1050-1100°C puede disminuir quizá por disolución en la fase vítrea [20]. Al estudiar la influencia del ciclo de cocción se ha notado que no hay un efecto significativo en la formación de fases cristalinas para los cambios en la velocidad de enfriamiento, lo que sugiere que el fenómeno responsable de la blancura ocurre casi por completo en el calentamiento [43] [20]. A medida que la velocidad de calentamiento se hace mayor, podría tenerse la máxima velocidad de cristalización [41].

Para estudiar el mecanismo de opacificación del silicato de circonio se ha determinado la naturaleza y la proporción de las especies cristalinas contenidas en los vidriados fabricados a partir de una frita de circonio [20]. La única fase detectada en la matriz vítrea a partir de una frita de circonio fue el circonio y se tiene que a medida que aumenta el porcentaje de la fase aumenta el índice de blancura, ya que por la desvitrificación de las fases cristalinas del circonio que tienen índice de refracción distinto al de la fase vítrea que las contiene, ocasionan reflexiones y refracciones de la luz incidente y esto aumenta la opacidad.

Un aspecto importante en los estudios del fenómeno de opacificación es la observación y análisis de la microestructura. Con base en los aspectos microestructurales, es posible evaluar la influencia de la fracción másica del circonio en la opacidad de un esmalte y en especial sobre la dispersión de las partículas en la matriz del esmalte[42].

En general, las investigaciones convergen en que para vidriados blancos es muy trascendental el proceso de cristalización y la naturaleza de las fases cristalinas que se forman, ya que estos son responsables de las propiedades ópticas y en especial de la opacidad y blancura. Por tal razón se ha estudiado la cinética de la desvitrificación de los cristales para el circonio [44][41], se han deducido modelos cinéticos a partir de experimentos de cristalización a partir de fritas de circonio[41]. Estos trabajos apuntan a la comprensión del mecanismo y al planteamiento de un modelo cinético que describa la cristalización[45][46][1][44], para explicar cómo ocurre la desvitrificación y el crecimiento

de cristales. Otros factores, como el contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el sistema, podrían afectar la cristalización del circón, ya que se forman fases de ferrita de hierro- zinc que actúan como nucleantes de nuevas fases como el piroxeno y decrece la cristalización de circón [47].

Los porcentajes óptimos del silicato de circonio que se han encontrado varían de acuerdo al tipo de material utilizado y sus características como el tamaño de partícula. Pero principalmente, de acuerdo a la aplicación deseada y a la formulación de la mezcla. En composiciones de pastas de gres porcelánico se obtuvo que el porcentaje óptimo es de 14% y por encima de este porcentaje de silicato de circonio en la formulación no compensa con la opacificación obtenida y la pasta se hace  $10^\circ\text{C}$  más refractaria, lo que implica mayores consumos de energía [48]. Estudios en esmaltes han llegado hasta 24% [42] como la fracción de circona más eficaz, con buena dispersión en la matriz. Sin embargo, este es un porcentaje muy alto para el objetivo al que apuntan las tendencias actuales.

- Otros materiales

Dentro de los materiales opacificantes que no se han mencionado hasta el momento en este texto está el antimonio, que puede actuar como opacificante y agente colorante [38]. Otro material es el óxido de cerio, que actúa como opacificante por la inmiscibilidad en la fase vítrea y por su índice de refracción ( $n= 2,3$ ).

Los compuestos que contienen flúor exhiben efectos positivos en las propiedades del esmalte: decrecen la viscosidad durante la cocción y mejoran la capacidad de opacificación. Sin embargo, no son muy tenidos en cuenta por su toxicidad [30]. Se ha sugerido también el uso de agalmatolito (compuesto principalmente por silicato de aluminio) y cuarzo, para sustituir el silicato de circonio obteniendo colores de quema adecuados [36].

Con el objetivo de reducir el porcentaje de silicato de circonio en las formulaciones de vidriados y materiales cerámicos también se han llevado a cabo investigaciones en las cuales se ha enfocado el interés en encontrar materiales que se comporten como opacificantes, algunas también se han orientado al entendimiento del aporte desde la microescala, para comprender el fenómeno que se presenta. En esa búsqueda y

tratando de mitigar el impacto ambiental también se ha evaluado la viabilidad de utilizar residuos industriales como opacificantes en pastas de gres porcelánico, considerando los tratamientos previos necesarios para potencializar los residuos [49]. Se evaluó un adsorbente, usado en la industria química en la limpieza de solventes (con alto contenido de  $\alpha$ -alúmina), y un material procedente de la industria electrónica (constituido por badeleyita y zircón). Se encontró que tienen un poder opacificante apreciable, aunque no alcanzan el rendimiento del zircón y que pueden ser incluidos en productos donde no se deseen valores máximos de blancura, realizando algunos ajustes sobre la formulación para mantener el comportamiento en quema.

Pero no sólo se ha insistido en el hallazgo de nuevos materiales que sustituyan el silicato de circonio, sino también, en la obtención de vidriados opacos por otros métodos donde se trate de controlar la cristalización o bien, de incursionar en mecanismos de opacificación que difieran del presentado por el circonio. Uno de estos medios es la producción de vidriados vitrocrystalinos [50][51][52][53][54].

Los vitrocerámicos son *“materiales producidos por cristalización controlada a partir de vidrios adecuados. Son constituidos por un porcentaje elevado (95-98% en volumen) de cristales de tamaño reducido, generalmente inferior a 1 mm, inmersos en una cantidad mínima de fase residual, constituyendo un material compuesto exento de poros”* [15]. Estas técnicas sugieren muchas veces adaptar el ciclo de quema de las piezas cerámicas a ciclos de quema rápida[50][53]. Algunos sistemas clásicos estudiados en quema rápida son  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$  y  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  que presentaron buenas propiedades mecánicas y resistencia a la abrasión y al desgaste adecuadas[53]. Placas recubiertas con esmaltes vitrocerámicos a partir de los sistemas LZS ( $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ ) y LZSA ( $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ) han sido obtenidas por procesos de bi-quema rápidos, presentando propiedades optimizadas[54].

En estos sistemas se deben controlar las etapas del proceso de cocción para optimizar la cinética de cristalización ya que la velocidad de enfriamiento puede afectar la fracción de cristales formados, principalmente en casos donde ocurre una fusión parcial de los cristales en el calentamiento hasta la temperatura máxima de tratamiento térmico [50].

Es importante considerar que no solo el opacificante es responsable de obtener unas buenas propiedades ópticas. La presencia de impurezas de hierro pueden promover la transformación de anatasa a rutilo y afectar la tonalidad [55] o en el caso de esmaltes cerámicos basados en la cristalización de circón, la inclusión de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  da lugar a la cristalización de pequeños cristales redondeados de una ferrita de hierro- zinc, que actúa como agente de nucleación de una nueva fase que consiste en cristales con forma de plumas de piroxeno. La cristalización de circón disminuye a medida que aumenta el porcentaje de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [47]. También se ha encontrado que variaciones de la relación alúmina/sílice hasta porcentajes óptimos de 0.26 mejoran las propiedades ópticas[56].

En general aunque se puede notar que los estudios han favorecido el entendimiento de asuntos claves en el fenómeno de opacificación, es claro que las alternativas de sustitución del silicato de circonio son reducidas y no han sido ampliamente exploradas. Aún más, hablando específicamente de engobes, no se encuentran hasta la fecha muchos estudios, habiéndose focalizado en casi todos los casos en aplicaciones de esmaltes blancos. Adicionalmente, la literatura no ofrece propuestas contundentes en cuanto a la comprensión del mecanismo de acción de materiales diferentes al silicato de circonio, con excepción de la alúmina, que ha sido tratada en algunas investigaciones. Es por eso que un estudio más a fondo del mecanismo de opacificación a partir de los cambios y efectos en la microestructura de engobes opacificados con materiales sustitutos al silicato de circonio, es una brecha a la cual se pretende contribuir con el presente trabajo.

### **2.3.5 Modelo de Kubelka-Munk y su relación con la opacidad**

En vista de que generalmente se ha establecido la relación del índice de blancura o de las coordenadas colorimétricas con la medida de la opacidad [57], es preciso indagar sobre una manera más adecuada para relacionar los componentes del sistema con la propiedad. El modelo de Kubelka-Munk relaciona la reflectancia del sistema con las concentraciones dadas de los pigmentos y el opacificante.

El uso del modelo de Kubelka-Munk se ha extendido con buenos resultados hacia sectores como la industria del papel [2], el diagnóstico de tejidos biológicos, en la determinación de los parámetros ópticos de la piel [58], en materiales odontológicos [59],

cerámica, entre otros. La posibilidad de transferir a cerámica el conocimiento del campo de pinturas por medio del uso del modelo de Kubelka-Munk, ha sido foco de varias investigaciones evaluándolo para recubrimientos opacos, usando pigmentos industriales y se ha llegado incluso a evaluar la influencia de la temperatura en la eficiencia del algoritmo [60].

En la industria cerámica, es de gran utilidad poder relacionar el color de un esmalte con la cantidad de pigmentos y opacificante usado. En la mayoría de los casos el color se define por medio de las coordenadas colorimétricas CIELAB [57], este método exhibe una falencia y es que los parámetros usados  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  no dan información sobre la correlación con los pigmentos y es difícil realizar un ajuste de la formulación por esta metodología [61]. Otro problema es que muchas veces cuando se usan determinados pigmentos, como los rojizos la respuesta de la medida del color a un cambio en la formulación, es una interacción entre las coordenadas  $L^*$  y  $a^*$ , y no es claro como se relacionan estas medidas con las concentraciones de los pigmentos [62].

Kubelka y Munk presentaron el tratamiento teórico de la óptica de los recubrimientos. Las ecuaciones se derivaron de una relación diferencial general de la distribución de luz dentro de la capa, que representa el comportamiento óptico de un recubrimiento y permite cuantificarlo [63]. Incluso se ha mostrado que la teoría de K-M puede ser aplicada para relacionar la reflectancia del esmalte y las concentraciones dadas de los pigmentos y el opacificante [63]. Para cada frecuencia del espectro visible, hay un coeficiente de absorción ( $K$ ) y un coeficiente de dispersión ( $S$ ) para el sistema esmalte, considerado como un todo. Estos parámetros son combinación lineal de los coeficientes de los componentes que hacen parte importante del sistema y de sus concentraciones[64].

$$K_M = c_1K_1 + c_2K_2 + c_3K_3 + \dots + c_oK_o \quad (1.9)$$

$$S_M = c_1S_1 + c_2S_2 + c_3S_3 + \dots + c_oS_o \quad (1.10)$$

En las ecuaciones 1.9 y 1.10, el subíndice de  $K$ ,  $S$  y  $c$  se refiere al pigmento 1, 2 y 3 y el subíndice  $o$  se refiere al opacificante.

El modelo relaciona los coeficientes de absorción (K) y dispersión (S) con la reflectancia de acuerdo a la ecuación [65]:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-r)^2}{2r} \quad (1.11)$$

Sin embargo, algunos equipos miden solo la reflectancia total, para lo cual se aplica la corrección de Saunderson [66]:

$$r = K_1 + \frac{(1-K_1)(1-K_2)R}{1-K_2R} \quad (1.12)$$

Donde  $K_1$  es el coeficiente especular de reflexión y  $K_2$  es el coeficiente de reflexión interna.

Existen instrumentos que miden la reflectancia difusa directamente y son programados para calcular los parámetros de Kubelka-Munk automáticamente [62]. En [62] se plantea el modelo simplificado como:

$$A = \frac{(1-r)^2}{2r} \quad (1.13)$$

Donde por medio de las medidas de reflectancia difusa (r) a diferentes longitudes de onda del espectro visible (400-700nm) se calcula el parámetro A que es la absorción ocasionada por el pigmento.

En 1990, la ecuación fue escrita para materiales cerámicos [61] como se muestra a continuación, la corrección toma en cuenta la reflexión total (tanto la difusa como la especular).

$$\frac{K}{S} = \frac{0,45(1-R)^2}{(R^2+1,36R-0,056)} \quad (1.14)$$

El modelo de Kubelka- Munk se ha aplicado específicamente a la formulación de esmaltes cerámicos opacos. Para ello se han usado mezclas variando el porcentaje de pigmentos, como amarillo de praseodimio [3], pigmento negro (Ni-Fe-Cr) [67] y de opacificante y se ha determinado el coeficiente de absorción y dispersión a partir de la medición de las curvas de reflectancia con un espectrofotómetro. Por medio de la determinación de las constantes ópticas de dispersión y absorción de la luz en el

esmalte, se ha hecho una contribución en la predicción del color en vidrios cerámicos opacos y se ha encontrado que el modelo ajusta bien los datos experimentales y constituye una ayuda en el ajuste de los colores cuando se efectúan cambios en la formulación. Un esmalte opaco presenta valores de  $K/S$  bajos[21].

En el campo de esmaltes también se ha destacado su utilidad para identificar el efecto del porcentaje de silicato de circonio sobre la opacificación de un esmalte transparente. A través del modelo de K-M, también se ha estudiado el efecto del tamaño de partícula del opacificante silicato de circonio sobre la dispersión de la luz y la influencia del proceso de micronización del pigmento sobre la reflectancia y el desarrollo del color de esmaltes [21].

Schabbach et al, 2011 [68], evaluó la posibilidad de simplificar el modelo de Kubelka-Munk en la predicción de un color verde desarrollado en un esmalte opaco a partir de pigmentos a base de zircón azul y amarillo. Asumiendo que el vidrio es un solo sistema y que los pigmentos y el opacificante se basan en la estructura del zircón el modelo llega a ser [69]:

$$\left(\frac{K}{S}\right)_M = \frac{c_g K_g + c_p K_p + c_o K_o}{c_g S_g + c_p S_p + c_o S_o} = \frac{(1-r)^2}{2r} \quad (1.15)$$

Donde el subíndice  $g$  se refiere al esmalte,  $p$  al pigmento y  $o$  al opacificante. Dado que los cristales de zircón tienen el mismo índice de refracción y cristalizan todos en el vidrio

$S_g = S_p = S_o = 1$ . Tomando esto, el modelo queda:

$$\left(\frac{K}{S}\right)_M = c_g K_g + c_p K_p + c_o K_o \quad (1.16)$$

Para este planteamiento, la determinación de los parámetros de la ecuación simplificada, sugieren la medición de la reflectancia y calcular  $K/S$  para tres muestras: una sólo con esmalte ( $K_g$ ), otra muestra con un porcentaje fijo de opacificante (para hallar  $K_o$ ) y la otra con un porcentaje fijo de pigmento (para hallar  $K_p$ ). Por medio de la medida de reflectancia de la muestra de esmalte y opacificante se obtiene  $(K/S)_{go}$ .

$$K_o = \frac{(K/S)_{go} - c_g K_g}{c_o} \quad (1.17)$$



$$K_p = \frac{(K/S)_{gp} - c_g K_g}{c_p} \quad (1.18)$$

En estas ecuaciones  $c_g$  y  $c_o$  son las concentraciones del esmalte y opacificante, respectivamente.



## 3. Materiales y métodos

### 3.1 Materiales

En el trabajo desarrollado se tomó como base un engobe comercial. La mezcla está compuesta por feldespato como material fundente y formador de matriz vítrea, la arcilla como material plástico y suspensionante, la arena que aporta la mayor cantidad de  $\text{SiO}_2$  para regular el coeficiente de dilatación térmica, y silicato de circonio, como material opacificante. Adicional, dentro de la mezcla un porcentaje alto corresponde a la frita, cuya función principal es regular la fundencia y aportar los óxidos necesarios para lograr las propiedades deseadas. La composición del engobe sobre el cual se hicieron las modificaciones se muestra en la Tabla 3-1.

**Tabla 3-1:** Composición del engobe de referencia.

Material	Porcentaje (%)
Mezcla de fundentes, cuarzo y material arcilloso	56
Opacificante	14
Frita	30

Tanto el silicato de circonio como la frita corresponden al punto de acción del estudio, por lo que fueron intervenidos en la experimentación. Ambos se desempeñan dentro de la mezcla como aportadores de materias primas que por diferentes mecanismos pueden contribuir a la opacidad del engobe. El 14% de silicato de circonio se reemplazó por materiales o mezclas para evaluar su desempeño y mecanismo. El 30% correspondiente a la frita se conservó, realizando modificaciones sobre el tipo de frita usado. Se utilizaron dos tipos de frita para ver su influencia sobre la opacidad y la interacción con los componentes seleccionados.

Con el fin de evaluar una frita exenta de silicato de circonio, que cristalice a partir de un sistema de óxidos diferente, se evaluó una frita de titanio, ofrecida en el mercado. El uso de este material también aportaría al estudio, la diferenciación del mecanismo de opacificación en un sistema con óxido de titanio y en un sistema con óxido de circonio, identificando la formación de otras fases diferentes responsables de la opacidad. Una frita de circonio de uso típico en la industria cerámica fue utilizada con el fin de contrastar las mezclas con frita de esta naturaleza con las de frita de titanio. También se quería mirar el efecto de los componentes en los dos escenarios, ya que era posible que el desempeño de los sustitutos variara para cada tipo de frita. Igualmente, el conocimiento del mecanismo de ambas fritas sería un gran aporte para el entendimiento y conocimiento del sistema y poder pensar más adelante en otros estudios alrededor del tema.

Para evaluar el efecto de los componentes se utilizaron seis materiales: tres tipos de alúmina (Alúmina 1, 2 y 3), dos tipos de silicato de circonio (Silicato de circonio 1 y Silicato de circonio 2) y óxido de cinc. Las alúminas 1, 2 y 3 inicialmente se probaron para visualizar el efecto de cada componente sobre las características finales del engobe. Finalmente, para completar el análisis, respecto al efecto del tamaño de partícula y cristalinidad, se incluyó un cuarto tipo de alúmina (Alúmina 4).

Todos los materiales escogidos en la formulación del engobe, fueron caracterizados en cuanto a su cristalinidad mediante Difracción de rayos x, en cuanto a su tamaño de partícula por DTP láser y su composición química con FRX.

Con el fin de evaluar el efecto de los componentes sobre las características deseadas en el engobe, se aplicó un diseño de mezclas combinado con un factor adicional, no composicional (tipo de frita). Este tipo de diseño de experimentos se emplea para estudiar las características de los productos que están relacionadas con cambios en la proporción en sus componentes, condiciones del proceso, o la cantidad de la mezcla [70].

En los diseños de mezcla tradicionales, se asume que la respuesta sólo depende de la proporción de los componentes en la mezcla. Pero en algunos casos la respuesta asume la dependencia de las proporciones relativas de los componentes y algunas

variables del proceso, que corresponden a los factores en un experimento que no son parte de la mezcla, pero pueden afectar la propiedad final buscada o medida como variable respuesta. Emplear un diseño de experimentos no solo direcciona metodológicamente la experimentación sino que también da información sobre la influencia de cada componente sobre la opacidad del engobe y de las interacciones entre componentes entre sí y con el tipo de frita. A la vez su análisis conlleva a un mejor tratamiento de los datos rumbo al entendimiento de comportamientos y mecanismos de acción de los materiales. Adicional, el DOE MIX permite encontrar posibles mezclas que cumplen con las propiedades o variables de respuesta requeridas, conduciendo a una superficie de respuesta, es decir no solamente existe una mezcla que cumpla condiciones sino que infinitas mezclas que se encuentran en la superficie de respuesta cumplen las condiciones definidas.

## **3.2 Formulación de Mezclas (Diseño de experimentos)**

### **3.2.1 Diseño de tamizaje**

En una primera instancia, la experimentación se enfocó en hacer una evaluación de los diferentes materiales y de los tipos de frita, con el fin de entender su efecto y a la vez filtrar las mezclas y componentes de cara a las características deseadas, de acuerdo a los comportamientos evidenciados. De esta manera, en esta primera etapa se podría analizar que materiales podrían ser adecuados y cuáles no, y tener aprendizajes sobre los mismos para futuros casos de investigación o de eventos en producción. Esta primera fase también permitirá tamizar de acuerdo a los porcentajes usados de los componentes por si se desea hacer una reformulación completa del engobe o una etapa posterior de refinación de las mezclas.

Como variables respuesta para el DOE MIX combinado, se escogieron el índice de blancura, la opacidad y el brillo. Estas variables obedecen a las características que se desean lograr en el engobe en cuanto a la apariencia. Las variables de desempeño que se miden en el engobe con respecto a la funcionalidad (Mancha de agua, adherencia, coeficiente de dilatación térmica, acople con la pasta y esmalte) no fueron medidas para este tamizaje, pero deberían tenerse en cuenta si el engobe se valida a nivel industrial y en el sistema completo con la pasta y el esmalte. El engobe de acuerdo a su

funcionalidad debe ser opaco, blanco y de una fundencia tal que fluya a través de toda la superficie del sustrato, sellando los poros y de esta manera, evite la permeabilidad de agua.

La cantidad de opacificante en el engobe, que corresponde al 14%, fue sustituida por una serie de mezclas dadas por el DOE MIX. Dado que no sólo las variables de composición sino también el tipo de fritas afectan las propiedades a medir sobre el engobe, se seleccionó un DOE MIX combinado. Aunque el tipo de fritas no se entiende específicamente como una variable que se puede manipular en el proceso, constituye un factor adicional del cual se sospecha depende significativamente la opacidad del engobe obtenido. El tipo de fritas no es una variable composicional porque su porcentaje en la mezcla se mantendrá constante, pero sí constituye un factor de interés en el estudio, dado que el uso de un tipo de fritas u otro puede generar interacciones con el resto de componentes y bien presentarse comportamientos diferentes en los sistemas composicionales de cara a la opacificación.

Se consideraron algunas restricciones en cuanto al contenido del óxido de zinc y la alúmina. El porcentaje de óxido de zinc para que el efecto del material como fundente fuera positivo y no se alterara mucho la viscosidad del engobe y por lo tanto sus propiedades [71]. El porcentaje de alúmina también se restringió para que el engobe no quedara muy refractario, y esto afecta también la porosidad y permeabilidad del engobe, tal y como se ha reportado en la literatura [36][34] [37].

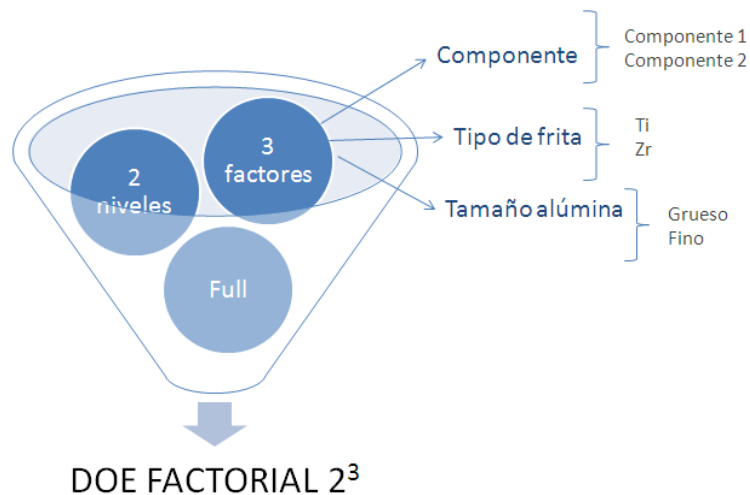
A partir de esto fueron formulados 124 experimentos con diferentes proporciones de los materiales, de los cuales 62 corresponden a engobes con fritas de titanio y los otros 62 corresponden a engobes con fritas de circonio. El diseño se creó con ayuda del software Minitab 16® y se generó la matriz experimental, teniendo en cuenta que se querían probar mezclas con seis componentes y una variable de proceso: tipo de fritas. La descripción de las mezclas se presenta en el Anexo A.

### 3.2.2 Diseño factorial (Efecto del tamaño de partícula)

Para evaluar el efecto del tamaño de partícula de la alúmina en las mezclas, se usaron dos alúminas con el mismo grado de cristalinidad y la misma composición, pero diferente tamaño de partícula. Se decidió usarlas en mezclas 50-50% con dos de los materiales del DOE MIX combinado, después del análisis y tamizaje, con el fin de evaluar el efecto del tamaño de partícula de las alúminas cuando se mezclan con otro material y su influencia sobre la reactividad.

De acuerdo con esto, el diseño seleccionado fue un DOE factorial (Figura 3-1), cuyos factores son: tipo de frita, (frita de titanio y frita de circonio), tamaño de alúmina, con dos niveles o tamaños: fino y grueso. Y por último, el tipo de componente, para formar mezclas con un componente 1 y un componente 2.

**Figura 3-1:** Elementos del DOE factorial para evaluar tamaño de partícula.



El diseño es completo y totalmente aleatorizado, de manera que permitirá un mejor análisis de los datos tomados para la combinación de todos los factores en los niveles seleccionados. La matriz de diseño se muestra a continuación:

**Tabla 3-2:** Matriz experimental para evaluar el efecto del tamaño de la alúmina.

Experimento	Tipo de frita	Tamaño	Componente
1	Zr	Fino	Componente 1
2	Ti	Fino	Componente 1
3	Ti	Fino	Componente 2
4	Zr	Grueso	Componente 2
5	Zr	Grueso	Componente 1
6	Zr	Fino	Componente 2
7	Ti	Grueso	Componente 1
8	Ti	Grueso	Componente 2

Cada grupo de muestras siempre fue acompañado por el patrón general o engobe de referencia. Esto con el fin de monitorear además posibles cambios por condiciones no previstas o ajenas a los factores que se movieron en el experimento.

### 3.2.3 Diseño factorial (Efecto de la cristalinidad)

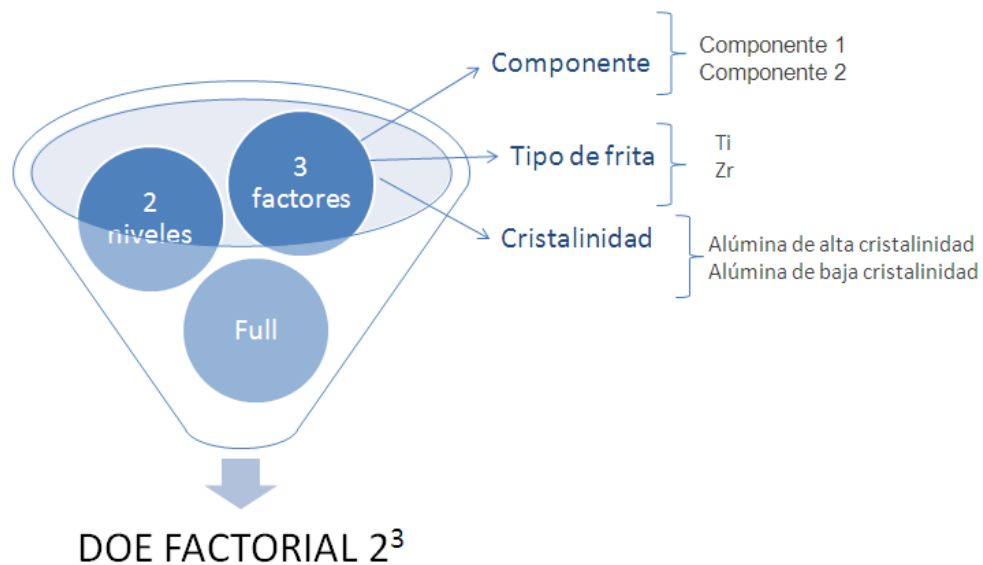
Para evaluar el efecto de la cristalinidad, sobre todo pensando en que una alúmina más amorfa podría resultar más reactiva, se usaron dos alúminas de diferente grado de cristalinidad, pero de igual distribución de tamaño y composición.

Así mismo como en el caso del tamaño de partícula, se usaron mezclas 50-50% con dos componentes para evaluar el efecto de la cristalinidad de las alúminas cuando se mezclan con otros materiales y su influencia sobre la reactividad.

De acuerdo con estos parámetros, el diseño seleccionado fue también un DOE factorial (Figura 3-2), cuyos factores son: tipo de frita (frita de titanio y frita de circonio), cristalinidad de la alúmina, tomando dos niveles o cristalinidades: alúmina cristalina y alúmina de baja cristalinidad. Y por último, el tipo de componente, para formar mezclas con un componente 1 y un componente 2.



**Figura 3-2:** Elementos del DOE factorial para evaluar el efecto de la cristalinidad de la alúmina.



La matriz experimental diseñada corresponde a los 8 tratamientos que se muestran en la Tabla 3-3.

**Tabla 3-3:** Matriz experimental para evaluar el efecto de la cristalinidad de la alúmina.

Experimento	Tipo de frita	Componente	Cristalinidad
1	Zr	Componente 1	Alta
2	Zr	Componente 2	Alta
3	Ti	Componente 2	Alta
4	Zr	Componente 1	Baja
5	Ti	Componente 2	Baja
6	Ti	Componente 1	Baja
7	Zr	Componente 2	Baja
8	Ti	Componente 1	Alta

### 3.3 Preparación de muestras

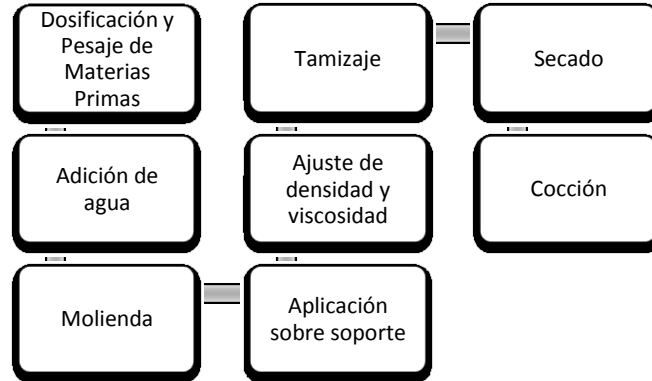
Los ensayos se ejecutaron de acuerdo al orden propuesto por Minitab 16®, lo que garantiza aleatoriedad. Cada fórmula se ensambló, con el 14% de opacificante de acuerdo a las mezclas y el tipo de frita que correspondía a la corrida, bien sea de titanio o de circonio. El porcentaje de frita para todos los ensambles permaneció constante (30%),

así como el resto de la composición. No se hicieron réplicas porque previamente se hizo un análisis *Gage R&R* para el método de aplicación del engobe y medición y se concluyó que se garantiza reproducibilidad y repetibilidad, ya que no hay variaciones entre las mediciones realizadas por el instrumento y por una sola persona o varias a las mismas condiciones.

Para llevar a cabo la caracterización de las diferentes formulaciones del engobe, fue necesario preparar probetas que constan de un sustrato sobre el cual se depositó la capa de engobe de un espesor de 200 $\mu$ m. El sustrato consiste en un soporte poroso de naturaleza arcillosa de aproximadamente 7mm de espesor, sobre el cual se aplicó el recubrimiento para ser quemado bajo un proceso de monococción. De esta manera se simula el proceso tal cual ocurre industrialmente y se estudia el comportamiento de la capa aplicada en el espesor real, y acoplada al soporte como ocurre propiamente en el sistema cerámico en estudio.

El procedimiento de preparación de muestras corresponde con el usado habitualmente en el control del desempeño de engobes a nivel industrial y se muestra en la Figura 3-3. Las materias primas se pesaron y almacenaron. Los sólidos se cargaron al molino junto con el cuerpo molidor (carga constante para todas las moliendas) y el agua, cuyo porcentaje fue el mismo para todas las mezclas. El tiempo de molienda también se mantuvo constante. El molino se descargó y la suspensión que contenía fue tamizada a través de malla 80 (diámetro de apertura estándar de 0,177mm, según ASTM), para garantizar que no se incluyeran partículas que no tienen un tamaño adecuado para promover un buen comportamiento reológico, lo cual es importante en la aplicación del engobe.

La suspensión se dejó reposar para que se recuperara hasta temperatura ambiente y la medición de viscosidad no se viera afectada por la temperatura. Cada tratamiento se ajustó para dejarlo en las condiciones de densidad (peso por litro) y fluidez apropiadas para una buena aplicación del engobe. Si la densidad del fluido está alta y la viscosidad del engobe lo permite, se realiza un ajuste adicionando agua. Si la suspensión está más viscosa y el peso por litro está en su punto, se adicionan pequeñas cantidades de defloculante, para ajustar.

**Figura 3-3:** Procedimiento de preparación de muestras de engobe.

Llevar las suspensiones a condiciones de densidad y viscosidad es importante para garantizar que la aplicación sea uniforme y que el espesor sea constante para todos los tratamientos. A menor densidad y mayor fluidez el espesor aplicado puede ser menor, y si se tiene una viscosidad mayor (menor fluidez) o una densidad alta, la capa quedará más gruesa. El espesor de la capa de engobe aplicada es de vital importancia en la medida de las coordenadas colorimétricas, índice de blancura, y propiedades ópticas.

Una vez las suspensiones se encontraron en condiciones adecuadas se procedió a la aplicación en los soportes cerámicos. Antes de aplicar se agitaron las suspensiones para homogeneizar y se preparó el sustrato, humectándolo con pistola. La humectación prepara la superficie para evitar una absorción inmediata de la humedad del engobe aplicado y rellena los poros para que la aplicación sea más uniforme y sin presencia de punzadura (huecos). Los soportes usados, se tomaron del mismo lote para garantizar que tuvieran propiedades similares.

Las piezas con el engobe aplicado se entraron a la estufa a 60°C, para retirar la humedad generada por la aplicación del engobe y para dejarlas en condiciones constantes de humedad antes del proceso de cocción. En este proceso la pieza no sufre cambios que afecten la medida de sus características, ya que el desarrollo y la transformación de fases responsables de la blancura y opacidad ocurren durante el proceso de cocción.

Una vez se completaron los 124 tratamientos y las baldosas salieron del secadero, se llevaron al horno. Todas las piezas se ingresaron juntas para garantizar que se someten

a las mismas condiciones de quema, la misma atmósfera y el mismo perfil de temperatura, ya que estas condiciones podrían influir sobre el tono y por consiguiente sobre las variables respuesta. A la salida del horno se tomaron las baldosas, se dejaron enfriar a temperatura ambiente y finalmente, se realizaron las mediciones de las variables respuesta.

## **3.4 Caracterización de los materiales y muestras**

### **3.4.1 Caracterización de materias primas**

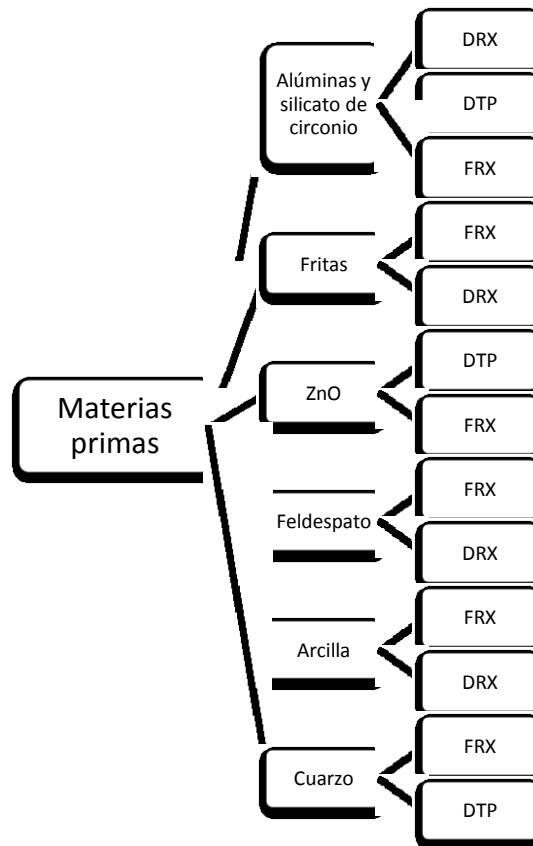
Las materias primas se caracterizaron con el fin de determinar su composición química, mediante espectrofotometría de Fluorescencia de Rayos X (FRX) en un equipo PHILIPS PW 2400, el cual mide por longitud de onda dispersiva. El tamaño de las partículas de los materiales usados como contribuyentes a la opacidad, se determinó por medio de un equipo de DTP por difracción láser *Microplus de Malvern* (rango de medición 0,05  $\mu\text{m}$  a 555  $\mu\text{m}$ ). Algunos parámetros adicionales para caracterizar las muestras, como el área superficial específica, contenido de  $\alpha$  alúmina y tamaño primario de los cristales de las alúminas, se tomaron directamente de las fichas técnicas aportadas por los fabricantes.

Las alúminas, el silicato de circonio, el feldespato y arcilla se caracterizaron en cuanto a su cristalinidad por medio de difracción de rayos X (DRX) en un equipo marca *BRUKER modelo D8 ADVANCE* con geometría DaVinci. La Figura 3-4 esquematiza la caracterización llevada a cabo con las materias primas.

### **3.4.2 Caracterización de recubrimientos**

El primer acercamiento a la caracterización del recubrimiento es por medio de la medición de las variables respuesta seleccionadas para el DOE MIX: índice de blancura para medir color, reflectancia como medida de la opacidad y brillo como medida de la fundencia del engobe.

**Figura 3-4:** Esquema del proceso de caracterización de las materias primas.



- Índice de blancura

Para medir el color el parámetro escogido fue el índice de blancura de Hunter, que relaciona las coordenadas colorimétricas L\* (Blancura) y b\* (amarillentamiento), por medio de la ecuación (1.6).

La medida de las coordenadas se hizo por medio de un *Datacolor Check plus 5545*, con un iluminante D65 a 10°. Se hicieron tres medidas sobre la superficie aplicada, teniendo en cuenta que no fueran sobre los extremos donde el espesor suele quedar menos uniforme. Con el valor de las coordenadas que suministra el equipo se calcula el índice de blancura de manera indirecta.

- Opacidad

Algunos estudios han mostrado que las coordenadas colorimétricas están sumamente relacionadas con la opacidad [34]. Otros, han tratado de abordarla a partir del espectro de reflectancia, logrando encontrar relaciones que sustentan que es posible relacionar

altas reflectancias con altas opacidades. Por ejemplo, para un esmalte formado a partir de una frita de cinc, calcio y caolín, a medida que se incrementa el porcentaje de opacificante (circón), los valores del espectro de reflectancia a lo largo de todas las longitudes de onda se desplazan hacia porcentajes más altos, llegando incluso por encima de los valores del engobe [21].

Adicionalmente, se ha estudiado la posibilidad de relacionar la opacidad con el modelo de Kubelka Munk (K-M). Los valores de los parámetros de K-M son más bajos a medida que el porcentaje de opacificante (circón) aumenta en la mezcla, por lo que constituyen una variable que describe bien el grado de opacidad para este tipo de compuestos [21].

El engobe de este estudio es un recubrimiento de aproximadamente 200 $\mu$ m de espesor, que aplicado sobre la pasta no deja pasar la luz (cero transmitancia). Parte de la luz que incide, se refleja en la superficie y parte de esta luz penetra y es absorbida y dispersada. Para conseguir un engobe opaco y blanco es necesario que la luz se refleje en gran medida, que no se transmita y que tampoco se absorba para no alterar la blancura. Para el presente análisis se realizó un estudio de las propiedades ópticas con un equipo *Datacolor 400 versión 2.1*, con iluminante D65 a 10°.

Se tomó la reflectancia como el indicativo de qué tan opaco es el engobe, para complementar la medida colorimétrica. Adicionalmente, para corroborar el hecho de que engobes opacos tienen bajas relaciones  $K/S$  y complementar el análisis de opacidad se tomó la medida y se incluyó en el estudio.

A continuación se dará una breve descripción del fundamento por el cual se seleccionó la reflectancia difusa a 460 nm como variable respuesta indicadora de la opacidad del engobe. Tras observar que dados los cambios en la composición y en el tipo de frita, los engobes presentaban diferentes apariencias y que estas diferencias coincidían con lo observado en las curvas de reflectancia en la longitud de onda del visible, se definió que no se podría considerar solamente el índice de blancura como pauta de la opacidad, ya que se identificaron muestras de engobe con muy alto índice de blancura que físicamente se observaba que dejaban ver un tanto la pasta.

Se midió la reflectancia en todo el espectro del visible, tanto del engobe como de la pasta para determinar si en el engobe se presentan comportamientos de absorción en alguna longitud de onda específica, principalmente a la longitud de onda donde la pasta presenta la máxima absorción. Ya que se trata de engobes tendientes a tonalidades blancas, la absorción que se manifiesta en las curvas estaría muy asociada a absorciones de la pasta. En el caso que el engobe sea translúcido, deja pasar algo de la luz, que finalmente al llegar a la interfase engobe-pasta se refleja y se evidencia en la curva como una depresión a longitudes de onda donde la pasta presenta máxima absorción (Figura 3-5).

Engobes translúcidos tienen curvas en las cuales se observa una depresión o mínimo a 460nm. Esta depresión coincide con la longitud de onda en el rango donde la pasta presenta su máxima absorción. Por su parte, un engobe con las características deseadas presenta unos valores de reflectancia altos en todo el espectro, con una continuidad en todas las longitudes de onda. Algunos engobes especiales pueden presentar continuidad en todo el espectro (sin mínimos), pero bajos valores de reflectancia. Estos pueden ser opacos pero tener una apariencia indeseada, con tonalidades diferentes pero no blancos y brillos superiores a un engobe típico, por lo que reflectancia especular es alta y la difusa más baja. Estudios posteriores se realizaron para determinar si algún hallazgo en la microestructura podría explicar este comportamiento.

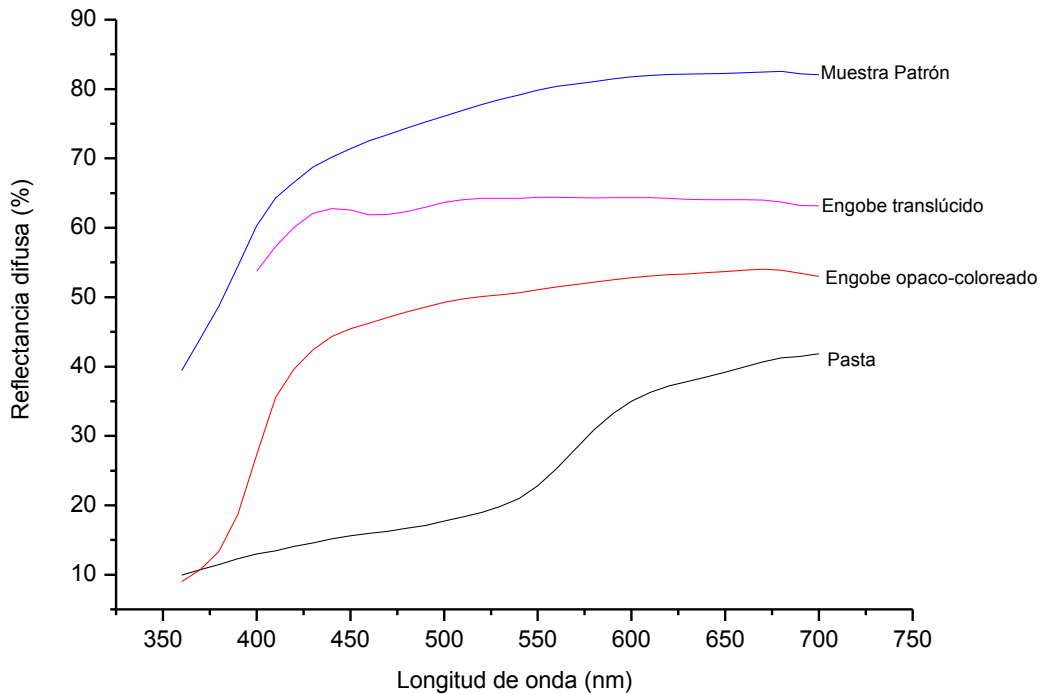
Ya que un valor de brillo alto implica altas reflectancias especulares, y esto aumenta el valor de la reflectancia total, se decidió tomar la reflectancia con especularidad excluida, considerando que algunas muestras presentan brillos elevados, se decidió tener en cuenta sólo la reflectancia difusa para el caso de la opacidad, y así evitar que el valor de dicha propiedad fuera alto por el brillo y no por la misma dispersión de la luz por presencia de partículas en el engobe. Además la reflectancia difusa es la que se asocia directamente con la presencia de partículas suspendidas en la matriz vítrea del engobe.

- Fundencia

Para tener información de la fundencia del engobe, se midió el brillo a 60°, con un equipo *BYK Gardner micro-TRI-gloss*. Engobes con alto brillo fueron de apariencias similares a esmaltes y superficies más fundidas y aparentemente impermeabilizadas.

Adicional se midió la permeabilidad de las capas, añadiendo cinco gotas de agua sobre la superficie del engobe, y tomando el tiempo que se demora en absorberlas.

**Figura 3-5:** Ejemplo de las curvas de reflectancias para algunos engobes.



### 3.4.3 Caracterización microestructural

Las muestras de engobe depositadas sobre el sustrato cerámico, fueron cocidas y sometidas a caracterización microestructural por medio de difracción de rayos X ( $\text{CuK}\alpha 1-2-70^\circ$ ), en un equipo marca *BRUKER modelo D8 ADVANCE* con geometría DaVinci. Las muestras se analizaron sin necesidad de molturar el engobe, sino haciendo un barrido superficial de la capa aplicada sobre un soporte. Los ensayos se realizaron a 40kV y 30mA, efectuando un barrido a pasos de  $\Delta(2\theta)=0,0113^\circ$  a un tiempo de muestreo de 0,4 segundos.

Adicionalmente, se cortaron probetas de tal forma que exhibieran su sección transversal y se pulieron de forma rutinaria. Las muestras preparadas se observaron y



---

fotografiaron con la señal de electrones retrodispersados del microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FEG-ESEM Quanta 200 de FEI).

Asimismo, las muestras se analizaron con un equipo de microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDX) conectado al microscopio. Cabe destacar que el volumen de interacción del haz de electrones es del orden o superior a  $3\mu\text{m}$ , por lo que en el caso de analizar zonas muy pequeñas, puede recibirse información química procedente de los alrededores. En este análisis se identificaron las especies presentes en los engobes estudiados. Las fases cristalinas se formaron, bien durante la cocción del sistema o son fases cristalinas remanentes que permanecieron intactas durante la misma.



## **4. Resultados y discusión**

### **4.1 Caracterización de las materias primas**

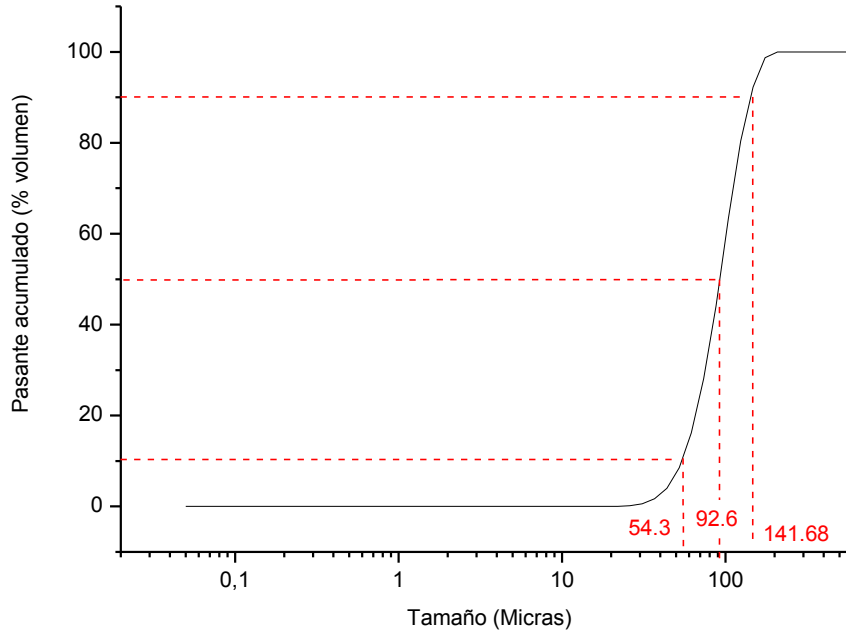
Los materiales escogidos para las mezclas que sustituyeron total o parcialmente el silicato de circonio en la formulación del engobe, se caracterizaron, con el fin de tener un punto de partida de información para la selección de las opciones para intervenir la fórmula, y una referencia con respecto al desempeño esperado, porque muchos de los comportamientos evidenciados en el recubrimiento cocido posiblemente estarían relacionados a las características físico químicas de los materiales de partida.

Los resultados de la caracterización se describirán a continuación. Esta etapa permitió conocer la cristalinidad, composición química y tamaño de partícula de los siete materiales usados como opacificantes: tres tipos de alúmina (Alúmina 1,2 y 3), dos tipos de silicato de circonio (1 y 2) y óxido de cinc.

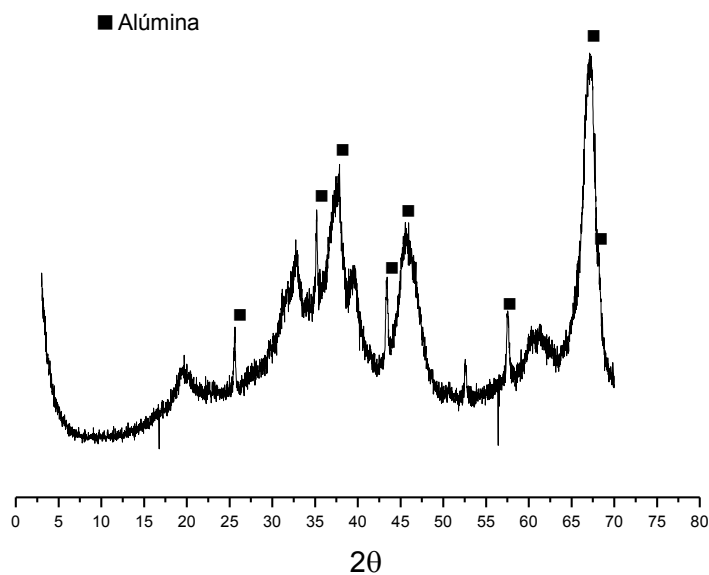
#### **4.1.1 Alúmina 1**

De acuerdo con la ficha técnica aportada por el fabricante, el área superficial específica (ASE) de esta alúmina está entre 50 y 80 m<sup>2</sup>/g.

La Figura 4-1 contiene la distribución de tamaño de partícula de la alúmina 1. La muestra presenta una distribución de tamaño de grano estrecha. El 50% de las partículas que conforman el volumen de la muestra está por debajo de 92,6 µm y el 90% y 10% de las partículas son menores que 141,68 µm y 54,3 µm, respectivamente.

**Figura 4-1:** Distribución de tamaño de partícula de la alúmina 1.

La Figura 4-2 muestra el difractograma de rayos X (DRX) de la alúmina 1. Como se puede apreciar, corresponde a un material parcialmente amorfo, en el que se reconoce como única fase cristalina presente el corindón. Sin embargo, sus picos característicos se presentan difusos, poco definidos y de poca intensidad.

**Figura 4-2:** Difractograma de rayos X de la alúmina 1.

La Tabla 4-1 muestra los resultados del análisis de fluorescencia de rayos X (FRX) realizado para la alúmina 1. Se puede apreciar que tiene alto grado de pureza (98,7%), con presencia de algunas impurezas de óxido de sodio (0,38%) y de sulfatos (0,07%) que pueden ser atribuidos al proceso de síntesis de la alúmina.

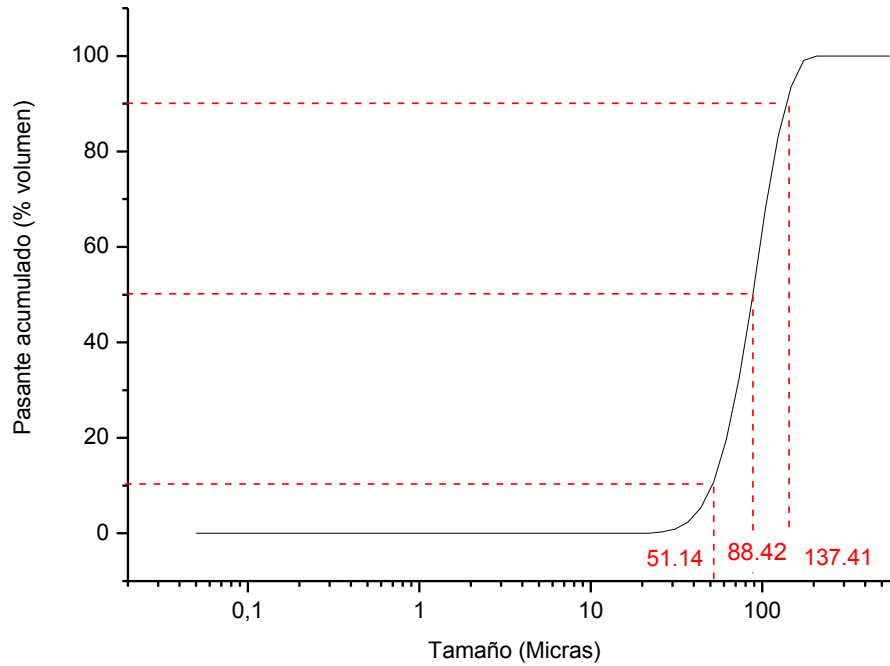
**Tabla 4-1:** Composición química de la alúmina 1.

Óxido	Porcentaje (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98,7
Na <sub>2</sub> O	0,38
SiO <sub>2</sub>	0,07
SO <sub>3</sub>	0,07
CaO	N.A
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N.A
ZrO <sub>2</sub>	N.A
PPI DE 110 °C A 1000 °C	0,8

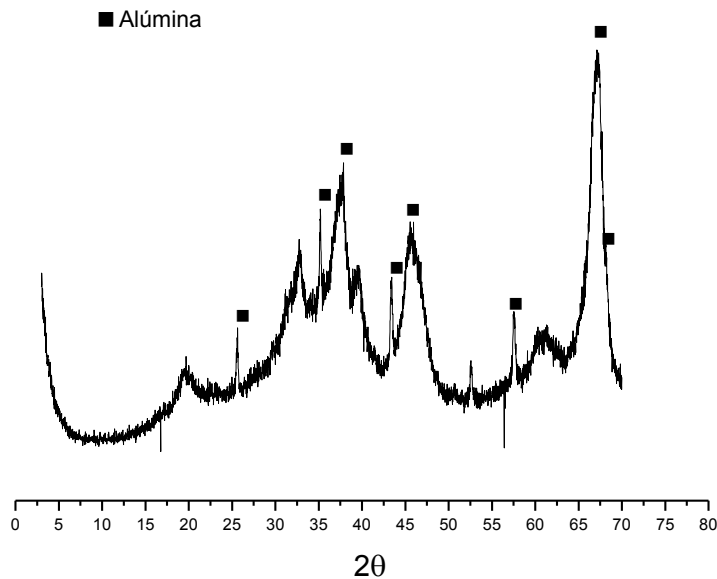
### 4.1.2 Alúmina 2

Dentro de las alúminas evaluadas en el presente trabajo, se utilizó también la alúmina 2. De acuerdo con la ficha técnica del fabricante, el área superficial de ésta alúmina, es de 67m<sup>2</sup>/g, lo que la hace una alúmina muy reactiva, este valor se encuentra en el rango especificado para la alúmina 1.

La Figura 4-3 muestra la distribución de tamaño de partícula de la alúmina 2. De acuerdo con la gráfica, el 50% de las partículas está por debajo de 88,42 µm, el 90% por debajo de 137,41 µm y el 10% por debajo de 51,14 µm. De las alúminas utilizadas en el presente trabajo, esta muestra de alúmina es una de las de tamaño grueso al igual que la alúmina 1.

**Figura 4-3:** Distribución de tamaño de partícula de la alúmina 2.

La Figura 4-4 muestra el patrón de DRX de la alúmina 2. Se puede observar que el difractograma es idéntico al de la alúmina 1, lo que indica que éste es también un material parcialmente amorfo, con corindón como única fase cristalina identificada, con picos difusos y no muy definidos.

**Figura 4-4:** Difractograma de rayos X de la alúmina 2.

En la Tabla 4-2 se especifican los resultados del análisis de fluorescencia de rayos X realizado para ésta alúmina. Según este análisis, la alúmina 2 es de alta pureza (99% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), y presenta algunas impurezas de óxido de sodio (0,29%) y de sílice (0,35%) pero en proporciones menores.

**Tabla 4-2:** Composición química de la alúmina 2.

Óxido	Porcentaje (%)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	99,0
$\text{Na}_2\text{O}$	0,29
$\text{SiO}_2$	0,35
$\text{SO}_3$	N.D
$\text{CaO}$	N.A
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	N.A
$\text{ZrO}_2$	N.A
PPI DE 110 °C A 1000 °C	0,4

Aunque desde la caracterización se observó muy similar a la alúmina 1, se pretendía ampliar la variedad de opciones del material y de acuerdo con los resultados que arroje este estudio, complementar con evaluación de disponibilidad y precios, si se considera introducir en formulaciones a nivel industrial.

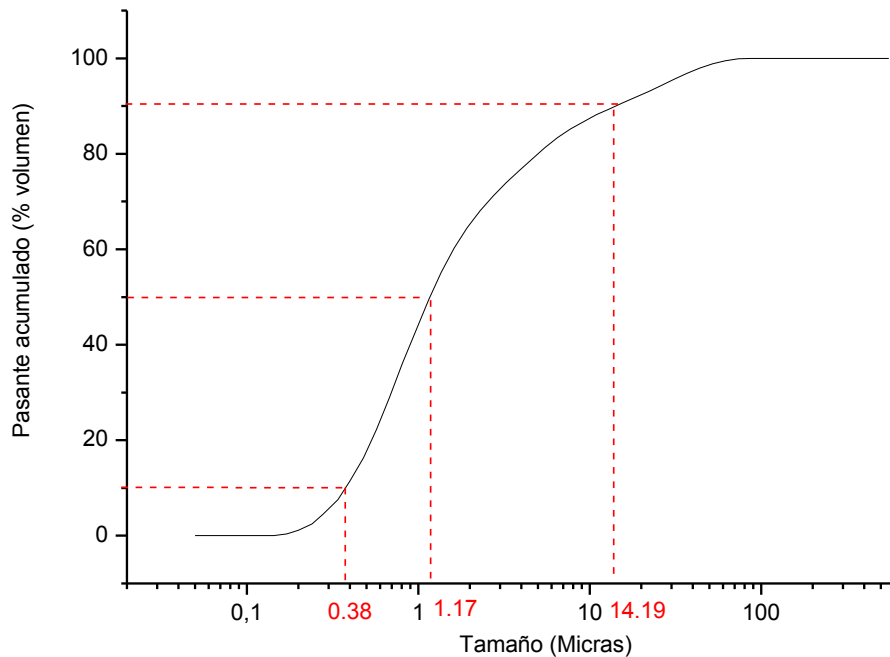
### 4.1.3 Alúmina 3

Según la ficha técnica suministrada por el proveedor, esta alúmina tiene un área superficial específica de  $6\text{m}^2/\text{g}$  y un tamaño primario de partículas de  $0,5\mu\text{m}$ . Este material se seleccionó por su tamaño de partícula ya que corresponde a un valor que se ubica dentro de la longitud de onda del visible, y de acuerdo a lo publicado en la literatura se esperaría que las partículas de alúmina inmiscibles con tamaño entre  $0,4\text{-}0,75\mu\text{m}$ , dispersaran la luz con efectividad [40].

La Figura 4-5 contiene el gráfico de Distribución de tamaño de partícula (DTP). En él puede verse que el 50% de las partículas están por debajo de  $1,17\mu\text{m}$ , el 90% por debajo de  $14,19\mu\text{m}$  y el 10% por debajo de  $0,38\mu\text{m}$ . El tamaño fino de esta alúmina hace suponer una mayor reactividad, lo cual también indica que puede contribuir a la

opacidad no sólo por su presencia, sino también porque pueda formar otras fases responsables de la opacidad, al reaccionar con los demás componentes del engobe. Debe tenerse en cuenta que en la gráfica también se observa que aunque es una alúmina fina, con distribución de tamaño de partícula monomodal, su distribución de tamaños de grano es más amplia que la encontrada en la alúmina 1 y 2, con lo cual se asegura la presencia de partículas pequeñas que favorezcan la opacidad al lado de partículas de otros tamaños.

**Figura 4-5:** Distribución de tamaño de partícula de la alúmina 3.

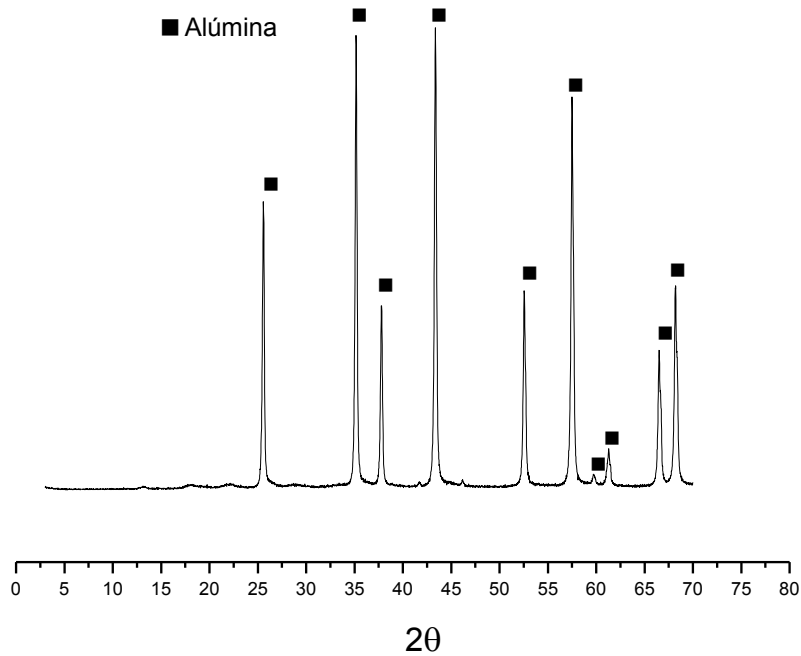


La Figura 4-6 contiene el difractograma de rayos X de la alúmina 3. Del difractograma se destaca que es una alúmina de alto grado de cristalinidad, lo que coincide con lo expuesto en la ficha técnica del producto, donde se dice que es una alúmina con 95% de  $\alpha$  alúmina. Los picos característicos de la alúmina  $\alpha$  (corindón) se presentan esbeltos y bien definidos.

Según el análisis de fluorescencia de rayos X (Tabla 4-3), la alúmina 3 tiene elevada pureza (99,7% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y no registró contenidos de óxido de sodio. Aparecen algunas trazas de sílice (0,12%) y sulfatos (0,03%) pero en porcentajes mínimos.



**Figura 4-6:** Difractograma de rayos X de la alúmina 3.



**Tabla 4-3:** Composición química de la alúmina 3.

Óxido	Porcentaje (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,7
Na <sub>2</sub> O	ND
SiO <sub>2</sub>	0,12
SO <sub>3</sub>	0,03
CaO	N.A
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02
ZrO <sub>2</sub>	N.A
PPI DE 110 °C A 1000 °C	0,10

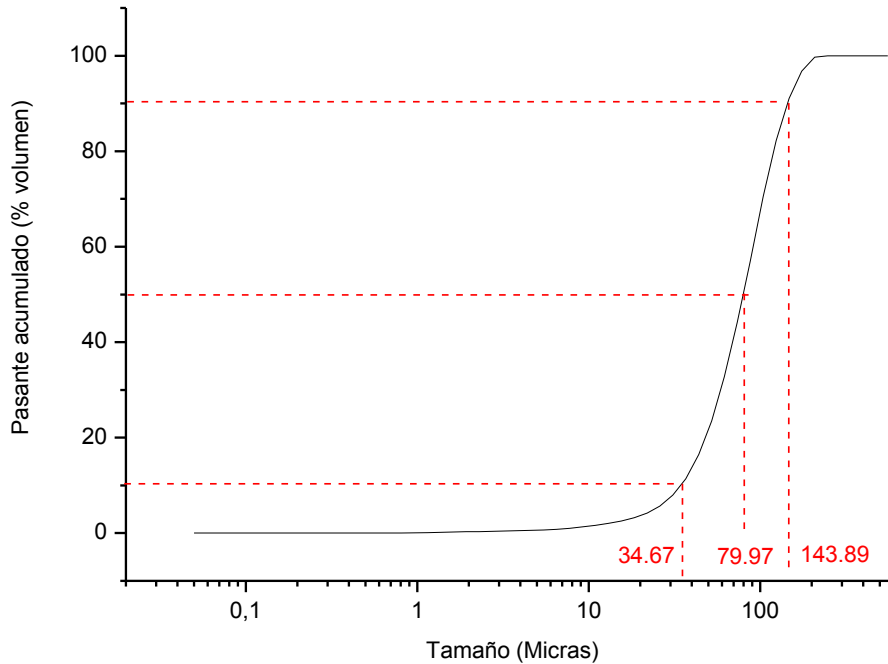
#### 4.1.4 Alúmina 4

De acuerdo con la ficha técnica otorgada por el fabricante, la alúmina 4 presenta un área superficial de 5m<sup>2</sup>/g, que comparado con la de la alúmina 2 (67m<sup>2</sup>/g) es un valor bajo- .

La Figura 4-7 contiene el gráfico de la distribución de tamaño de partícula de la muestra de la alúmina 4. Del gráfico de DTP puede verse que el 50% de las partículas están por debajo de 79,97 µm, el 90% por debajo de 143,89 µm y el 10% por debajo de 34,67 µm.

Esta distribución de tamaño de partícula, permite clasificar esta alúmina como de tamaño tan grueso como la alúmina 1 y 2.

**Figura 4-7:** Distribución de tamaño de partícula de la alúmina 4.

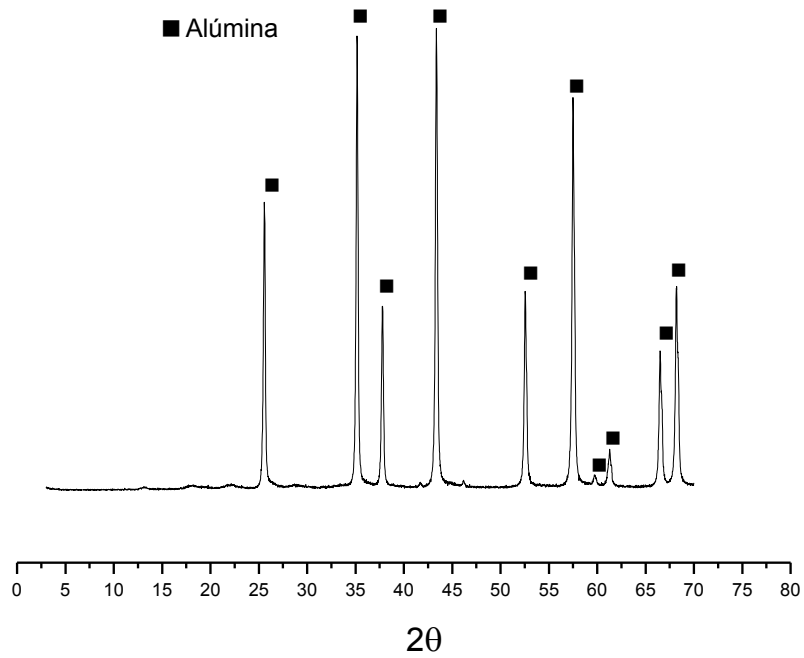


La Figura 4-8 contiene el difractograma de rayos X de la alúmina 4. El difractograma se caracteriza por tener picos esbeltos y bien definidos que corresponden a la fase corindón. Por su cristalinidad, esta alúmina es comparable con la alúmina 3 pero por su tamaño de partícula es comparable con las alúminas 1 y 2.

Según los resultados de la fluorescencia de rayos X efectuada a la alúmina 4 (Tabla 4-4) se puede afirmar que al igual que la alúmina 3, se puede notar que la alúmina 4 tiene muy alta pureza (99,7%) y algunas trazas de óxido de sodio (0,15%), sílice (0,07%) y algo de óxido de hierro (0,02%), probablemente provenientes del proceso de síntesis.

De lo anteriormente descrito se puede observar que en el presente estudio se incluyeron 4 tipos de alúminas cuya cristalinidad y tamaño de partícula permitirán evaluar el efecto de estos parámetros sobre las características del engobe final. Las alúminas 1 y 2 son semejantes entre sí en cuanto a tamaño de partícula, composición y son más amorfas que las alúminas 3 y 4, que son altamente cristalinas.

**Figura 4-8:** Difractograma de rayos X de la alúmina 4.



**Tabla 4-4:** Composición química de la alúmina 4.

Óxido	Porcentaje (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,7
Na <sub>2</sub> O	0,15
SiO <sub>2</sub>	0,07
SO <sub>3</sub>	N.D
CaO	N.D
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02
ZrO <sub>2</sub>	N.D
PPI DE 110 °C A 1000 °C	0,10

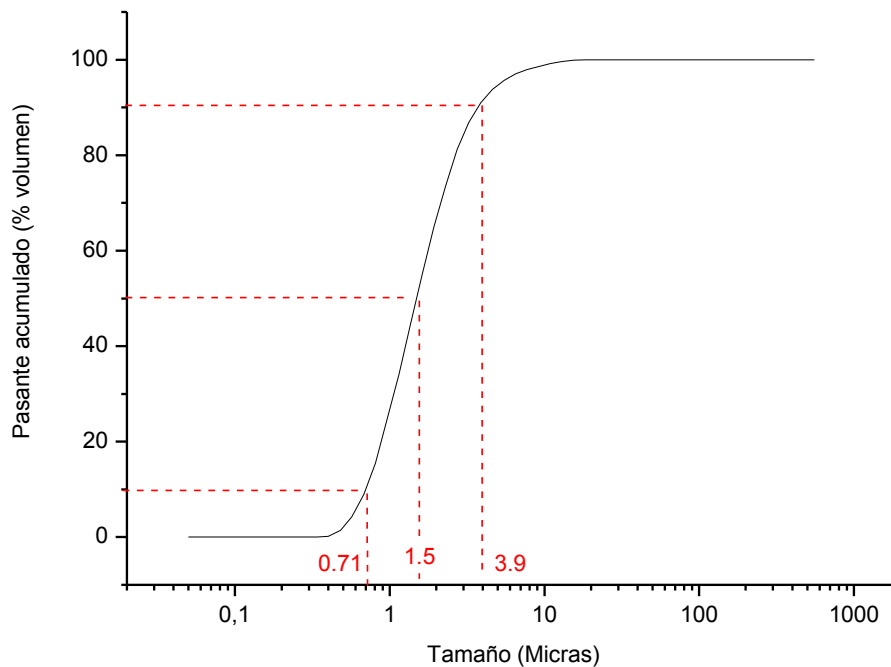
### 4.1.5 Óxido de cinc

Para el presente estudio se escogió óxido de cinc esperando que forme fases cristalinas opacificantes y que por su poder fundente ajuste la refractariedad que provoca la

alúmina. El material usado fue un óxido de cinc sello blanco, ampliamente conocido en esmaltes, el cual, según ficha técnica, tiene un área superficial específica de  $4 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Según la gráfica de DTP que se encuentra en la Figura 4-9, tiene un tamaño de partícula bajo y una distribución de tamaños estrecha, con un  $d_{50}$  de  $1,5 \text{ }\mu\text{m}$ , un  $d_{10}$  de  $0,71 \text{ }\mu\text{m}$  y un  $d_{90}$  de  $3,70 \text{ }\mu\text{m}$ . Ya que fue adicionado como material individual y no desde la frita se requiere que sea de tamaño de grano fino, para aumentar su reactividad.

**Figura 4-9:** Distribución de tamaño de partícula del óxido de cinc.



El material tiene alta pureza, como lo indica la caracterización realizada por FRX y que se muestra en la Tabla 4-5, la cual registra como único componente 100% de óxido de cinc.

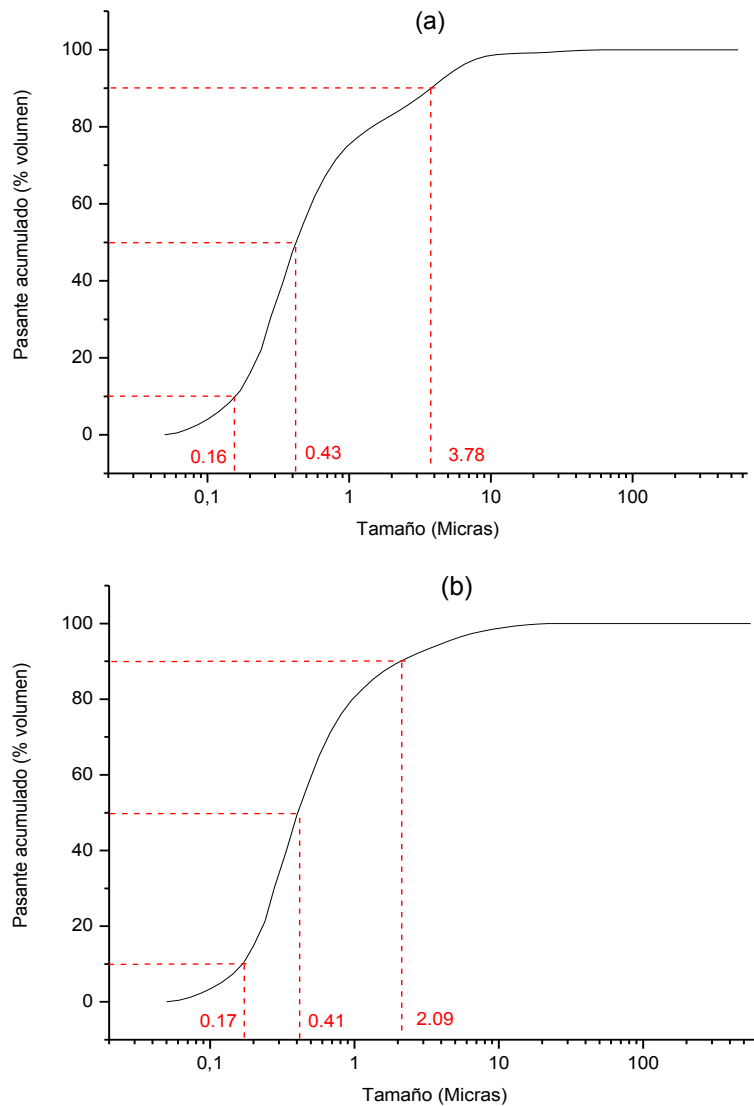
**Tabla 4-5:** Composición química del óxido de cinc.

Óxido	Porcentaje (%)
ZnO (%)	100,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	N.D

### 4.1.6 Silicato de circonio

De acuerdo con la ficha técnica, el material presenta alto índice de refracción ( $n=2$ ) por lo que se perfila como un buen candidato para comportarse como un buen opacificante. Además es un material muy refractario con punto de fusión de 2205°C, lo cual favorece su inmiscibilidad en la fase vítrea durante la cocción del engobe y consecuentemente la dispersión de la luz causante de la opacidad [23].

**Figura 4-10:** Distribución de tamaño de partícula del silicato de circonio 1 (a) y silicato de circonio 2 (b).

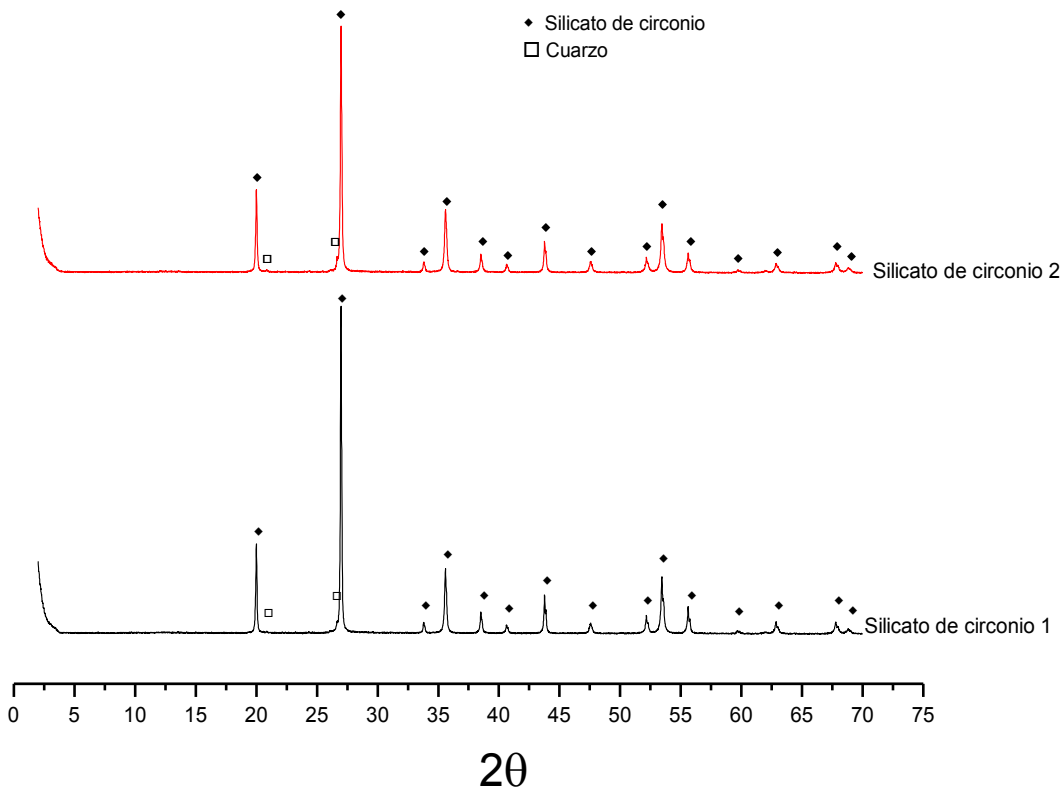


Para evaluar el efecto del tamaño de partícula del silicato de circonio se escogieron dos tipos con tamaños diferentes (datos tomados de las respectivas fichas técnicas): el

silicato de circonio 1 ( $d_{50}=1,05-1,35\mu\text{m}$ ) y el silicato de circonio 2, más fino ( $d_{50}=0,65-0,95\mu\text{m}$ ) (Figura 4-10).

La Figura 4-11 muestra el difractograma de rayos X de los silicatos de circonio (los dos tipos de silicato tienen idéntico difractograma de rayos X). Como se puede apreciar, es un silicato de circonio bien cristalizado, cuyos picos están bien definidos y coinciden exactamente con los del patrón.

**Figura 4-11:** Difractograma de rayos X de los silicatos de circonio 1 y 2.



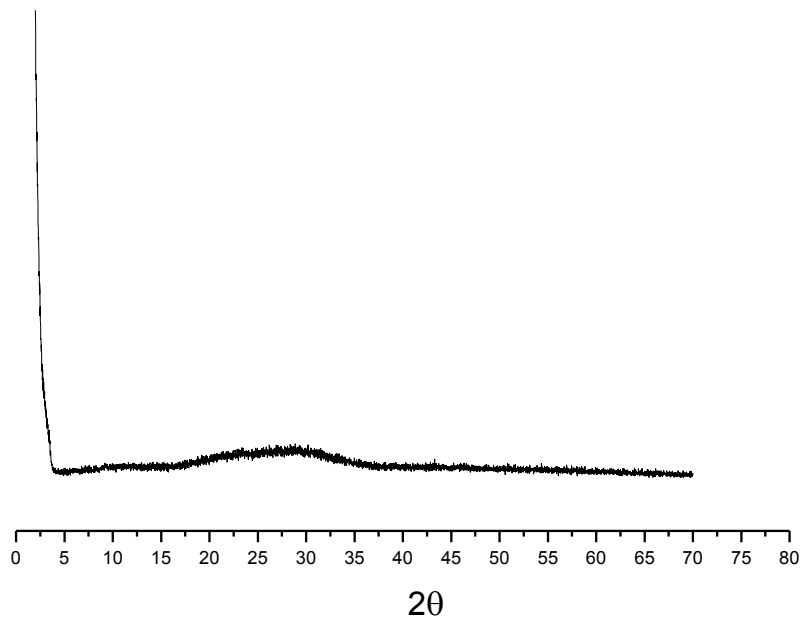
La Tabla 4-6 muestra los resultados de la fluorescencia de rayos X correspondientes a las muestras de silicato de circonio. Los dos tipos de silicato de circonio tienen proporciones similares de los componentes, que son principalmente sílice y óxido de circonio, con contenidos menores de óxido sodio, óxido de titanio y óxido de hafnio, provenientes probablemente de la explotación del mineral.

**Tabla 4-6:** Composición química del silicato de circonio 1 y 2.

Óxido	Silicato de circonio 1 Porcentaje (%)	Silicato de circonio 2 Porcentaje (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,30	1,07
Na <sub>2</sub> O	0,04	0,02
SiO <sub>2</sub>	33,3	34,0
TiO <sub>2</sub>	0,21	0,13
HfO <sub>2</sub>	1,22	1,20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06	0,07
ZrO <sub>2</sub>	62,30	63,30
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,07	ND

### 4.1.7 Frita de titanio

En la Figura 4-12 puede verse el difractograma de rayos X de la frita de titanio. Puede notarse que el material es totalmente amorfo, ya que no se identificaron picos asociados a fases cristalinas.

**Figura 4-12:** Difractograma de rayos X de la frita de titanio.

Esta frita tiene altos contenidos de óxido de calcio (17,1%, según FRX de la Tabla 4-7), óxido de titanio (8,63%) y sílice (55,4%), Además tiene un contenido de álcalis relativamente bajo (6,56%).

**Tabla 4-7:** Composición química de la frita de titanio.

Óxido	Porcentaje (%)
K <sub>2</sub> O	2,78
Na <sub>2</sub> O	3,78
Li <sub>2</sub> O	NA
CaO	17,1
MgO	0,60
BaO	0,11
ZnO	0,09
PbO	ND
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,97
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,1
SiO <sub>2</sub>	55,4
ZrO <sub>2</sub>	0,07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02
TiO <sub>2</sub>	8,63
HfO <sub>2</sub>	ND
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,47
SO <sub>3</sub>	ND
SrO	0,02
SnO	0,04
NiO	NA
CuO	0,02
CeO <sub>2</sub>	0,02
MnO	ND
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,02
PPI entre 110 <sup>0</sup> C y 1000 <sup>0</sup> C	0,2

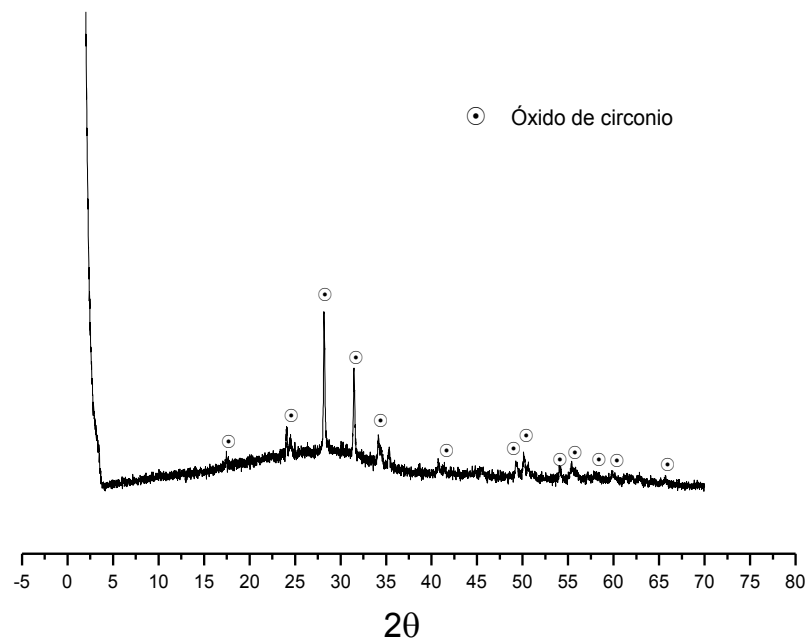
#### 4.1.8 Frita de circonio

Según el difractograma de rayos X que se exhibe en la Figura 4-13, este material, aunque es una frita y esto sugiere un carácter vítreo (amorfo), presenta picos asociados

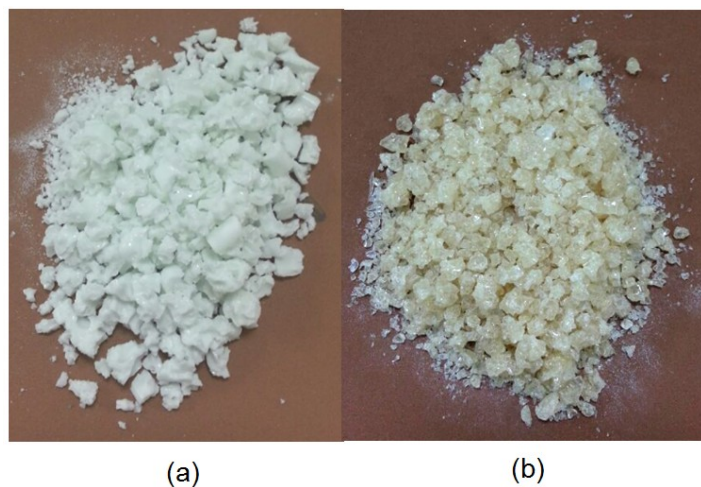


a la presencia de cristales de óxido de circonio (badeleyita), formados posiblemente durante el enfriamiento de la frita. El óxido de circonio presenta baja solubilidad y puede quedar sin fundir después de la formación de la frita. Esto se evidencia en la apariencia del material, ya que macroscópicamente se presenta como un material de color blanco y opaco, en contraste con la frita de titanio que presenta una apariencia de brillo vítreo, más transparente y de color amarilloso.

**Figura 4-13:** Difractograma de rayos X de la frita de circonio.



**Figura 4-14:** Apariencia macroscópica de las muestras de fritas de a) Titanio b) circonio.



La Tabla 4-8 contiene los resultados de la fluorescencia de rayos X correspondientes a la frita de circonio. Como se observa, los principales componentes de esta frita son alúmina (15,1%), óxido de circonio (13,2%) y sílice (45,3%). Tiene más alto contenido de álcalis (17,53%) en relación con la frita de titanio, lo que le da un carácter más fundente.

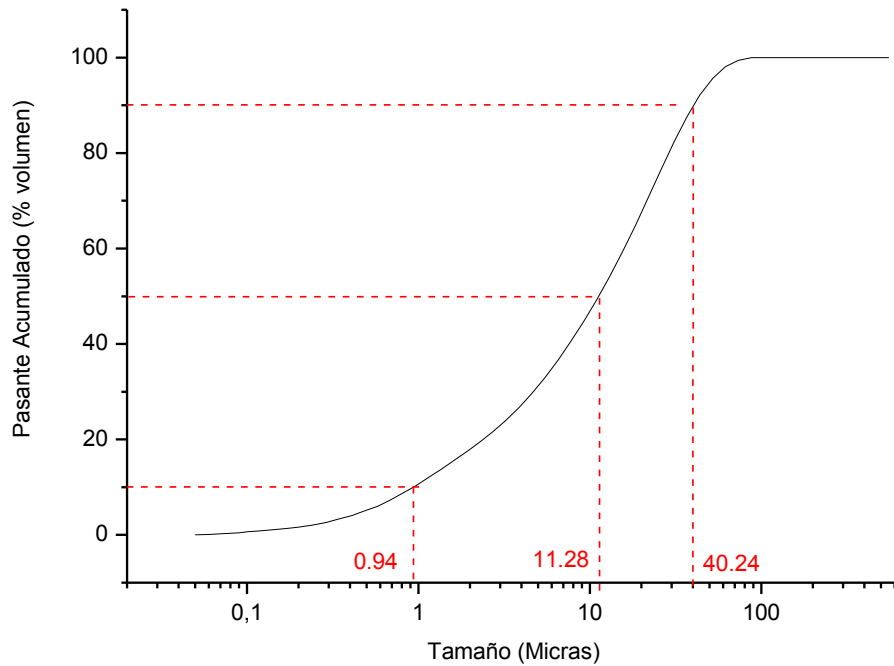
**Tabla 4-8:** Composición química de la frita de circonio.

Óxido	Porcentaje (%)
K <sub>2</sub> O	3,93
Na <sub>2</sub> O	13,6
CaO	2,74
MgO	1,12
BaO	0,07
ZnO	0,11
PbO	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,1
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,9
SiO <sub>2</sub>	45,3
ZrO <sub>2</sub>	13,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10
TiO <sub>2</sub>	0,14
HfO <sub>2</sub>	0,26
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,10
SO <sub>3</sub>	0,05
SrO	0,06
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,04
CuO	0,03
MnO	ND
PPI entre 110 <sup>0</sup> C y 1000 <sup>0</sup> C	0,40

#### 4.1.9 Feldespato

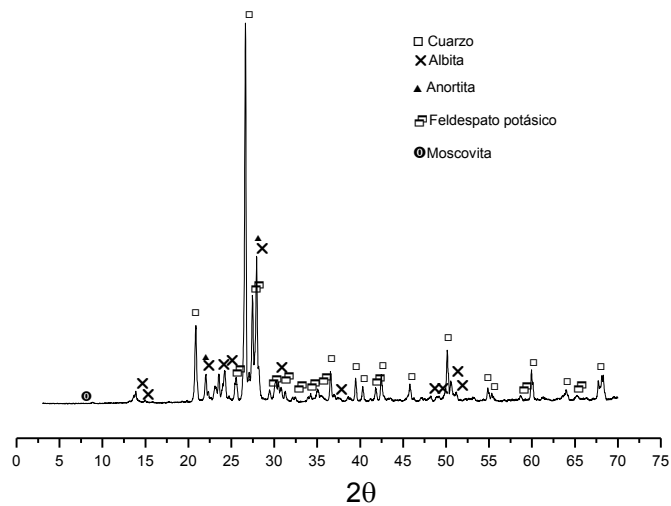
El fundente usado dentro de las mezclas fue un feldespato de origen nacional, cuyo porcentaje fue constante en todas las formulaciones. De acuerdo a la gráfica de DTP incluida en la Figura 4-15, su distribución de tamaño de partícula es amplia. El 90% de las partículas están por debajo de 40,24 µm, el 50% están por debajo de 11,28 µm y el 10% por debajo de 0,94 µm.

**Figura 4-15:** Distribución de tamaño de partícula del feldespato.



En la Figura 4-16 se muestra el difractograma de una muestra de feldespato, puede apreciarse que el material es gran aportador de cuarzo y de albita y anortita. Además se corrobora que es un feldespato potásico, con bajo contenido de óxidos alcalinos, debido a la baja intensidad de los picos de la fase cristalina. Adicionalmente presenta algo de moscovita.

**Figura 4-16:** Difractograma de rayos X del feldespato.



Es un feldespato sódico- potásico con bajo contenido de álcalis y con algo de óxidos cromóforos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ ), como se muestra en la tabla de resultados de la fluorescencia de rayos x para el material (Tabla 4-9). Es importante resaltar que el contenido de óxido de hierro y titanio contenido en el feldespato, puede afectar el color de las mezclas donde se incluye.

**Tabla 4-9:** Composición química del feldespato.

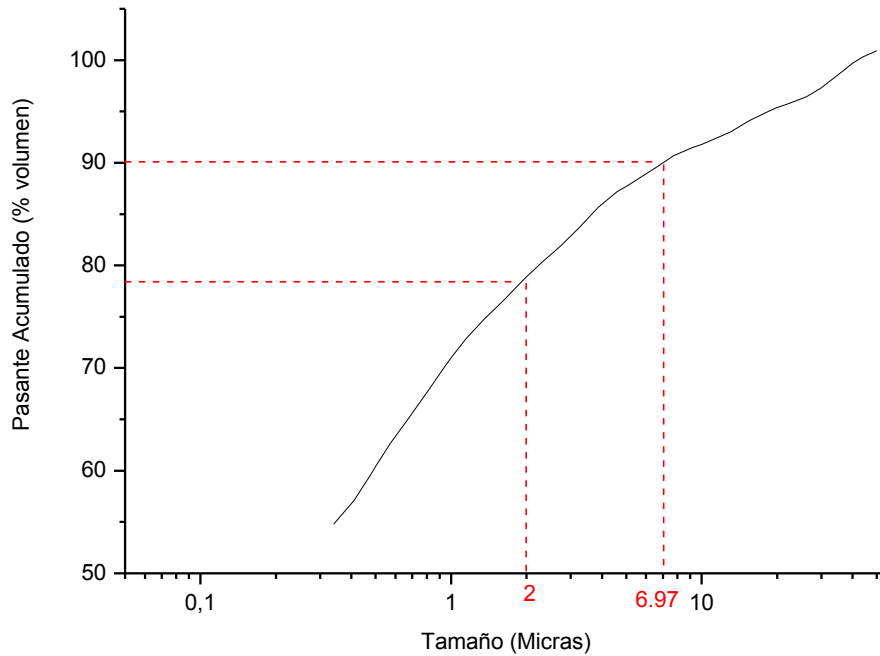
Material	%
$\text{SiO}_2$	77,0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	13,1
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,3
$\text{TiO}_2$	0,1
$\text{CaO}$	0,4
$\text{MgO}$	0,0
$\text{Na}_2\text{O}$	3,4
$\text{K}_2\text{O}$	5,1

#### 4.1.10 Arcilla

La arcilla fue usada como suspensionante de las mezclas, en un porcentaje constante para todas. Su uso favorece la aplicación de los engobes y la formación de una barbotina que en el proceso industrial pueda ser manipulada y aplicada sobre los soportes cerámicos. Es un material de alta plasticidad.

La Figura 4-17 presenta la gráfica de distribución de tamaño de partícula (DTP) de la arcilla, la cual fue extraída de la ficha técnica aportada por el proveedor. En la gráfica puede verse que es un material muy fino, lo que determina su función como suspensionante. Aproximadamente el 90% de las partículas que conforman la muestra está por debajo de  $7\mu\text{m}$  y el 78,5% de las partículas es inferior a  $2\mu\text{m}$ .

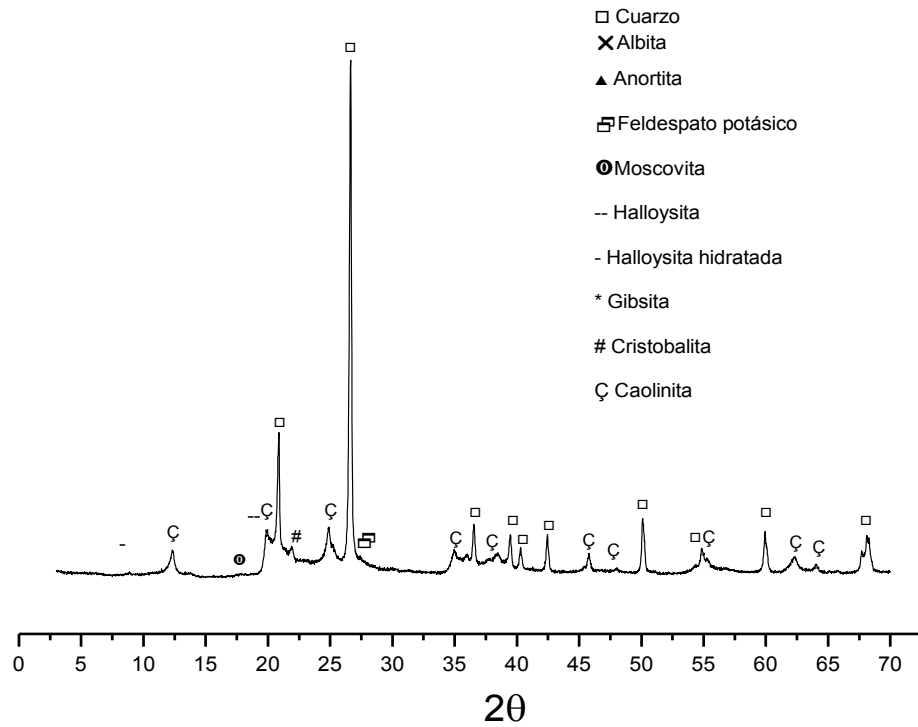
En el difractograma de rayos X de la arcilla (Figura 4-18) se resalta la presencia de alto contenido de cuarzo, que contribuye a la dilatación térmica y fundencia del engobe final cocido. Igualmente, la arcilla posee minerales propios de materiales de esta tipología como la caolinita y halloysita, que normalmente se transforman durante la cocción y se incorporan en la matriz vítrea.

**Figura 4-17:** Distribución de tamaño de partícula de la arcilla.

A pesar de su plasticidad, del análisis de FRX (Tabla 4-10) puede verse que tiene un alto contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1,68%) y de  $\text{TiO}_2$  (0,94%) lo que afecta un poco la tonalidad de la mezcla. Sin embargo, dada la naturaleza de los materiales locales y la necesidad de un material plástico, se debe incluir dentro de la formulación.

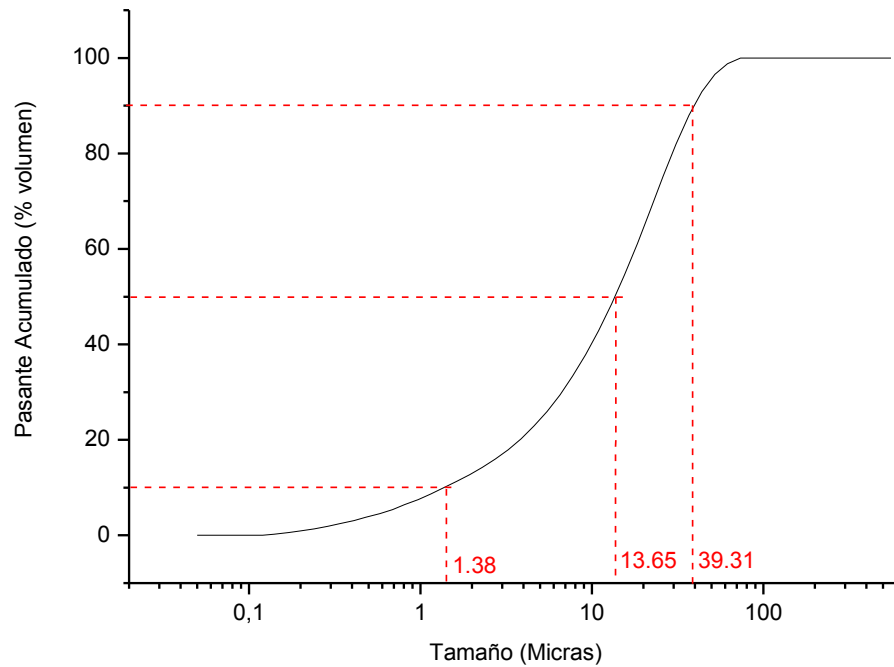
#### 4.1.11 Cuarzo

La arena es la fuente principal de cuarzo en el engobe. Su porcentaje en todas las mezclas fue del 30%. La Figura 4-19 muestra la distribución de tamaño de partícula de la arena. El 50% de las partículas son menores de 13,65  $\mu\text{m}$ , el 90% menor de 39,31  $\mu\text{m}$  y el 10% menor que 1,38  $\mu\text{m}$ . Debido al alto punto de fusión de la sílice, principal componente del material, y ya que en su distribución se encuentran también partículas superiores a 39,31  $\mu\text{m}$  e incluso el 40% está entre 14 y 39,31  $\mu\text{m}$ , estos tamaños se pueden traducir en granos de cuarzo sin fundir en el engobe final.

**Figura 4-18:** Difractograma de rayos X de la arcilla.**Tabla 4-10:** Composición química de la arcilla.

Material	%
SiO <sub>2</sub>	63,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,68
TiO <sub>2</sub>	0,94
CaO	0,13
MgO	0,30
Na <sub>2</sub> O	N.D
K <sub>2</sub> O	0,48
BaO	0,06
MnO	0,005
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,11
SO <sub>3</sub>	0,05
PPI de 110 °C a 1000 °C	N.A

**Figura 4-19:** Distribución de tamaño de partícula de la arena.



La Tabla 4-11 exhibe los resultados de la fluorescencia de rayos X de la arena. Según los datos, tiene alto contenido de sílice (96,28%) y algo de los óxidos cromóforos como  $Fe_2O_3$  (0,102%) y  $TiO_2$  (0,065%).

**Tabla 4-11:** Composición química de la arcilla.

Óxido	Porcentaje (%)
$K_2O$	0,027
$Na_2O$	NA
$CaO$	0,009
$MgO$	0,018
$Al_2O_3$	2,61
$SiO_2$	96,28
$Fe_2O_3$	0,102
$TiO_2$	0,065

## 4.2 Formulaciones

Después de correr los 124 tratamientos emitidos por Minitab 16®, se midieron las variables respuesta (índice de blancura, brillo, reflectancia y color) sobre las muestras de engobe cocido y se procedió a analizar los datos por medio de la metodología de diseño de experimentos (DOE), como se describió en el capítulo de materiales y métodos. Los resultados específicos de las variables respuesta para cada experimento se muestran en el Anexo B.

Los resultados del análisis estadístico para todas las variables respuesta analizadas, presentaron buenos ajustes, indicando que tanto los cambios en la composición de los materiales estudiados, como el tipo de frita afectan considerablemente las propiedades medidas en el engobe. El análisis de los resultados del DOE demuestran que los factores escogidos son acertados. El Anexo C, incluye el análisis de varianza (ANOVA) para cada variable respuesta de donde se pueden extraer los coeficientes para cada uno de los componentes y para el tipo de frita así como los ajustes del modelo.

Por medio de gráficos de rastreo de respuesta (realizados en Minitab 16®), se evaluó el efecto de cada uno de los componentes sobre cada variable respuesta en particular. En dichos gráficos se muestra, para cada tipo de frita, el comportamiento del engobe en relación a la variable respuesta cuando el porcentaje de cada componente se varía en relación a una mezcla de referencia. En el eje x se muestra la desviación del porcentaje del componente con respecto a la referencia, incluyendo mayores y menores porcentajes. Y en el eje y se muestra el valor ajustado de la respuesta calculado con respecto al modelo de regresión cuadrático que se ajustó para cada variable.

Este análisis se hizo aún sabiendo que cada variable de respuesta no puede mirarse aislada de las demás, dado que las características de los engobes estudiados estarán muy ligadas sobre todo al grado de fundencia que tienen las muestras. El grado de fundencia de los engobes probados, varió mucho debido precisamente a los cambios de composición con respecto a la mezcla de referencia. Esto hizo que se presentaran engobes con alto brillo, lo cual refleja un alto grado de fundencia, y esto no es lo deseado para un engobe. Sin embargo, no fue posible llevar al mismo grado de brillo todos los engobes y compararlos, debido a que las pruebas se realizaron en un horno industrial,



que tiene un ciclo y temperaturas fijos, que dependen de las necesidades de desgasificación y sinterización de la pasta que se procesa en él y que es la misma pasta de monococción utilizada en este proyecto. Además, al ampliar el ciclo o incrementar la temperatura también se pueden afectar las fases formadas, su tamaño y cantidad, lo que afecta la blancura y opacidad [20]. Por otro lado, si la fundencia se controlara por medio de variaciones en las materias primas, eso significaría intervenir el porcentaje de frita o de feldespatos adicionados. Este procedimiento acarrea dos dificultades, la primera es que si se mueve el porcentaje de frita, eso también hace cambiar opacidad y blancura, convirtiéndose de nuevo en una condición de doble vía, y si se mueve la cantidad de feldespatos, se puede necesitar mucha cantidad para lograr un efecto sobre la fundencia, dado que el feldespatos usado tiene bajo contenido de álcalis, además que puede afectar directamente la blancura, por poseer un significativo contenido de óxidos cromóforos.

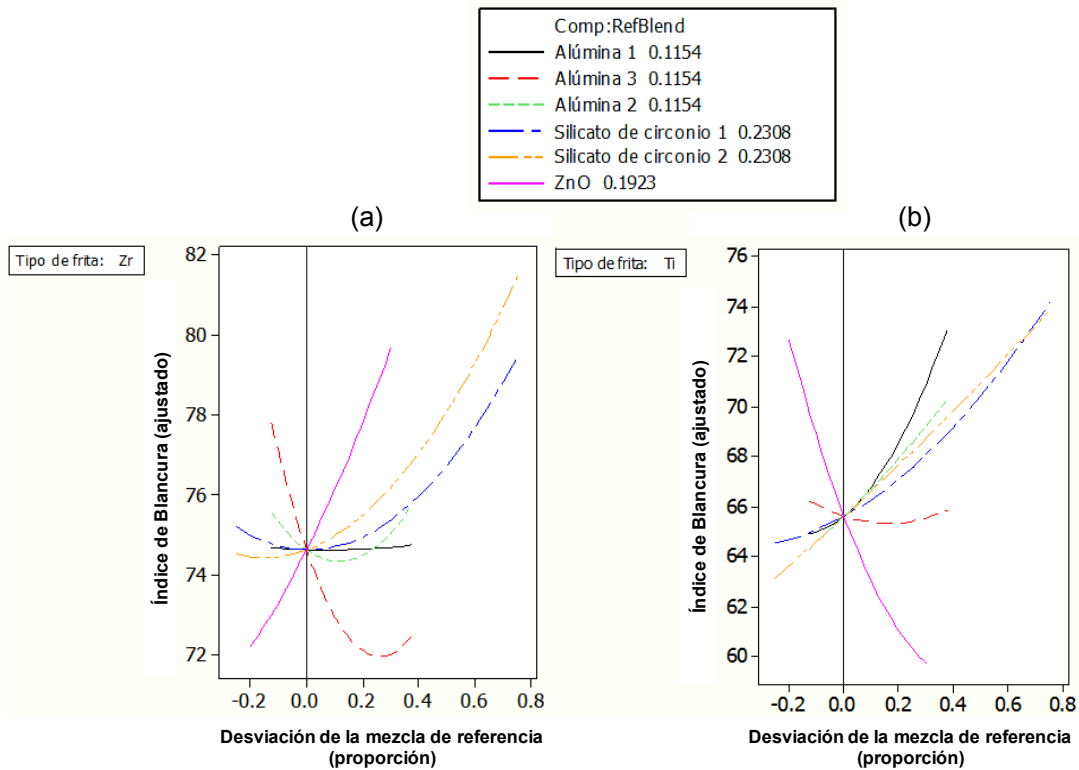
#### **4.2.1 Análisis del índice de blancura**

La Figura 4-20 presenta los gráficos de rastreo para la variable índice de blancura para los engobes con Frita de circonio (a) y frita de titanio (b). En el eje de las abscisas se encuentran los porcentajes de cada componente como desviación en relación a una mezcla central de referencia y en el eje de las ordenadas aparecen los valores de índice de blancura que el modelo ajusta para cada mezcla, cuando el porcentaje del componente analizado aumenta en detrimento de los demás. La pendiente de las rectas o la inclinación de las curvas, da cuenta de la relevancia del componente sobre la variable que se está analizando y cómo afecta la variable si se cambia su proporción.

En presencia de frita de titanio, el óxido de cinc afecta negativamente el índice de blancura del engobe, mientras que el uso de silicato de circonio 1 y silicato de circonio 2 favorece positivamente la variable. Esto también debe relacionarse con el carácter fundente de uno y otro material, ya que el silicato de circonio hace el engobe más refractario y el óxido de cinc más fundente y a mayor refractariedad los engobes tienden a tener mayores blancuras, que no necesariamente se deben a formación de fases sino a la presencia de una mayor cantidad de infundidos que hacen la capa más opaca.

La interacción del óxido de cinc con la frita de titanio será profundizada en el apartado de la caracterización microestructural, con el fin de entender mejor el comportamiento de estos dos materiales en relación con las características del recubrimiento. Los engobes que contienen óxido de cinc no solo salieron muy fundidos, sino también con una coloración verde inesperada para las materias primas usadas.

**Figura 4-20:** Gráfico de trazas de la variable respuesta índice de blancura para el engobe con frita de circonio (a) y frita de titanio (b).



El efecto de las alúminas 1 y 2 con frita de titanio, fue muy significativo sobre el índice de blancura. Este comportamiento se asocia también con la refractariedad, dado que el material tiene alto punto de fusión y eleva la temperatura de sinterización del engobe. Esto está en concordancia con estudios donde se propone alúmina como sustituto del circón [36] y se ha controlado la fundencia con la adición de frita de circonio, porque es más fundente. La alúmina 3, que corresponde a la más fina y altamente cristalina, presenta un comportamiento casi constante cuando se cambia su proporción en la mezcla.

El área superficial específica (ASE) de las alúminas está muy relacionada con su reactividad. De las alúminas utilizadas, las alúminas 1 y 2 tienen mayor área superficial específica que la alúmina 3, por lo tanto son más reactivas. A mayor reactividad se incrementa la probabilidad de que la alúmina esté involucrada en la formación de nuevas fases cristalinas ricas en alúmina como la anortita y la gahnita a expensas de una disminución de la fase corindón [35]. Aunque se debe considerar que la alúmina 3 tiene un tamaño de partícula menor lo que también colabora para incrementar la reactividad.

Dada su alta área superficial específica, las alúminas 1 y 2 producen engobes más porosos, y por su alta refractariedad aumentan la viscosidad de la fase vítrea. Esto hace que la eliminación de burbujas se ve obstaculizada y queden atrapadas en capa de engobe [35]. Esto se traduce también en mayor dispersión de la luz por interacción con las porosidades y por tanto mayor opacidad.

La presencia de silicato de circonio 1 o silicato de circonio 2 en el engobe, no afecta significativamente su índice de blancura, aunque se aprecia que al tener un menor tamaño de partícula (silicato de circonio 2) el índice de blancura de los engobes se aumenta ligeramente. Lo anterior, indica que aunque el efecto del tamaño de partícula es importante, no es tan primordial como lo es el componente opacificante usado y el tipo de frita dentro de la formulación.

Según la escala de valores de índice de blancura medido en el eje de las ordenadas en la Figura 4-20 (72-82), se puede decir que con frita de circonio, las mismas mezclas proporcionan valores de índice de blancura más elevados que con frita de titanio (60-74). Esto es lo esperado si se tiene en cuenta que a nivel industrial es bien conocido el uso tan extendido de las fritas opacificantes de circonio.

Contrario al comportamiento del óxido de cinc con frita de titanio, para frita de circonio el óxido de cinc favorece mayores valores del índice de blancura. Igualmente, como para el caso de frita de titanio, los silicatos de circonio juegan un papel fundamental sobre la blancura, distinguiéndose también un protagonismo del silicato de circonio 2 ligeramente superior al del silicato de circonio 1. No se puede decir lo mismo de las alúminas 1 y 2, las cuales no parecen producir un cambio significativo sobre el índice de blancura, cuando se tiene frita de circonio. Puede verse que el efecto sobre el índice de blancura

de estas dos alúminas es muy similar, debido a que las características de ambas son muy parecidas.

La alúmina 3, que con frita de titanio tuvo un comportamiento indiferente, para frita de circonio tuvo un comportamiento indeseado de cara a la blancura. Este hecho también motivó a tratar de profundizar sobre estas mezclas y entender mejor lo ocurrido, desde el punto de vista microestructural y del mecanismo de opacificación de dicho material, lo cual se verá más adelante.

Para entender mejor el comportamiento de cara al índice de blancura, se analizó el efecto de cada componente sobre cada una de las coordenadas colorimétricas que conforman el cálculo del índice de blancura (coordenada  $L^*$  y  $b^*$ ).

#### **4.2.2 Análisis de la coordenada colorimétrica $b^*$**

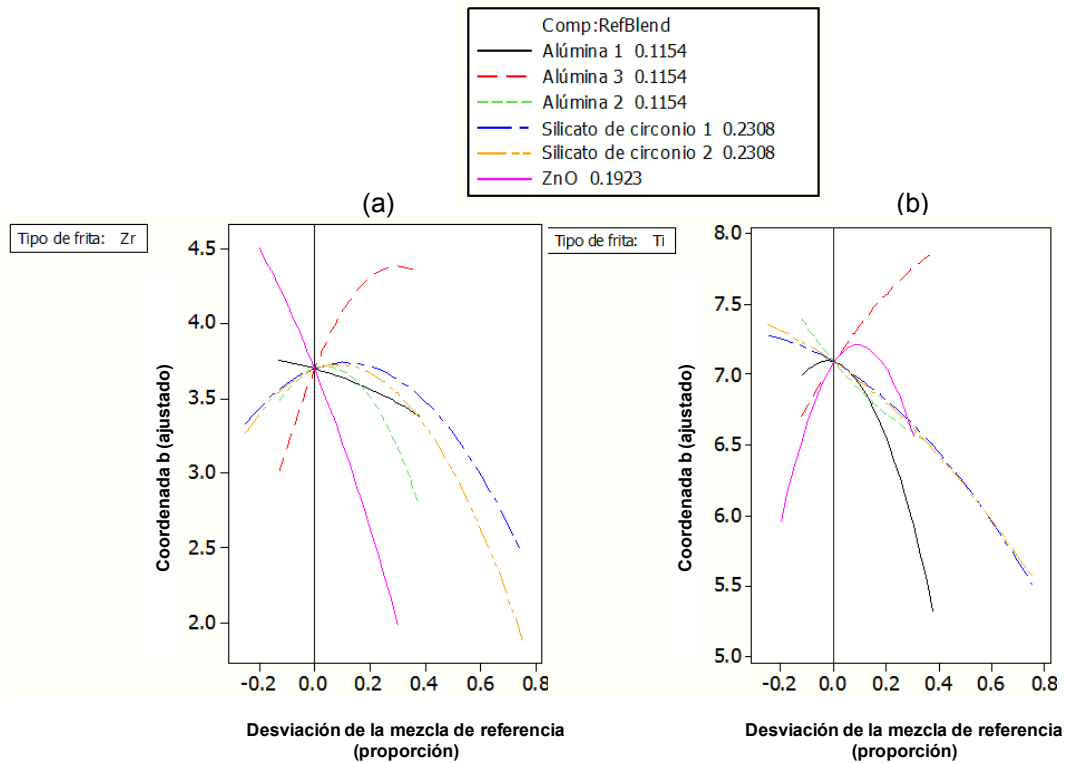
El análisis de la coordenada  $b^*$  es complejo dado que este valor depende de varios aspectos. Por un lado el valor de la coordenada  $b^*$  de la pasta es de 18,64, que es un valor alto. Esto significa que si el engobe no es muy opaco, el valor de  $b^*$  del engobe puede estar influenciado por el valor  $b^*$  del soporte. Por otro lado, la formación de fases de titanio puede tornar amarillo el engobe y aumentar el valor de la coordenada  $b^*$ .

La Figura 4-21 contiene la gráfica de trazas de la variable respuesta coordenada  $b^*$  para el engobe con frita de circonio (a) y frita de titanio (b). Con frita de titanio se obtienen valores de  $b^*$  más altos (5-8) que para frita de circonio (1-4,5). En general, la presencia de silicatos de circonio en la mezcla conlleva a valores más bajos de la coordenada  $b^*$ , es decir a engobes que no poseen una tonalidad amarillenta si no más neutral entre el azul y el amarillo. Esto se puede deber a que el silicato de circonio se conserva como infundido en el engobe y sus características de índice de refracción y tamaño de grano son suficientes para que dicho material sea muy opacificante. Con las alúminas 1 y 2 ocurre algo similar, lo que sugiere que a mayor contenido de alúmina la coordenada  $b^*$  del engobe disminuye. Esto puede estar asociado a que por su grado de reactividad, las alúminas 1 y 2 forman fases que hacen el engobe más opaco y le proporcionan blancura, o a que la alúmina no reacciona y se queda como partículas inmiscibles suspendidas en

la fase vítrea y esto aumenta la opacidad. Con la alúmina 3 no ocurre lo mismo, ya que cuando aumenta su contenido, la coordenada  $b^*$  de la mezcla se incrementa también. Esto puede ocurrir debido a que la alúmina 3 por su tamaño de grano tan fino tiende a disolverse pasando a la fase vítrea, disminuyendo la cantidad de material opacificante de la mezcla y dejando ver el color del soporte.

Para el óxido de cinc el comportamiento es diferente, ya que al aumentar su porcentaje en la mezcla se obtienen valores más altos de  $b^*$ , pero después de aproximadamente 0,1% más que la mezcla de referencia se tiene que los valores de  $b^*$  disminuyen. Esto hipotéticamente podría estar relacionado con la mayor formación de fase vítrea con óxido de cinc, por su carácter fundente. La mayor cantidad de fase vítrea hace que la luz tenga menos obstáculo y el engobe baje su opacidad. Esto se profundizará más adelante con el análisis microestructural.

**Figura 4-21:** Gráfico de trazas de la variable respuesta coordenada  $b^*$  para el engobe con frita de circonio (a) y frita de titanio (b).



Con frita de circonio, el comportamiento de todos los materiales es similar. A medida que aumenta el porcentaje de los materiales opacificantes, se obtienen menores valores de  $b^*$ , excepto para la alúmina 3, que provoca un aumento de  $b^*$  a medida que se incrementa su porcentaje en la mezcla. Es posible que dado que la alúmina 3 tiene un tamaño de grano muy fino, se disuelve parcialmente en la fase vítrea y se disminuye el tamaño de las partículas que dispersan la luz. Al disminuir las partículas que dispersan la luz, el recubrimiento pierde opacidad, dejando ver el color del soporte que tiene un alto valor de  $b^*$ . Por tanto, a menor cantidad de fase dispersa se pueden obtener más altos  $b^*$ , a causa de que se refleja el color del soporte.

Es destacable el comportamiento del óxido de cinc que ocasiona en las mezclas tonalidades azuladas, es decir, valores de  $b^*$  muy bajos. Esto incide positivamente sobre el cálculo del índice de blancura ya que en la ecuación se resta un valor menor de la coordenada  $L^*$ , lo que lleva a que con frita de circonio los valores del índice de blancura sean más altos, sin que esto signifique una mejor apariencia del engobe.

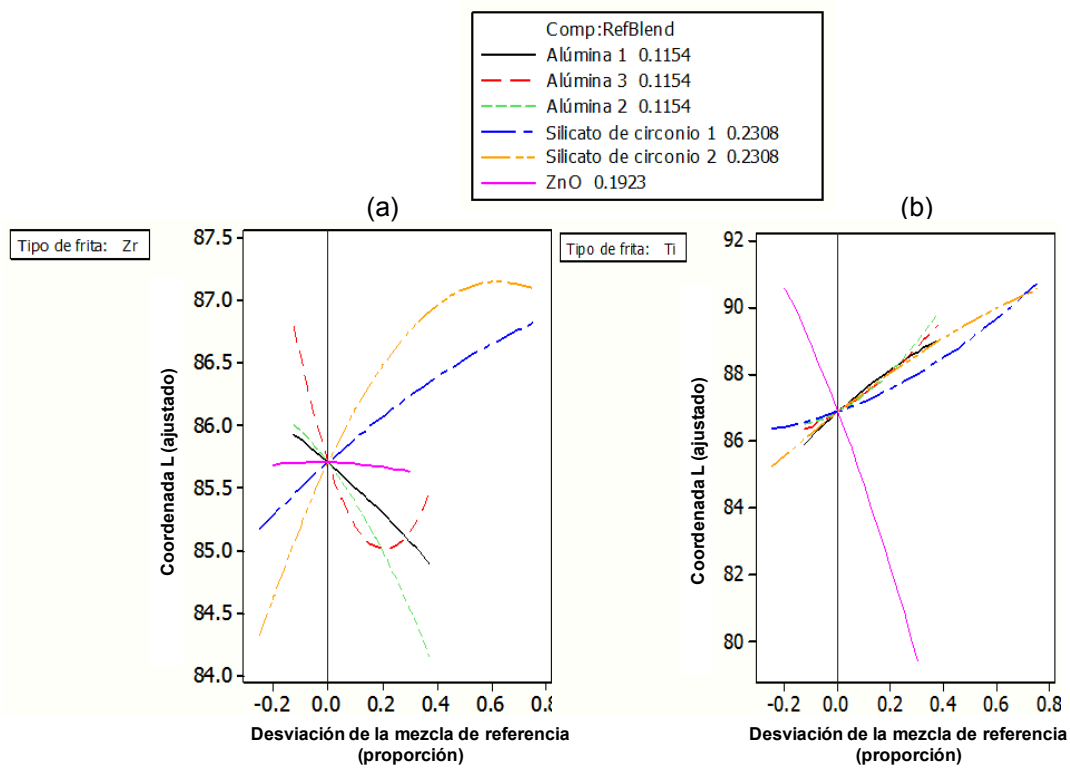
### **4.2.3 Análisis de la coordenada colorimétrica $L^*$**

La Figura 4-22 contiene la gráfica de efecto de los componentes para la coordenada  $L^*$ . Para los engobes con frita de titanio, se puede ver que los valores de la coordenada  $L^*$  son más altos (80-90) que aquellos con frita de circonio (84-87). Altos valores de  $L^*$  están asociados con capas más opacas [23], lo que se evidencia en estas muestras. Esto se debe quizás a que los engobes con frita de titanio tienen un carácter más refractario en presencia de alúmina y por esta razón la capa quedó más cruda. En engobes con frita de titanio, los altos valores de  $L^*$  también pueden estar asociados a la formación de fases que contribuyen con la opacidad.

Para los engobes con frita de titanio, aumentar el porcentaje de todos los materiales opacificantes utilizados en el presente trabajo, aumenta el valor de la coordenada  $L^*$ , a excepción del óxido de cinc. En la literatura se encuentra que fritas con ZnO llevan a la obtención de esmaltes con valores de  $L^*$  bajos y valores altos de brillo [72]. Esto coincide con lo encontrado en este estudio con óxido de cinc adicionado.

Como se observa en la Figura 4-22, en los engobes con frita de circonio, los silicatos de circonio aumentan el valor de la coordenada  $L^*$ , lo cual concuerda con el comportamiento esperado. El óxido de cinc no tiene un efecto notorio sobre la blancura de estas mezclas y la presencia de alúmina tiende a disminuir el valor de  $L^*$ , porque en condiciones de mucha fundencia como puede ser el caso con esta frita de circonio, la alúmina tiende a disolverse en la matriz vítrea, caso en el cual no contribuye a la opacidad del engobe.

**Figura 4-22:** Gráfico de trazas de la variable respuesta coordenada  $L^*$  para el engobe con frita de circonio (a) y frita de titanio (b).

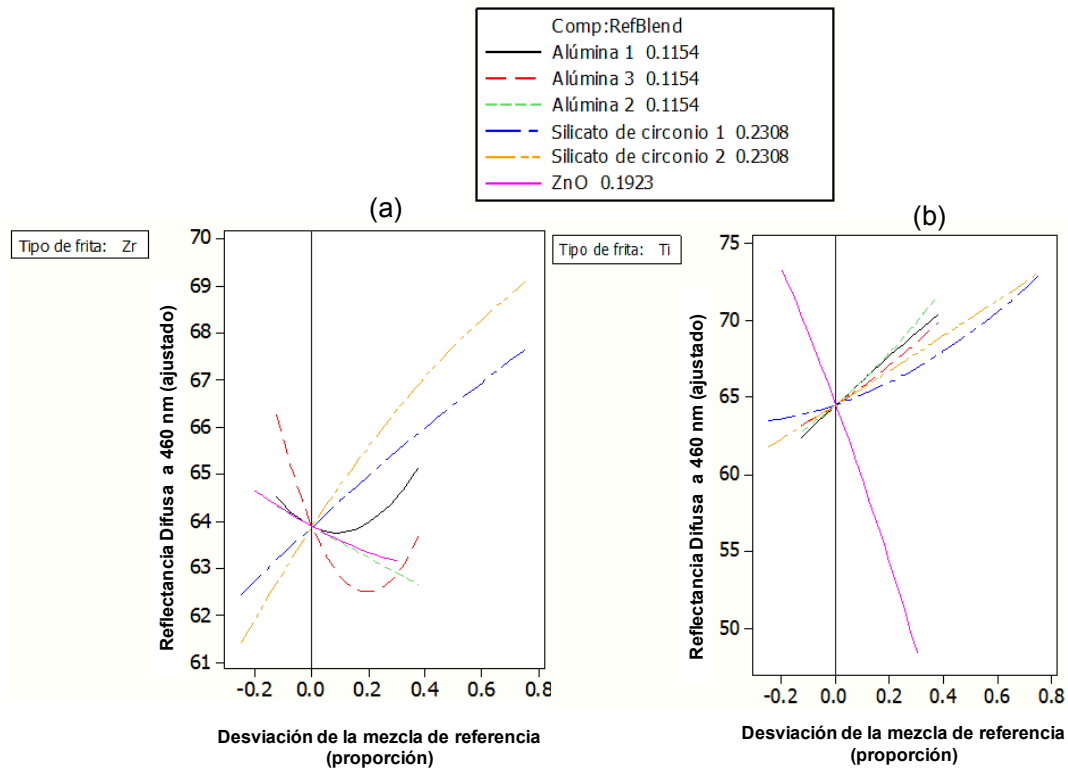


#### 4.2.4 Análisis de la reflectancia difusa

En la Figura 4-23 se muestra la gráfica de rastreo de la reflectancia medida a 460 nm para los engobes. Para los engobes que tienen frita de titanio, la presencia de todos los materiales que reemplazan el silicato de circonio, favorecen la reflectancia, a excepción del ZnO. Esto se debe a que el óxido de zinc hace los engobes más fundentes y menos porosos, por lo que la superficie del engobe queda menor rugosa ocasionando que gran parte de la luz se refleje especularmente, lo que disminuye la reflectancia difusa.

Las alúminas exhiben un comportamiento muy favorable en relación a la reflectancia cuando se tiene fritas de titanio. De nuevo, el comportamiento de los engobes que contienen silicato de circonio 2 es superior al encontrado con el silicato de circonio 1, ya que su tamaño de partícula es menor corroborando que a mayor volumen de fase dispersa es mayor la dispersión de la luz.

**Figura 4-23:** Gráfico de trazas de la variable respuesta reflectancia difusa para el engobe con fritas de circonio (a) y fritas de titanio (b).



De acuerdo con la Figura 4-23, para los engobes con fritas de circonio, el comportamiento frente a la reflectancia es muy diferente al mostrado en los engobes con fritas de titanio. El silicato de circonio 2 igualmente presenta mejor comportamiento que el silicato de circonio 1 en cuanto a la reflectancia. Pero las alúminas se comportan de forma contraria a la de los engobes con fritas de titanio. La alúmina 3 principalmente, reduce la reflectancia. La alúmina 2 la disminuye con menor preponderancia (menor pendiente) y la alúmina 1, casi no afecta la reflectancia al aumentar su porcentaje en la mezcla. Esto se puede deber a que con fritas de circonio, al ser más fundente, la alúmina puede disolverse, reduciendo las partículas inmersas en la fase vítrea responsables de la



opacidad. Para el caso de la alúmina 3 esta disolución puede ser más factible, por su tamaño de partícula.

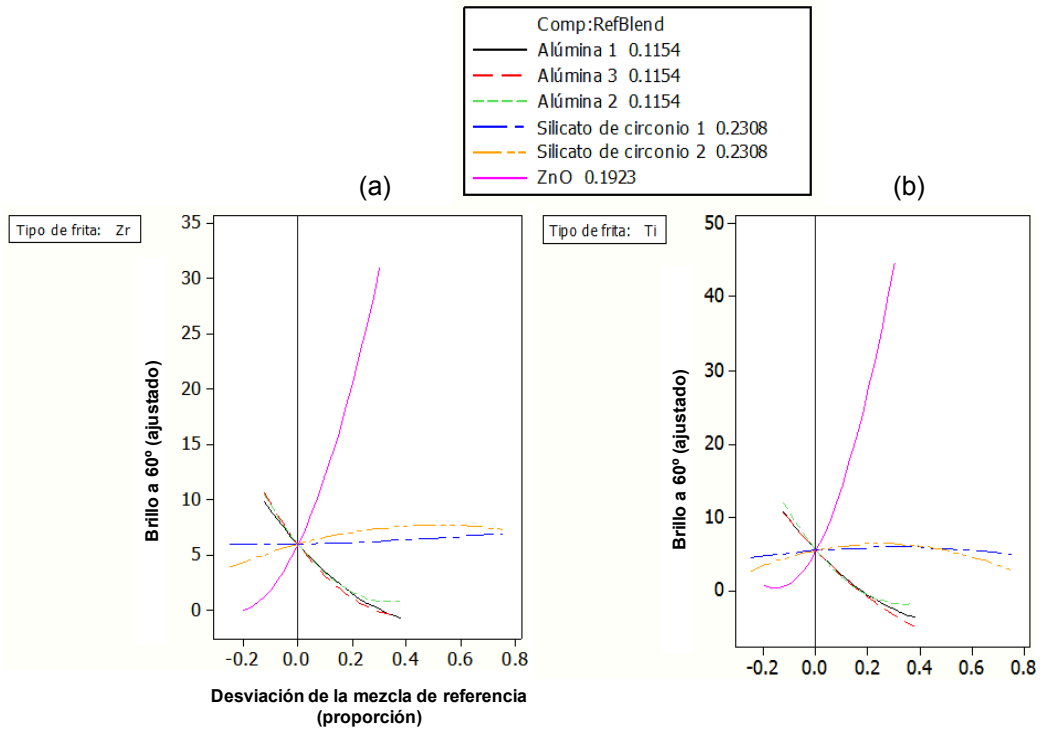
De la Figura 4-23 parece que con frita de circonio, hay un porcentaje de alúmina 3 para el cual aumenta la reflectancia. Es posible que coincida con un valor tan alto, al cual se incrementa la viscosidad y temperatura de fusión de la fase vítrea, lo cual implica que se dificulte que la alúmina se disuelva más y permanezca como fase dispersa [72].

#### **4.2.5 Análisis del brillo a 60°**

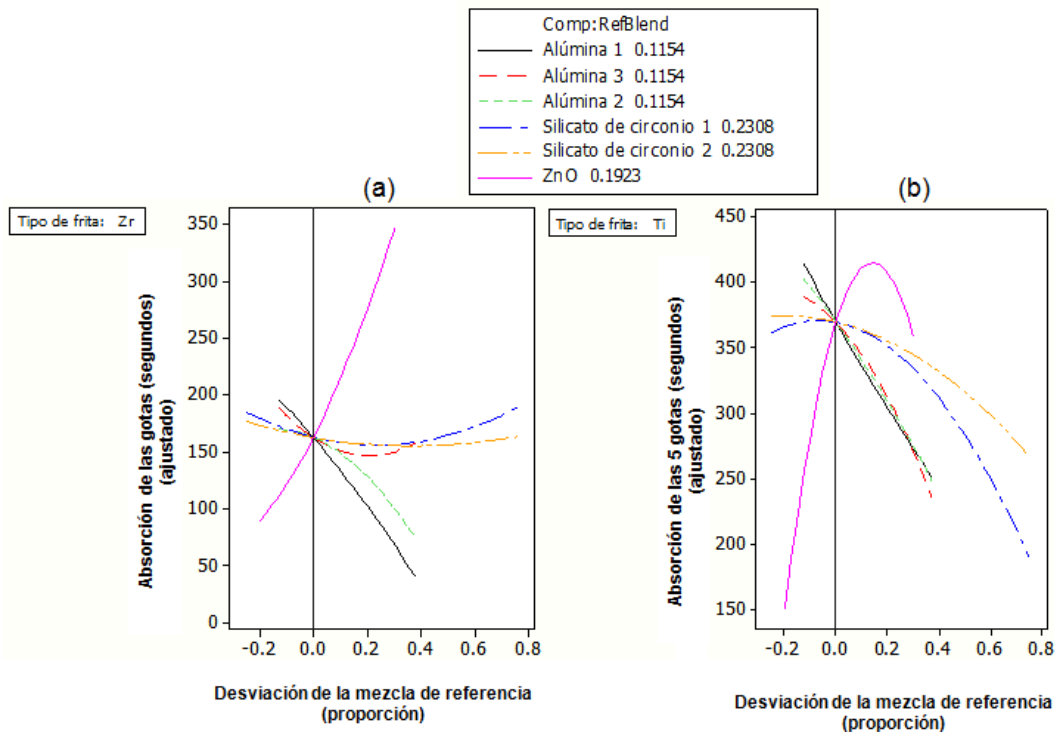
La Figura 4-24 contiene la gráfica de efecto de los componentes para la variable brillo, de los engobes con frita de titanio (A) y circonio (B). El análisis de dicha gráfica, pone de manifiesto que para ambos tipos de frita, el ZnO actúa como un fundente y hace que el brillo de los engobes se incremente. Por el contrario, las alúminas aumentan la refractariedad y por consiguiente el brillo disminuye cuando se incrementa el porcentaje de éstas dentro de la composición. Las alúminas además parecen ser reactivas y podrían contribuir a la formación de fases con características favorables a la opacidad, que aumentan la rugosidad de la superficie y minimizan la reflexión especular de la luz incidente, generando un aspecto estético menos brillante

Como se ve en la Figura 4-24, los silicatos de circonio no tienen un efecto muy significativo sobre el brillo, probablemente porque permanecen infundidos en la masa del material, y representan un material casi inerte a los intervalos de porcentaje usados. Este comportamiento había sido comentado en estudios anteriores [13]. Este hecho habla de la estabilidad que ofrece el material ante posibles cambios en la composición.

**Figura 4-24:** Gráfico de trazas de la variable respuesta brillo para el engobe con frita de circonio (a) y frita de titanio (b).



**Figura 4-25:** Gráfico de trazas de la variable respuesta permeabilidad para el engobe con frita de circonio (a) y frita de titanio (b).



### 4.2.6 Análisis de la permeabilidad

En la Figura 4-25 se muestra la gráfica del efecto de los componentes sobre la permeabilidad para ambas fritas. A medida que aumenta el valor del eje Y (tiempo de absorción de las cinco gotas de agua) el engobe es más impermeable lo cual quiere decir que tarda más tiempo en absorberse la cantidad de agua adicionada sobre la capa.

El componente con más influencia sobre la permeabilidad del engobe es el óxido de cinc cuya tendencia muestra que a medida que aumenta su porcentaje en la mezcla, el engobe se vuelve más impermeable. El óxido de cinc, por su carácter fundente, contribuye a una mayor formación de fase vítrea, sella la porosidad del engobe e impide el paso del agua.

Para el caso de frita de titanio, tanto las alúminas como los silicatos de circonio vuelven el engobe más permeable. Lo anterior, debido a que estos materiales difícilmente forman fase vítrea y por el contrario, se quedan inmiscibles en la matriz. Este efecto es más contundente para el caso de las alúminas que por su grado de refractariedad pueden hacer que el engobe quede más poroso, debido a que al ser refractarias aumentan la viscosidad de la fase vítrea y su temperatura de formación y esto dificulta la eliminación de burbujas y gases ocluidos y el engobe queda más poroso y por lo tanto susceptible al paso del agua. Estas mismas tendencias fueron observadas para el brillo de los engobes con frita de circonio.

Con frita de circonio el comportamiento de las alúminas es diferente, ya que la alúmina 1 y 2 hacen el engobe menos impermeable que la alúmina 3. Esto es debido a que por la finura del grano de la alúmina 3, esta puede disolverse en la fase vítrea más fácilmente que las otras dos alúminas. Al incorporarse en la fase vítrea no alteran la porosidad del engobe comparado con el caso en el que quedan suspendidas las fases formadas a partir de la reacción de la alúmina con la fase vítrea, o bien la alúmina que queda libre sin reaccionar. Sin embargo, por aumentar la viscosidad y temperatura de formación de la fase vítrea, no contribuyen como el óxido de cinc a impermeabilizar el engobe.

Con frita de circonio el efecto del silicato de circonio no es tan notorio, ya que se compensa con la fundencia de la frita manteniendo la permeabilidad del engobe. Esta misma tendencia fue observada para todos los materiales en el caso del brillo, excepto para el caso de la alúmina 3, que con frita de circonio se comportó de una manera indiferente con respecto al porcentaje, probablemente porque dado su tamaño de partícula fino, un alto porcentaje de ella se disuelve y no afecta mucho la permeabilidad. Con frita de circonio se pueden observar menores valores en el eje de permeabilidad, lo que indica que pueden ser engobes menos impermeables, a pesar de que la frita de circonio tiene mayor contenido de álcalis.

#### **4.2.7 Superposición de variables respuesta**

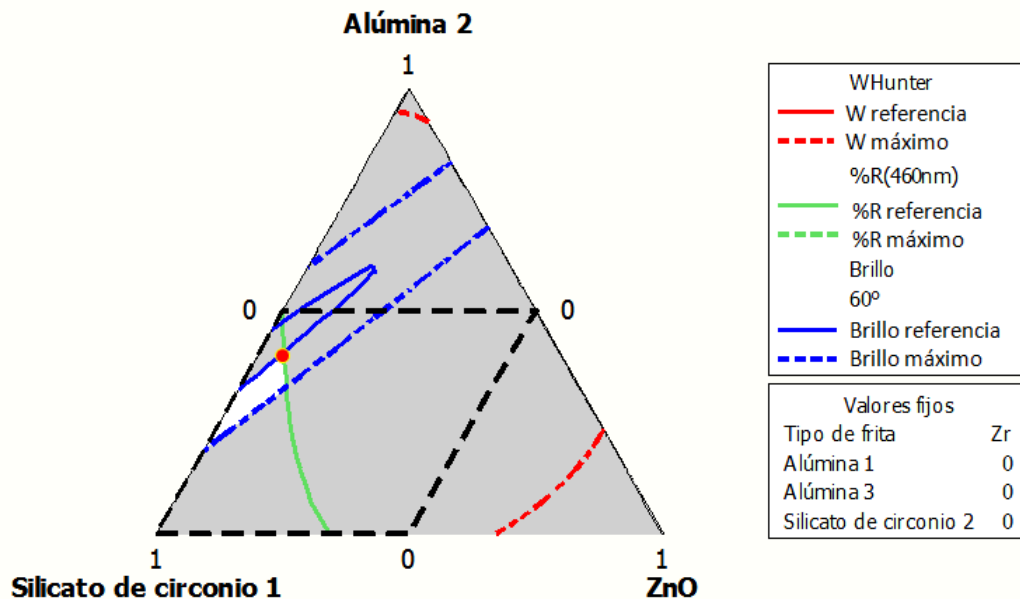
Ya que las variables respuesta escogidas tienen relación entre sí, principalmente la fundencia (medida como brillo y permeabilidad) y los valores de blancura y opacidad, es necesario un análisis donde se puedan ver las mezclas con la superposición de las variables medidas con el objetivo de visualizar su interacción y así poder sacar conclusiones. Este análisis sirve para ver las composiciones de los engobes para las cuales se cumple con los requisitos estéticos y de funcionalidad. Para esto se construyeron las gráficas de contorno en las que se superponen los valores registrados de todas las variables respuesta medidas, para los engobes con cada tipo de frita.

Se consideraron los valores máximos y mínimos para cada una de las variables superpuestas en la gráfica, de acuerdo a los valores del engobe de referencia. Estos valores corresponden a la línea punteada y continua, respectivamente y cada respuesta está graficada con un color diferente como se nota en el recuadro de la derecha de la Figura 4-26. Para el caso del índice de blancura se tomó como mínimo el valor medido para el engobe de referencia, con el fin de garantizar que la mezcla tuviera igual o mayor índice de blancura que el engobe patrón. Para el caso del brillo, el valor mínimo corresponde al valor medido para el engobe patrón y el valor máximo se escogió considerando que no puede ser un valor muy alto, porque brillos superiores a 3,5 corresponden con apariencias no deseables y altos brillos, se relacionan con altas fundencias lo cual puede resultar en exagerada reactividad del engobe con la pasta o el esmalte. Además, una alta fundencia podría provocar también sellamientos muy rápidos

en el engobe e impedir la completa desgasificación de la pasta, provocando oclusión de gases en la capa del mismo.

Dado que la alúmina 1 y 2 tienen características muy similares, los resultados para este análisis son análogos para uno u otro sistema. Se determinó realizar el análisis únicamente para la alúmina 2, porque es la de menor valor comercial. La Figura 4-26 muestra la gráfica de contorno para el sistema de componentes alúmina 2, ZnO y silicato de circonio 1, con frita de circonio. En los recuadros de la derecha se muestran los límites seleccionados para cada variable respuesta y para cada sistema los componentes que se dejaron en un valor fijo. En cada extremo del triángulo de la Figura 4-26, se indican los componentes que forman cada mezcla de la zona comprendida por el área del triángulo. El área blanca corresponde a las formulaciones con las proporciones de los tres componentes analizados que cumplen con los requerimientos establecidos.

**Figura 4-26:** Gráfico de contorno para el sistema alúmina 2, ZnO y silicato de circonio 1, con frita de circonio.

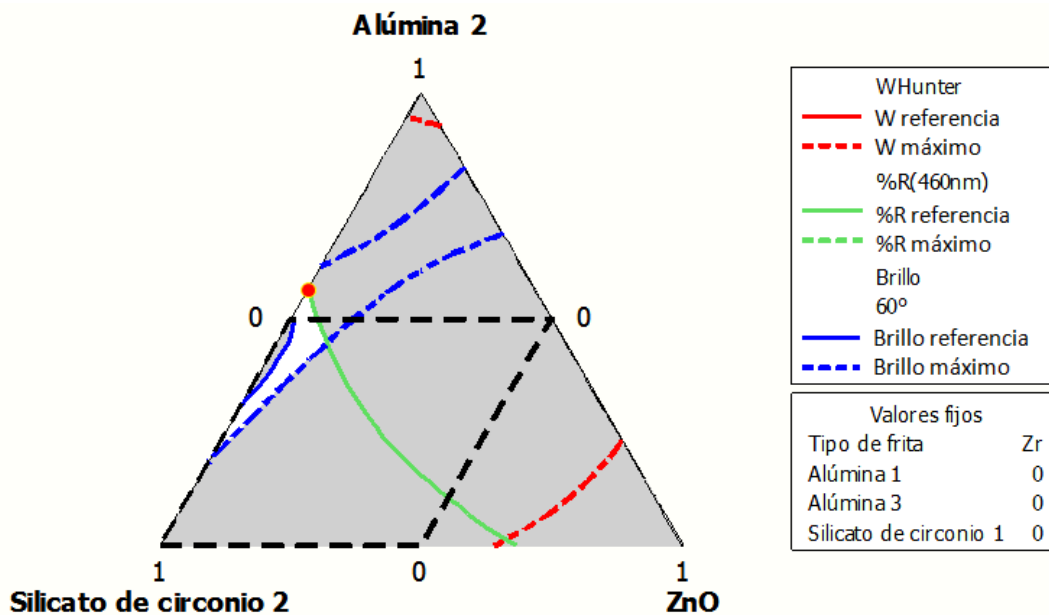


Como se señala en la Figura 4-26, la mezcla de alúmina 2, ZnO y silicato de circonio 1 correspondiente al punto rojo, es la mezcla con menor cantidad de silicato de circonio, que cumple con requerimientos establecidos de las variables respuesta. De acuerdo con el análisis estadístico que aportan las gráficas de contorno, una mezcla de alúmina y ZnO

podría resultar favorable para obtener un engobe de buena calidad en cuanto a opacidad. El poder fundente del ZnO favorece la reactividad de la alúmina para formar fases de índices de refracción y tamaños de grano favorables para el proceso de la opacidad en los engobes.

La Figura 4-27 muestra la gráfica de contorno para el sistema de componentes alúmina 2, ZnO y silicato de circonio 2, con frita de circonio. Para el sistema con silicato de circonio 2, se puede ver en la figura, que la zona blanca, en la cual se encuentran las formulaciones que cumplen con los requisitos establecidos, se desplaza hacia composiciones en las cuales el porcentaje de silicato de circonio es menor, puesto que el silicato de circonio 2 tiene prestaciones ligeramente superiores al silicato de circonio 1.

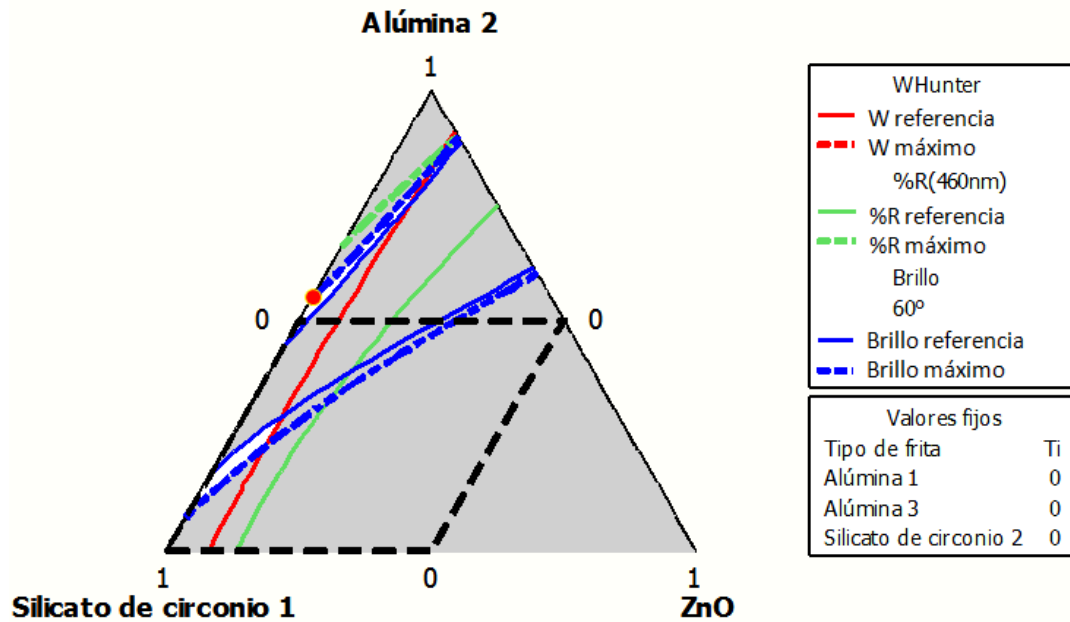
**Figura 4-27:** Gráfico de contorno para el sistema alúmina 2, ZnO y silicato de circonio 2, con frita de circonio.



La Figura 4-28 presenta el diagrama de contorno para los engobes que contienen alúmina 2, ZnO y silicato de circonio 1, con frita de titanio. Para este sistema aparecen dos áreas blancas, que indican que las mezclas dentro de estas áreas cumplen con las condiciones establecidas para los engobes. Una de las zonas está dentro del área experimental y la otra alcanza algunos valores por fuera de la misma. En la Figura 4-28 se señala una mezcla que cumple los requisitos establecidos para los engobes y se

considera adecuada ya que con ellas se consigue con alúmina 2 buenos resultados, sin necesidad de incorporar óxido de cinc en la formulación, con el fin de evitar efectos adversos por esta interacción, que más adelante se estudiará con más profundidad.

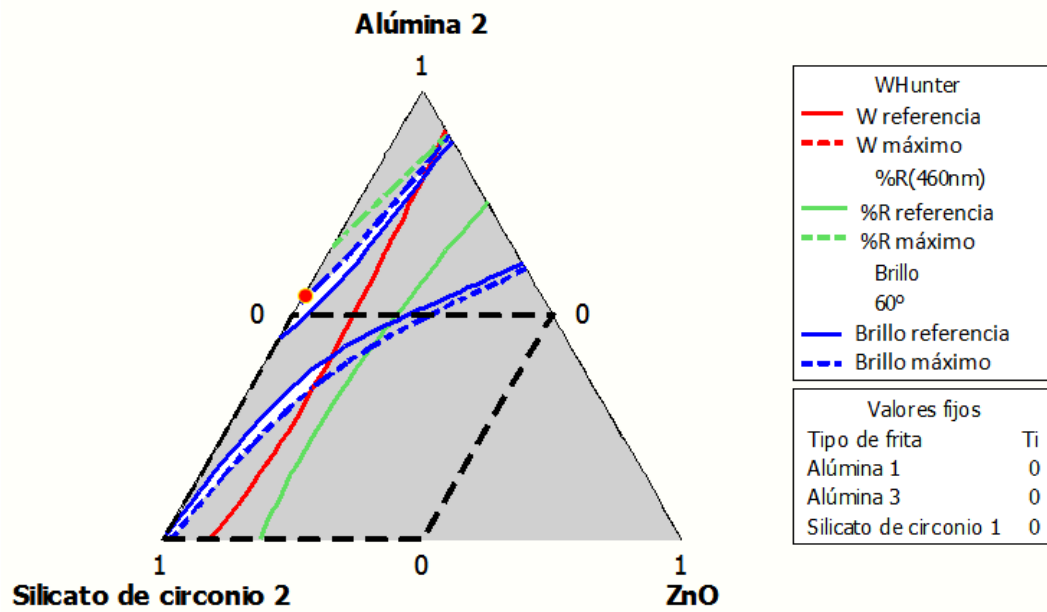
**Figura 4-28:** Gráfico de contorno para el sistema alúmina 2, ZnO y silicato de circonio 1, con frita de titanio.



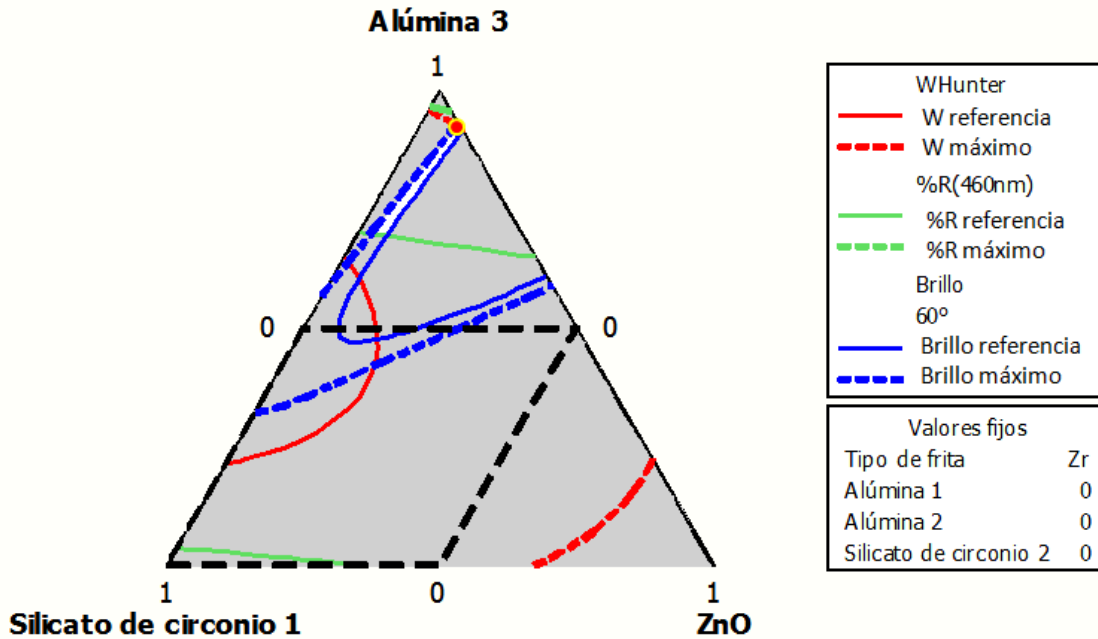
La Figura 4-29 contiene la gráfica de contorno para el sistema alúmina 2, ZnO y silicato de circonio 2, con frita de titanio. Este sistema exhibe un comportamiento muy similar al observado con el silicato de circonio 1. Las ventajas del uso de un material más costoso no se ven bien reflejadas en los resultados del comportamiento. Al no percibir una ventaja notable, el silicato de circonio 1 puede constituir la opción más viable.

La Figura 4-30 contiene el gráfico de contorno para las mezclas que contienen alúmina 3, ZnO y silicato de circonio 1 con la frita de circonio. En esta gráfica se puede observar que mezclas de alúmina 3 con óxido de cinc en proporciones mayoritariamente alúmina, podrían sustituir totalmente el silicato de circonio 1, cumpliendo con valores de reflectancia a 460 nm, brillo a 60°, índice de blancura y fundencia adecuados. Estos dos materiales podrían ser responsables de la formación de fases con características apropiadas para servir como opacificantes, de tal forma que sustituyan el silicato de circonio.

**Figura 4-29:** Gráfico de contorno para el sistema alúmina 2, ZnO y silicato de circonio 2, con frita de titanio.



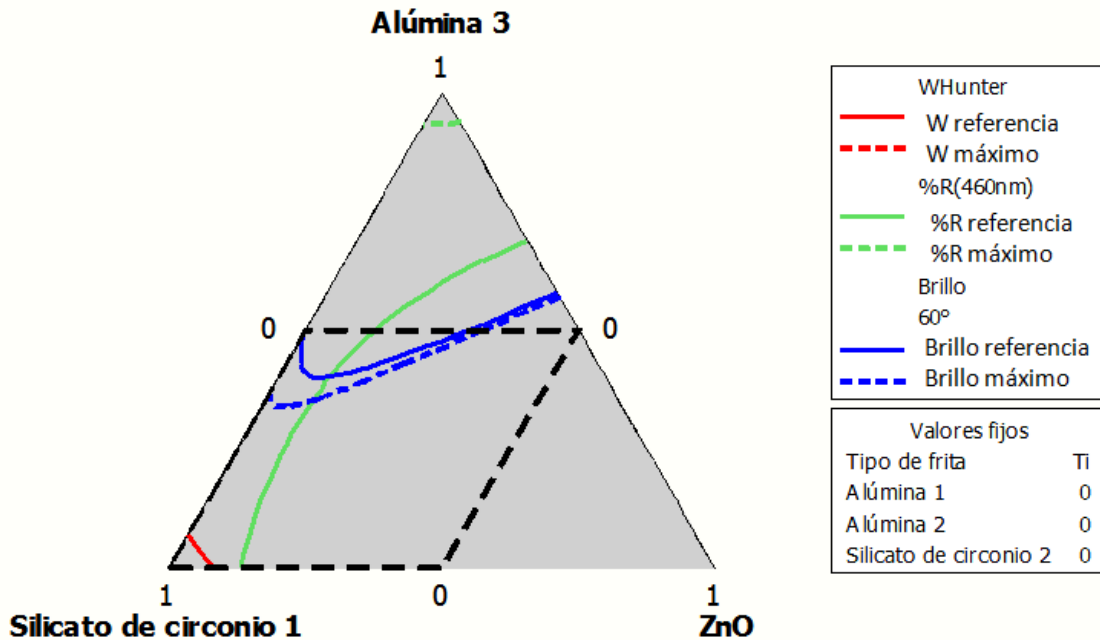
**Figura 4-30:** Gráfico de contorno para el sistema alúmina 3, ZnO y silicato de circonio 1, con frita de circonio.





La Figura 4-31 muestra el gráfico de contorno para el sistema que contiene alúmina 3, ZnO y silicato de circonio 1 con frita de titanio. Para el sistema con frita de titanio no se encontró área de coincidencia de las variables en valores adecuados.

**Figura 4-31:** Gráfico de contorno para el sistema alúmina 3, ZnO y silicato de circonio 1, con frita de titanio.



### 4.3 Efecto del tamaño de partícula y cristalinidad de la alúmina

Como se anotó en el capítulo de materiales y métodos, con el fin de analizar el efecto que el tamaño de partícula y la cristalinidad efectúan sobre la calidad del engobe formulado, se seleccionaron 3 tipos de alúmina diferentes entre sí. La Tabla 4-12 resume las propiedades de dichas alúminas que ya fueron especificadas en el apartado de la caracterización de las materias primas.

El análisis comparativo de las variables respuesta reflectancia, color y brillo, realizado a las mezclas que contienen Alúmina 3 y Alúmina 4, sirve para evaluar el efecto del tamaño de partícula. Es decir, el efecto sobre las variables respuesta en estas mezclas, puede

asociarse exclusivamente a las variaciones del tamaño de partícula. Por otra parte, el análisis comparativo de las mezclas realizadas con la alúmina 2 y 4 sirven para esclarecer el papel que juega la cristalinidad sobre las variables respuesta.

**Tabla 4-12:** Características de las alúminas.

Tipo de Alúmina	Cristalinidad	Tamaño de partícula medio (d50)
Alúmina 2	Parcialmente amorfa	Grueso (88,42 $\mu\text{m}$ )
Alúmina 3	Muy bien cristalizada	Fino (1,17 $\mu\text{m}$ )
Alúmina 4	Muy bien cristalizada	Grueso (79,97 $\mu\text{m}$ )

Con el fin de minimizar la interacción de la alúmina con los demás componentes del engobe, se realizaron mezclas en porcentajes 50-50% en peso con silicato de circonio 1 ya que este material es muy estable y no reacciona durante el tratamiento térmico aplicado, ni con la alúmina ni con ningún otro componente de la mezcla, tal como lo relacionan Epler y Sánchez [13][12] y como se corroboró en este trabajo y se verá más adelante en el apartado de la caracterización microestructural. Adicionalmente, se realizaron mezclas en porcentajes 50-50% en peso con el óxido de cinc para ver la influencia del tamaño, sobre la reactividad de la alúmina y la consecuente formación de fases. Igualmente, se consideró hacerlo bajo el escenario de las dos fritas, dado que en el diseño de mezclas combinado se encontró que tanto el tipo de fritas como el componente juegan un papel fundamental sobre las variables de respuesta estudiadas.

### 4.3.1 Efecto del tamaño de partícula de la alúmina

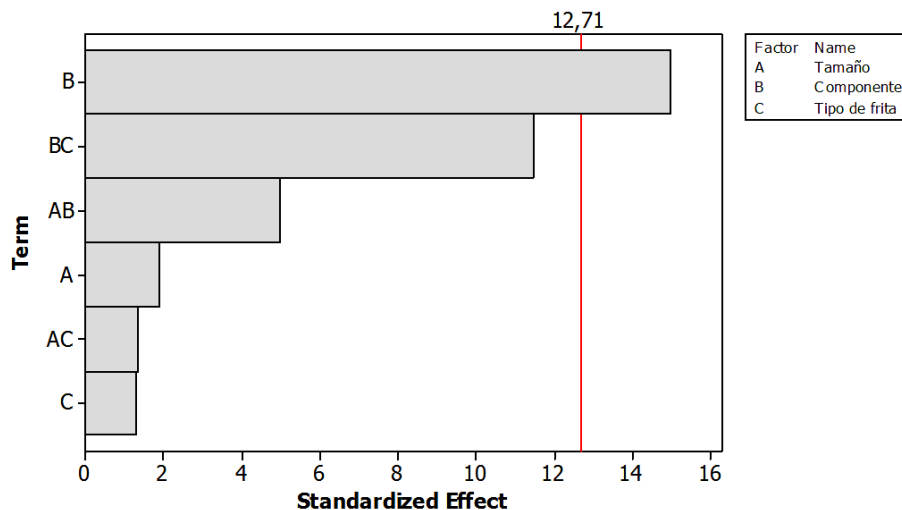
- Análisis de los resultados de la reflectancia

Se realizó el análisis estadístico de los resultados medidos para las mezclas de silicato de circonio 1 y óxido de cinc con las alúminas 3 y 4, para las dos fritas. De esto resultó que el efecto del tipo de fritas y del tamaño de partícula sobre la reflectancia medida a 460nm, no es significativo y que es más predominante el efecto del tipo de componente seleccionado.

Esto puede inferirse del análisis de varianza (ANOVA) del diseño factorial que se muestra en el Anexo C ya que el único valor  $p$  inferior al grado de significancia estadístico escogido (0,05) es el correspondiente al factor componente. Se utilizaron además diagramas de Pareto de los efectos para comparar la magnitud relativa y la significancia estadística tanto de los efectos principales como de interacción. Minitab grafica los efectos colocando los valores absolutos de los efectos en orden decreciente. La línea de referencia en la gráfica indica cuáles efectos son significativos. En el gráfico de Pareto mostrado en la Figura 4-32 puede verse que el único factor relevante es el componente. El ajuste que representa la proporción de variación en los datos de respuesta explicada por los términos o factores del modelo, fue de 98,2%. Esto indica que la variación en el porcentaje de reflectancia está bien descrita por los factores seleccionados y esto es coherente con el análisis hecho en el DOE MIX combinado, de donde se encontró que tanto el silicato de circonio 1 como el ZnO son componentes que influyen significativamente sobre la opacidad del engobe.

Como se puede apreciar en la Figura 4-32, el efecto del componente es tan notorio que minimiza el efecto del tamaño de partícula. Sin embargo, es bien sabido [43][40] que el tamaño de partícula de la alúmina que en estas mezclas actúa como opacificante es de suma importancia para establecer una interacción con la luz que favorezca la opacidad del engobe.

**Figura 4-32:** Gráfico de Pareto para la reflectancia como variable respuesta (DOE tamaño).



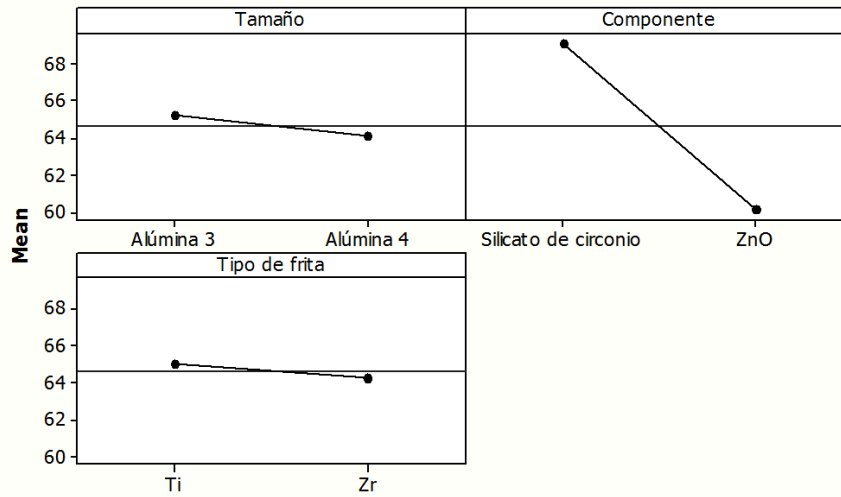
La información del diagrama de Pareto se corrobora con el gráfico de efectos principales de la Figura 4-33. Este tipo de gráficas se usa para visualizar el efecto de los factores en la respuesta y para comparar la fuerza relativa de los efectos. Minitab dibuja una gráfica de efectos principales para cada factor. En estas se muestra las medias de la variable de respuesta para cada nivel de un factor y se conectan los puntos para cada factor. Se dibuja una línea de referencia en la media general (principal). Se dice que existe un efecto principal cuando el cambio en la respuesta media a través de los niveles de un factor es significativo. Si la línea es horizontal (paralela al eje x), no está presente un efecto principal. La media de respuesta no cambia dependiendo del nivel del factor. Si la línea no es paralela al eje x, puede estar presente un efecto principal. La media de respuesta no cambia dependiendo del nivel del factor. Mientras más grande sea la pendiente de la línea (valor absoluto), más fuerte será el efecto (Minitab 16®).

De la Figura 4-33 puede verse que la pendiente correspondiente al componente es alta mientras que para el tipo de frita y tamaño de partícula, los gráficos son casi paralelos al eje x, sin presentarse cambio cuando se pasa de un nivel a otro de cada factor.

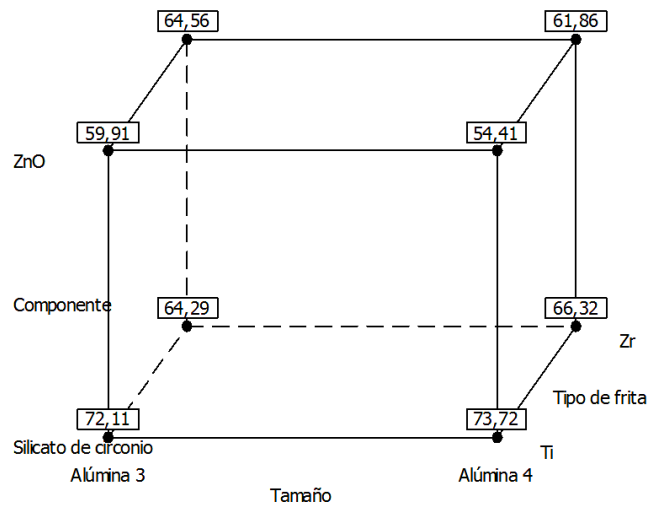
La Figura 4-34 muestra el gráfico de cubo correspondiente a la reflectancia. Estas gráficas se utilizan para mostrar la relación entre los factores y la respuesta. Cada cubo muestra los tres factores y se grafican las medias de la variable respuesta para todas las combinaciones de niveles de factores. En cada vértice del cubo se muestra el valor de la media para la combinación de factores, representados por las aristas que conforman el punto. Por ejemplo, el vértice inferior derecho, corresponde a la combinación alúmina 4 con silicato de circonio 1, con frita de titanio y registra un valor de reflectancia media de 73,72%.

Según estos valores, puede verse que la mejor combinación de los factores, es cuando se tiene frita de titanio, y mezclas de silicato de circonio 1 con la alúmina 4, que corresponde a la alúmina de un tamaño mayor. Cuando se cambia de tipo de frita o de tipo de componente, se ve que pesan más sobre el valor de reflectancia obtenido.

**Figura 4-33:** Gráfico de los efectos principales de los factores para la reflectancia como variable respuesta (DOE tamaño).



**Figura 4-34:** Gráfico de cubo para la reflectancia como variable respuesta (DOE tamaño).

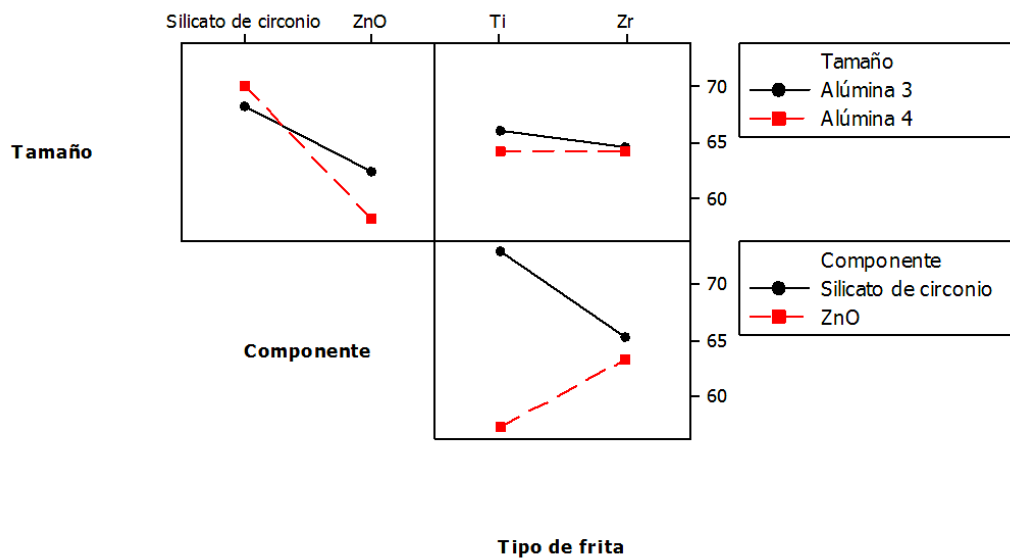


La gráfica de interacciones de la Figura 4-35 se utiliza para visualizar el efecto de interacción de dos factores en la respuesta y para comparar la fuerza relativa de los efectos. En esta aparecen las medias de la variable respuesta para cada combinación de niveles de factores. Cuando dos líneas se intersecan puede decirse que la interacción entre los dos factores graficados es significativa, como es el caso de tamaño de partícula y componente en la Figura 4-35. Aunque esta interacción no es significativa desde el

ANOVA, ya que puede tener más peso el efecto del componente, es importante considerar que dependiendo del componente usado puede influir más sobre la reflectancia el uso de una alúmina más fina o más gruesa, especialmente cuando se trata del componente óxido de cinc, porque la reactividad y las fases formadas con la alúmina se afectan por el tamaño de la misma. Además, al ser el óxido de cinc muy reactivo y tener bajo punto de fusión, baja la temperatura de la mezcla convirtiendo a la alúmina con menor tamaño (Alúmina 3) en un material más reactivo. Esto favorece la reflectancia del engobe debido probablemente a la presencia de mayor cantidad de fases producidas durante el tratamiento térmico, las cuales tienen características de tamaño de partícula e índice de refracción que favorecen la opacidad.

Contrario a lo anterior, para el caso de las mezclas con silicato de circonio, no se evidencia un cambio significativo en la reflectancia, cuando se tiene una alúmina u otra. En este caso, no parece haber una reacción entre la alúmina y los demás componentes del engobe. Esto conlleva a que las fases que pueden contribuir a la opacidad no se incrementen en la mezcla y por lo tanto el efecto sobre la variable respuesta reflectancia es insignificante.

**Figura 4-35:** Gráfico de interacciones para la reflectancia como variable respuesta (DOE tamaño).

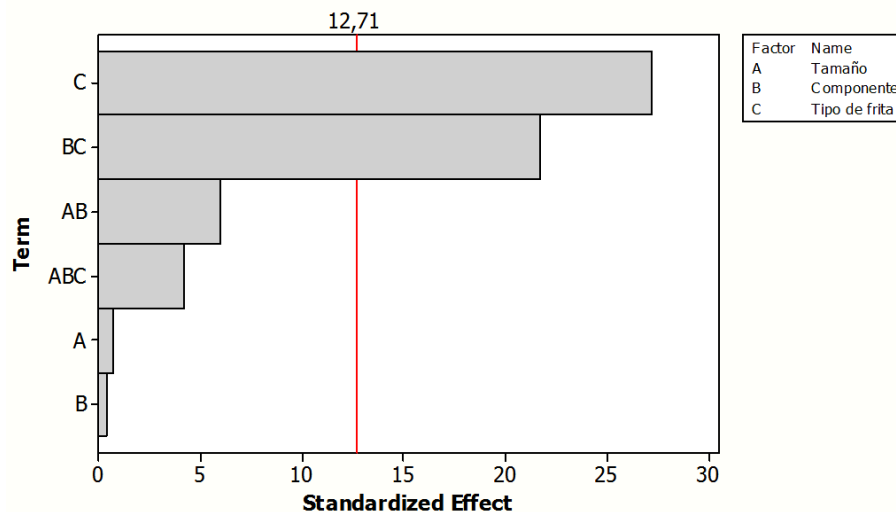


- Análisis de los resultados de índice de blancura

Del análisis de varianza (ANOVA) para el índice de blancura, mostrado en el Anexo C, puede notarse que el tipo de fritas tiene un efecto significativo sobre el índice de blancura y que la interacción entre el tipo de fritas y el componente es significativa, ya que el valor p para estos factores es menor que el nivel de significancia estadístico (es decir menor que 0,05). Esto corresponde a lo observado en el gráfico de Pareto de la Figura 4-36, en el cual el valor absoluto de los efectos del tipo de fritas y de la interacción entre el tipo de fritas y el componente están por encima de la línea de referencia, por lo que son considerados los principales efectos sobre el índice de blancura.

El ajuste que representa la proporción de variación en los datos de índice de blancura explicada por los factores seleccionados: componente, tipo de fritas y tamaño de partícula de la alúmina, fue de 99,45%. Lo que indica que la variación del índice de blancura está bien descrita por los factores seleccionados y esto es coincidente con lo que se encontró en el análisis del DOE MIX combinado, de donde se halló que el tipo de fritas determina en gran medida la blancura del engobe. Y dependiendo del tipo de fritas usado, influye mucho sobre la blancura si se usa silicato de circonio u óxido de cinc en la formulación.

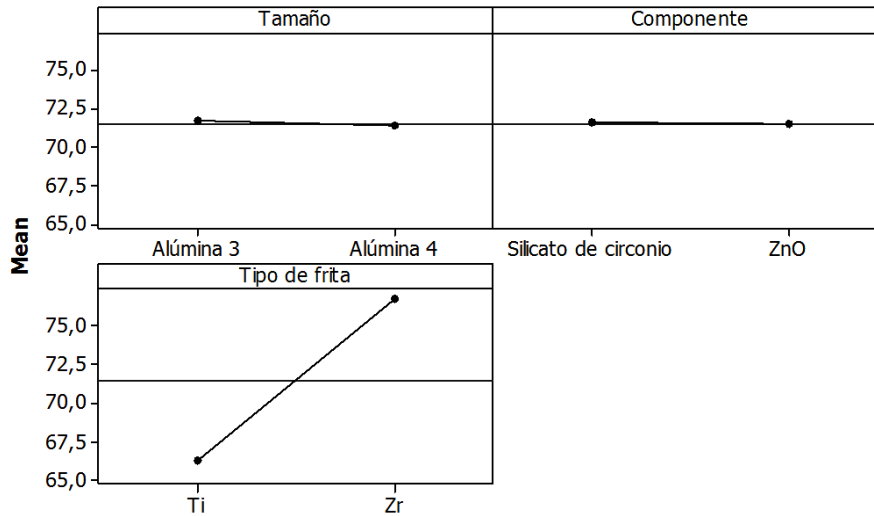
**Figura 4-36:** Gráfico de Pareto para el índice de blancura como variable respuesta (DOE tamaño).



El gráfico de efectos principales de la Figura 4-37 confirma la información del gráfico de Pareto. Puede verse que la pendiente del tipo de fritas es alta mientras que para el

componente y tamaño de partícula, los gráficos son casi paralelos al eje x, sin presentarse cambio cuando se pasa de un nivel a otro de cada factor.

**Figura 4-37:** Gráfico de los efectos principales de los factores para el índice de blancura como variable respuesta (DOE tamaño).

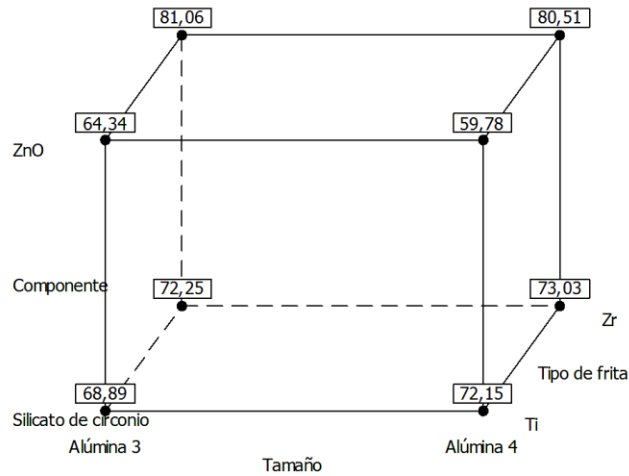


Del gráfico de cubo de la Figura 4-38 puede verse que la combinación de óxido de cinc con alúmina 3, cuando se tiene fritas de circonio es la que resulta más favorable para el índice de blancura, y es ligeramente superior que cuando se usa alúmina 4. Esto está asociado con que la alúmina 3 al tener menor tamaño, es más reactiva y favorece la formación de fases que aportan blancura.

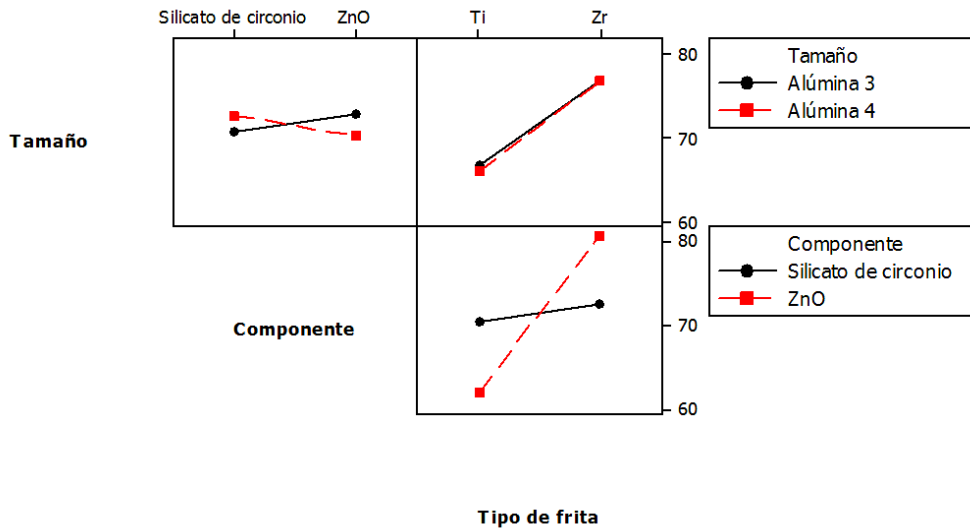
Para el caso de fritas de titanio, la formación de fases de titanio afecta el valor de la coordenada b, que está directamente asociada al valor de índice de blancura por medio de la ecuación 1.6. Para este contexto es preferible el componente: silicato de circonio 1 y la alúmina 4.



**Figura 4-38:** Gráfico de cubo para el índice de blancura como variable respuesta (DOE tamaño).



**Figura 4-39:** Gráfico de interacciones para el índice de blancura como variable respuesta (DOE tamaño).



Puede decirse que el tipo de frita es primordial sobre la blancura del engobe, y este efecto es más significativo que el tamaño de la alúmina. Sin embargo del gráfico de interacciones de la Figura 4-39, puede observarse que hay un cruce de las líneas para tamaño de partícula con componente y componente con tipo de frita. Aunque del análisis estadístico, solo la interacción de componente con tipo de frita fue significativa, de la figura puede verse que dependiendo del componente usado el comportamiento de la alúmina más fina y más gruesa es diferente. Para óxido de cinc los valores de blancura

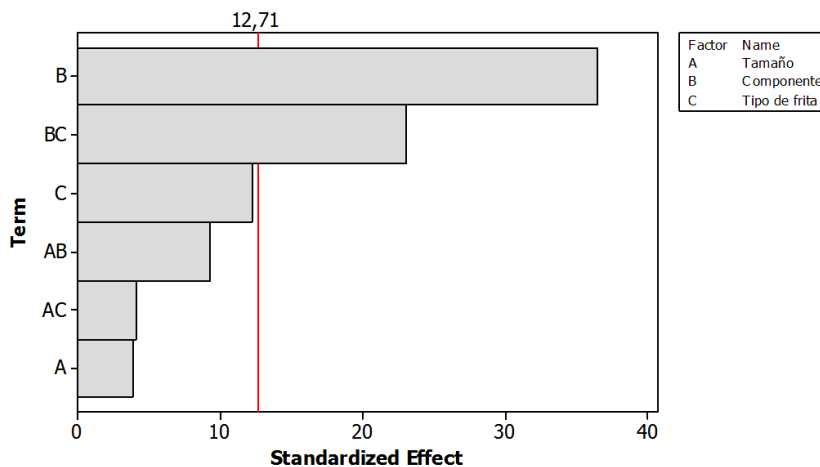
son superiores con alúmina 3, debido a que al ser más reactiva puede formar fases con cinc que aumenten la blancura del engobe. Con silicato de circonio, los valores de blancura son ligeramente superiores con alúmina 4, ya que el silicato de circonio no reacciona con la alúmina, entonces la alúmina disponible puede disolverse en la matriz vítrea, disminuyendo la blancura. La alúmina 3, por ser de un tamaño de grano más fino estaría más propensa a la disolución.

- Análisis de los resultados de la coordenada L\*

Se decidió hacer el análisis con las coordenadas L\* y b\* con las cuales se calculó el índice de blancura, para determinar el efecto de los factores sobre cada una de las coordenadas en particular.

Del análisis de varianza (ANOVA) para la coordenada L\*, del Anexo C, puede inferirse que para L\* es significativo el efecto del componente y la interacción del tipo de frita con el componente, ya que el valor p para estos factores es menor que el nivel de significancia estadístico (es decir menor que 0,05). Esto concuerda con lo observado en el gráfico de pareto de la Figura 4-40, en el cual el valor absoluto de los efectos del componente y de la interacción entre el tipo de frita y el componente están por encima de la línea de referencia, por lo que son considerados los principales efectos sobre la coordenada L\*. A diferencia del análisis para el índice de blancura, el efecto del tipo de frita individual no salió significativo.

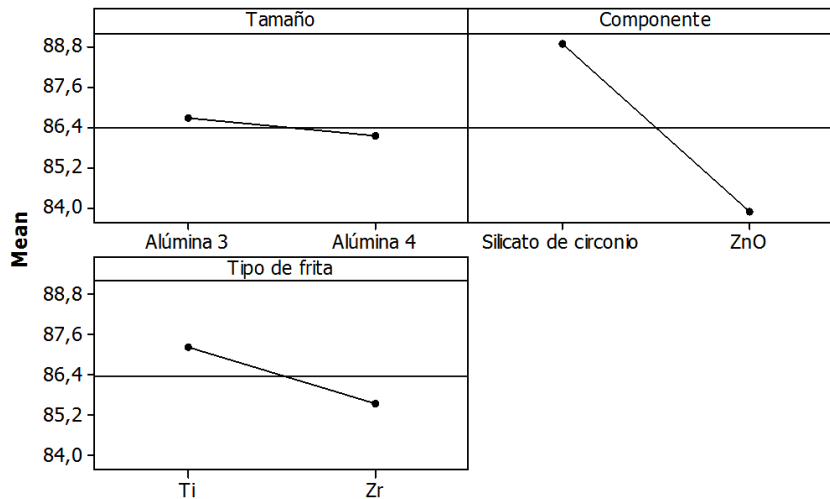
**Figura 4-40:** Gráfico de pareto para la coordenada L\* como variable respuesta (DOE tamaño).



El ajuste que representa la proporción de variación en los datos de índice de blancura explicada por los factores seleccionados: componente, tipo de fritas y tamaño de partícula de la alúmina, fue de 99,67%. Lo que indica que la variación de la coordenada L\* está bien descrita por los factores seleccionados.

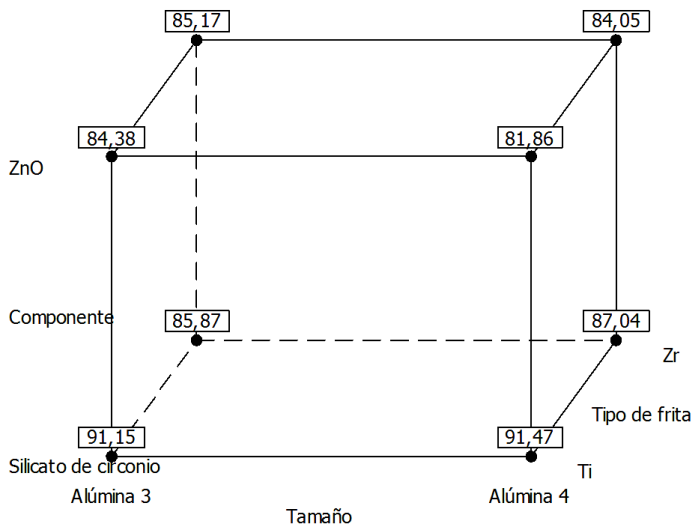
El gráfico de efectos principales de la Figura 4-41 valida la información del gráfico de Pareto. Puede verse que la pendiente del componente es alta mientras que para el tipo de fritas y tamaño de partícula, la pendiente de la línea es menor, lo que indica que no es tan relevante como el del componente para la coordenada L\* del engobe.

**Figura 4-41:** Gráfico de los efectos principales de los factores para la coordenada L\* como variable respuesta (DOE tamaño).



Del gráfico de cubo de la Figura 4-42 puede verse que la combinación de silicato de circonio con alúmina 4, cuando se tiene fritas de titanio es la que se distingue como más favorable de cara a la coordenada L\* y es casi similar a cuando se usa alúmina 3. Con óxido de cinc los valores de L\* no se ven afectados con una fritas u otra, pero con silicato de circonio 1, los valores con fritas de titanio son superiores que con óxido de cinc como componente.

**Figura 4-42:** Gráfico de cubo para la coordenada L\* como variable respuesta (DOE tamaño).



Puede decirse que aunque del análisis solo el componente y la interacción ente el tipo de fritas y el componente fueron significativos sobre la coordenada L\* del engobe, y este efecto es más alto que el tamaño de la alúmina, del gráfico de interacciones de la Figura 4-43, puede observarse que adicional al cruce entre componente y tipo de fritas, hay un cruce de las líneas para tamaño de partícula con componente. Esto indica que dependiendo de si la mezcla es con silicato de circonio o con óxido de cinc, tiene un efecto usar una alúmina más fina o unas más gruesa.

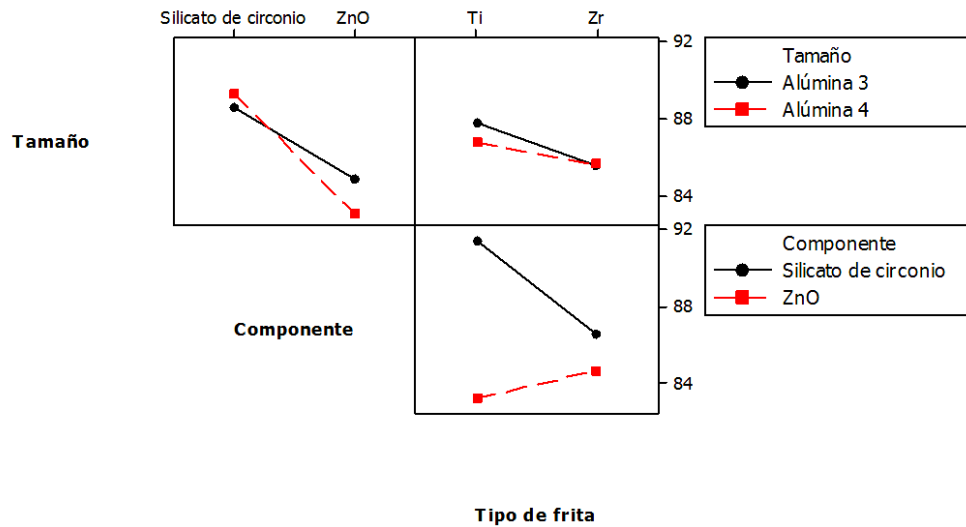
Con óxido de cinc, dado que la alúmina reacciona con el componente, el valor de blancura con alúmina 3 es superior, debido a que esta alúmina por ser más fina, es más reactiva y forma fases que aumentan la coordenada L\* y por consiguiente la blancura. Para el caso de fritas de circonio los valores con silicato de circonio resultan superiores que con óxido de cinc. Esta interacción se profundizará posteriormente.

- Análisis de los resultados de la coordenada b\*

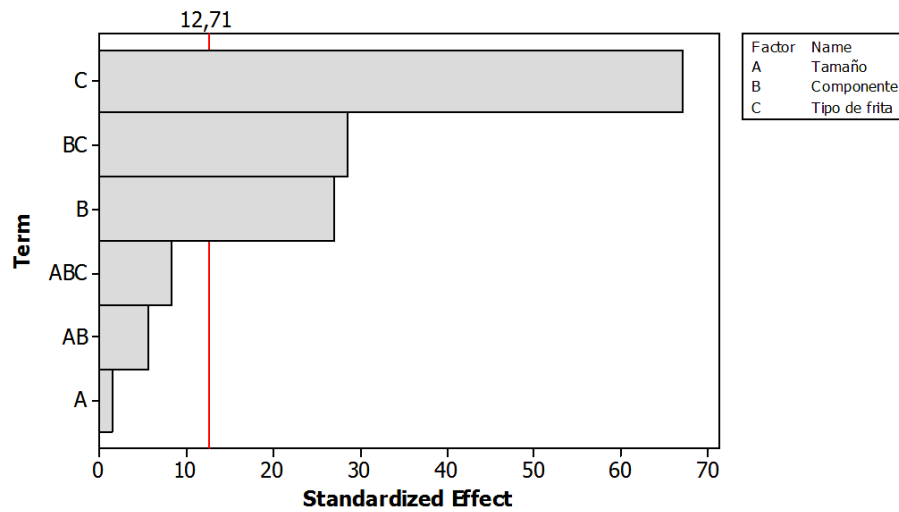
Del análisis de varianza (ANOVA) para la coordenada b\*, mostrado en el Anexo C, puede inferirse que para b\* es significativo el efecto del tipo de fritas, la interacción del componente con el tipo de fritas y el componente en ese orden descendente de influencia, ya que el valor p para estos factores es menor que el nivel de significancia estadístico (es decir menor que 0,05). En este análisis para la coordenada b\* el efecto del tipo de fritas individual también salió significativo, adicional al componente y la interacción entre

ambos factores, que también habían salido significativos para la coordenada L\*. El tipo de fritada como factor individual, salió significativo sobre el índice de blancura, debido al efecto observado del factor sobre la coordenada b\*.

**Figura 4-43:** Gráfico de interacciones para la reflectancia como variable respuesta (DOE tamaño).



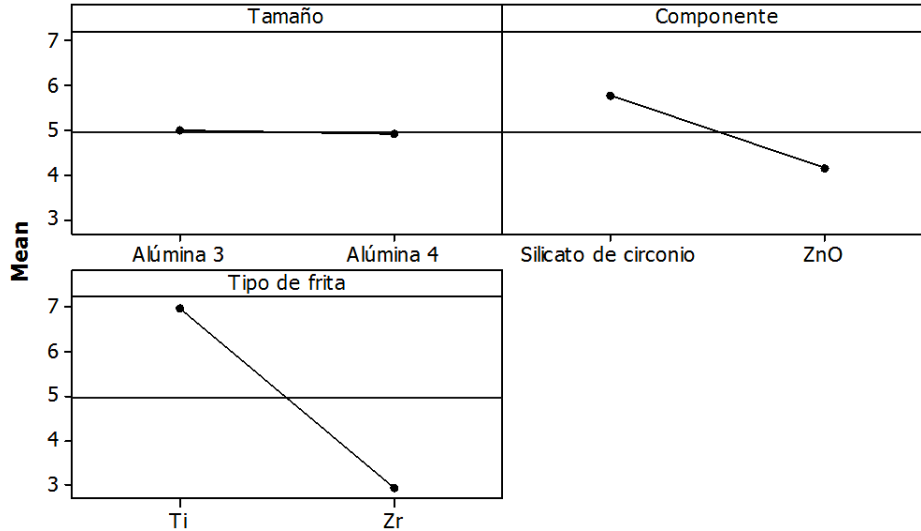
**Figura 4-44:** Gráfico de pareto para la coordenada b\* como variable respuesta (DOE tamaño).



Con un buen ajuste estadístico del modelo (99,89%), puede verse que los únicos efectos importantes sobre la coordenada  $b^*$  son el tipo de fritas, el componente y la interacción entre los dos. Esto indica que la variación de la coordenada  $b^*$  está bien descrita por los factores seleccionados. Con esto y el análisis del DOE MIX combinado, se puede decir que este aspecto del engobe está directamente relacionado con parámetros composicionales, es decir tanto por el componente y su porcentaje como por el tipo de fritas seleccionados.

El gráfico de efectos principales de la Figura 4-45 valida la información del gráfico de Pareto (Figura 4-44). Puede verse que la pendiente del tipo de fritas y del componente es alta mientras que para el tamaño de partícula, la línea es casi paralela al eje x, lo que indica que no es tan relevante como el componente y el tipo de fritas para la coordenada  $b^*$  del engobe.

**Figura 4-45:** Gráfico de los efectos principales de los factores para la coordenada  $b^*$  como variable respuesta (DOE tamaño).



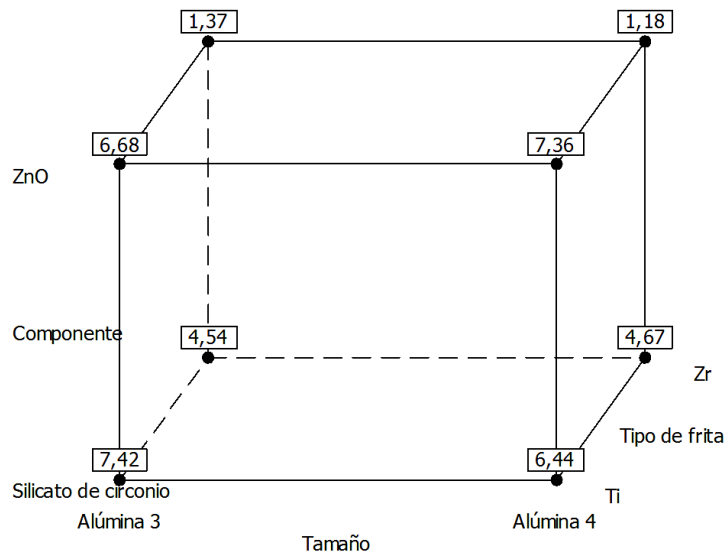
Del gráfico de cubo de la Figura 4-46 puede verse que los menores valores de  $b^*$  se presentan para la combinación de silicato de circonio con alúmina 4, cuando se tiene fritas de circonio. Con óxido de cinc y fritas de circonio los valores de  $b^*$  son los menores, debido probablemente a que con esta fritas no se forman fases que hacen que el engobe se vea amarillo y se forman fases que opacifican y cubren el soporte que tiene un valor

de coordenada  $b^*$  alto (18,64). Los más altos valores de  $b^*$  se obtienen con frita de titanio, por lo que los engobes que contienen esta frita son más amarillos que los que contienen frita de circonio. Es posible ver a partir del cubo que el ZnO presenta una interacción negativa con la frita de titanio, lo que se ve reflejado en un  $b^*$  muy alto, y lo aleja de la blancura deseada.

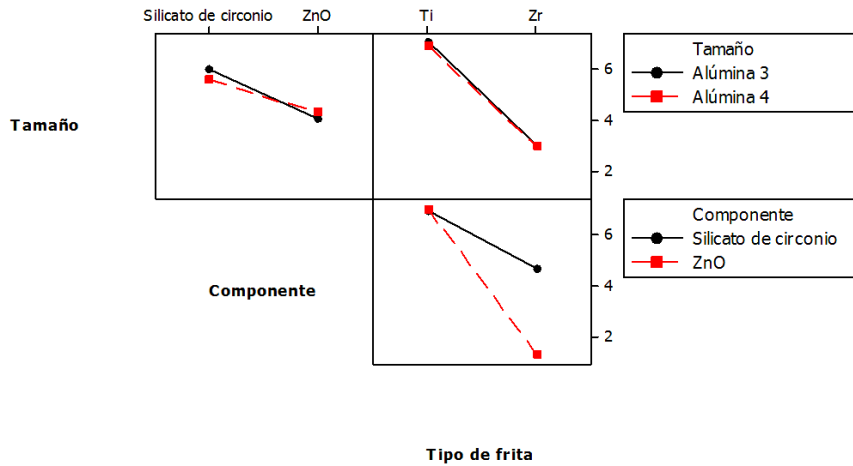
Estadísticamente el ANOVA y la gráfica de efectos principales dicen que el efecto del tamaño de la alúmina para la coordenada  $b^*$  es indiferente. De la gráfica de interacciones de la Figura 4-47 puede verse que las gráficas prácticamente se solapan, lo cual indica que efectivamente el tamaño de partícula de la alúmina no influye sobre la coordenada  $b^*$ , en presencia de un componente u otro o de una frita u otra.

Los efectos sobre  $L^*$  y  $b^*$  se ven reflejados sobre el índice de blancura, por lo que valió la pena haber profundizado en las coordenadas individuales.

**Figura 4-46:** Gráfico de cubo para la coordenada  $b^*$  como variable respuesta (DOE tamaño).



**Figura 4-47:** Gráfico de interacciones para la coordenada b\* como variable respuesta (DOE tamaño).

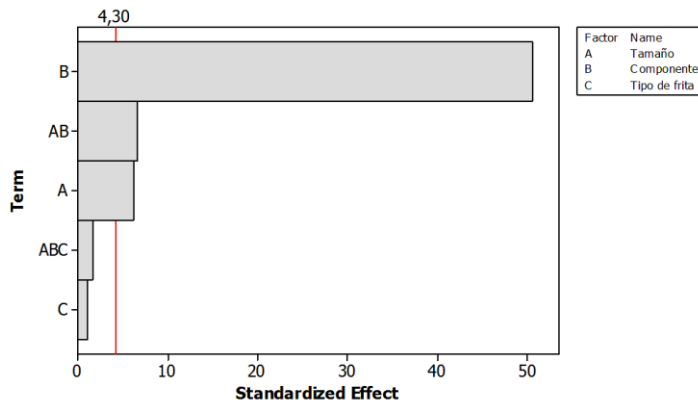


▪ **Análisis de los resultados del brillo**

Cuando se hizo el análisis de brillo con respecto a los factores escogidos en el diseño factorial, del análisis de varianza (ANOVA) mostrado en el Anexo C, puede inferirse que tanto el tamaño como el componente y la interacción entre ambos, tienen un efecto significativo sobre la variable respuesta. El valor p para estos factores es menor que el nivel de significancia estadístico (es decir menor que 0,05).

Esto se ajusta con lo observado en el gráfico de pareto de la Figura 4-48, en el cual el valor absoluto de los efectos del componente, de la interacción entre el tamaño y el componente y el tipo de frita están por encima de la línea de referencia, por lo que son considerados los principales efectos sobre el brillo.

**Figura 4-48:** Gráfico de pareto para el brillo como variable respuesta (DOE tamaño).



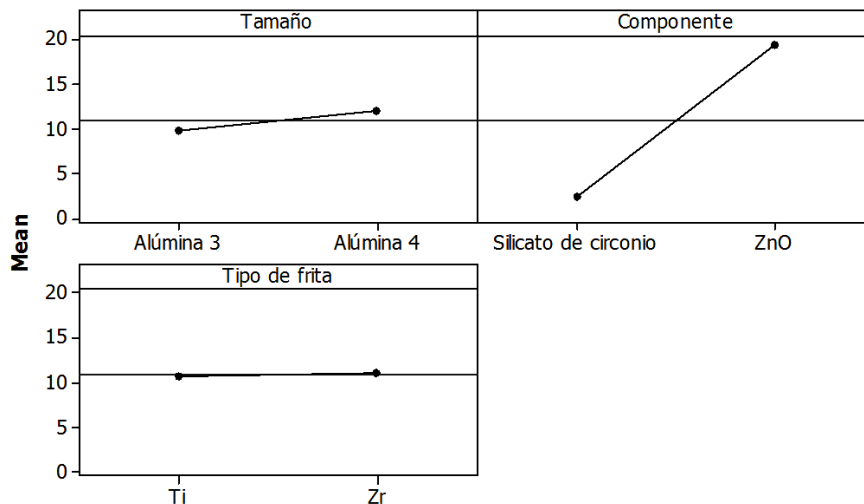


El ajuste estadístico del modelo fue alto (99,74%), lo que indica que la variación del brillo está bien descrita por la variación de los factores seleccionados. El tipo de frita no tiene efecto sobre el brillo, lo que coincide con lo analizado en el DOE MIX combinado.

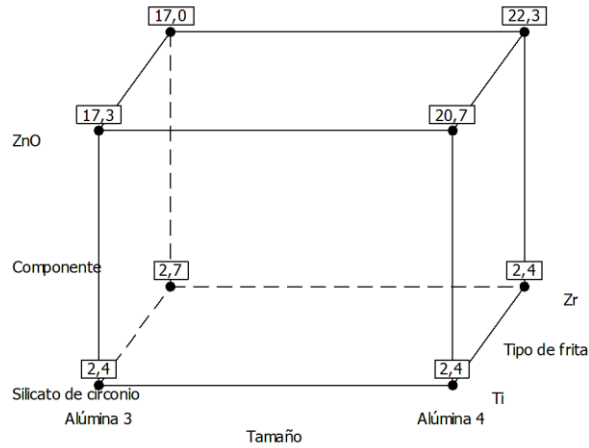
Del gráfico de efectos principales de la Figura 4-49 puede verse que el factor componente tiene una pendiente muy alta y el factor tamaño también presenta una pendiente significativa, a comparación del tipo de frita. Por lo tanto, estos dos factores representan la mayor influencia sobre el brillo del recubrimiento.

Del gráfico de cubo de la Figura 4-50 puede verse que los brillos más altos son para engobes que presentan óxido de cinc dentro de su composición. Este componente es el que más afecta el brillo, a diferencia del silicato de circonio que no afecta el valor medido, lo que concuerda con lo analizado en el DOE MIX combinado. La combinación de óxido de cinc con la alúmina más fina (alúmina 3), da como resultado el valor del brillo menor, lo que está asociado a la mayor reactividad de la alúmina que forma fases que pueden aumentar la rugosidad del engobe y disminuir la reflexión especular y por lo tanto el brillo

**Figura 4-49:** Gráfico de los efectos principales de los factores para el brillo como variable respuesta (DOE tamaño).

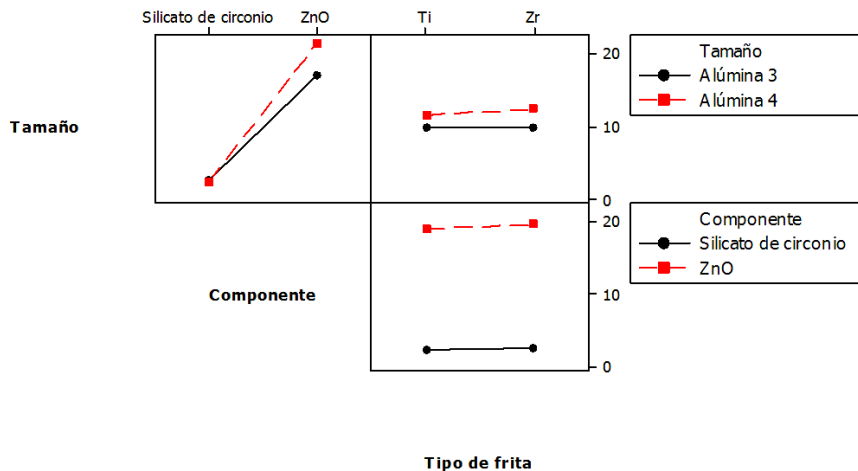


**Figura 4-50:** Gráfico de cubo para el brillo como variable respuesta (DOE tamaño).



Del gráfico de interacciones de la Figura 4-51 y del ANOVA, se ve que hay una interacción importante entre el componente y el tamaño de partícula, corroborando la importancia de la interacción entre estos dos factores. Al analizar el brillo en conjunto con la reflectancia, para ambas fritas, se tiene que para menor tamaño de partícula de la alúmina, resultan mejores reflectancias cuando el componente se fija como óxido de cinc. Para mezclas de silicato de circonio y alúmina actúa mejor la alúmina más gruesa. Esto concuerda con lo encontrado para el brillo, porque a menor tamaño de la alúmina con el ZnO se favorece la cristalización ya que aumenta la reactividad y eso hace que el brillo se vea afectado negativamente. De este gráfico también se reitera la similitud de los comportamientos de las dos fritas con respecto al brillo, encontrada en el análisis del DOE MIX combinado.

**Figura 4-51:** Gráfico de interacciones para el brillo como variable respuesta (DOE tamaño).



### 4.3.2 Efecto de la cristalinidad de la alúmina

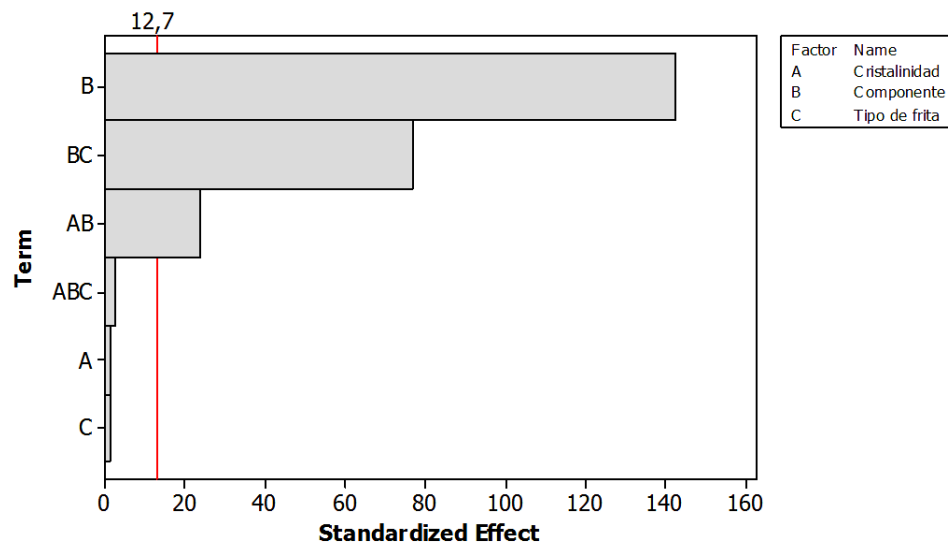
El efecto de la cristalinidad fue evaluado mediante mezclas realizadas con las alúmina 2 y 4, que corresponden a los dos niveles del DOE factorial, baja y alta cristalinidad respectivamente (Tabla 4-12). De la misma forma como se evaluó el efecto del tamaño de partícula, se usaron en mezclas 50-50% con silicato de circonio 1 y ZnO. Con el silicato de circonio, para ver el efecto de la alúmina individual y con el óxido de cinc para ver la influencia sobre la reactividad y la consecuente formación de fases. Análogamente, se consideró hacerlo bajo el escenario de las dos fritas.

- Análisis de los resultados de la reflectancia

Del análisis de varianza (ANOVA) para la reflectancia, mostrado en el Anexo C, puede verse que el efecto del componente y la interacción del mismo con la cristalinidad y con el tipo de fritas, son significativos, ya que el valor p para estos factores es menor que el nivel de significancia estadístico (es decir menor que 0,05).

En el gráfico de pareto de la Figura 4-52, puede verse que el valor absoluto del efecto del componente es mayor que el de los otros factores, pero que es significativa la interacción entre el componente y el tipo de fritas y la cristalinidad con el componente.

**Figura 4-52:** Gráfico de pareto para la reflectancia como variable respuesta (DOE cristalinidad).

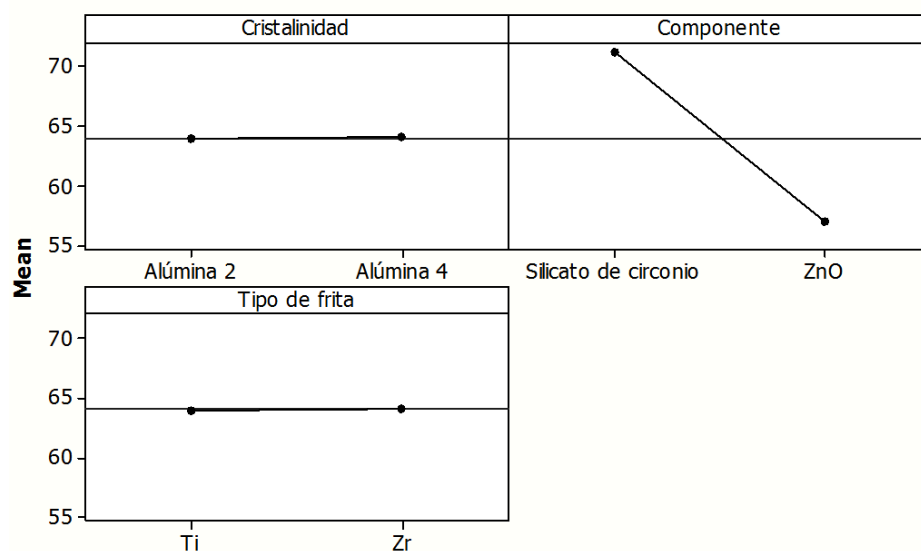


El ajuste estadístico del modelo fue alto (99,97%), lo que indica que la variación de la reflectancia está bien descrita por la variación de los factores seleccionados. Del gráfico de efectos principales de la Figura 4-53 puede verse que el factor componente tiene una pendiente muy alta y el factor cristalinidad y tipo de fritas tienen gráficas que son casi paralelas con el eje horizontal.

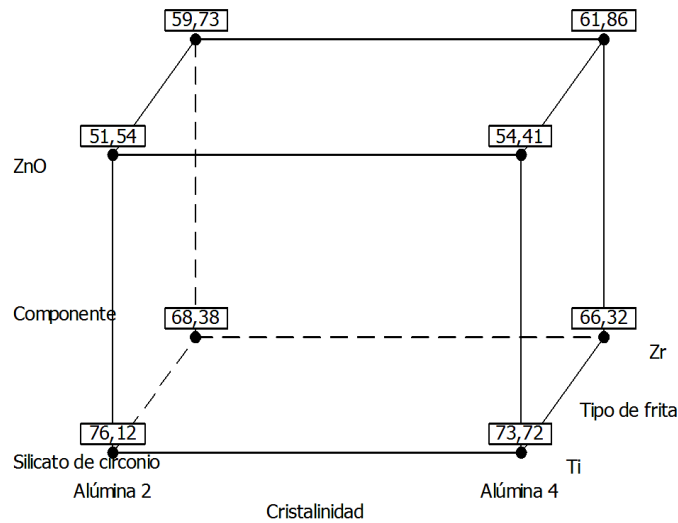
Del gráfico de cubo de la Figura 4-54 puede verse que la mejor combinación en la formulación de cara a la reflectancia es de alúmina 2 con silicato de circonio, en presencia de fritas de titanio. Puede destacarse que los mayores valores de reflectancia se tienen para mezclas donde está presente el componente silicato de circonio 1 y adicionalmente si se tiene fritas de titanio. Esto puede estar relacionado con la naturaleza de las fases que se forman, asunto que se estudiará en detalle en una parte posterior de este trabajo.

El desempeño de los engobes es superior en mezclas con ZnO si la alúmina está mejor cristalizada (alúmina 4) para ambas fritas, pero si las mezclas incorporan silicato de circonio con alúmina es mejor tener alúminas menos cristalinizadas.

**Figura 4-53:** Gráfico de los efectos principales de los factores para la reflectancia como variable respuesta (DOE cristalinidad).

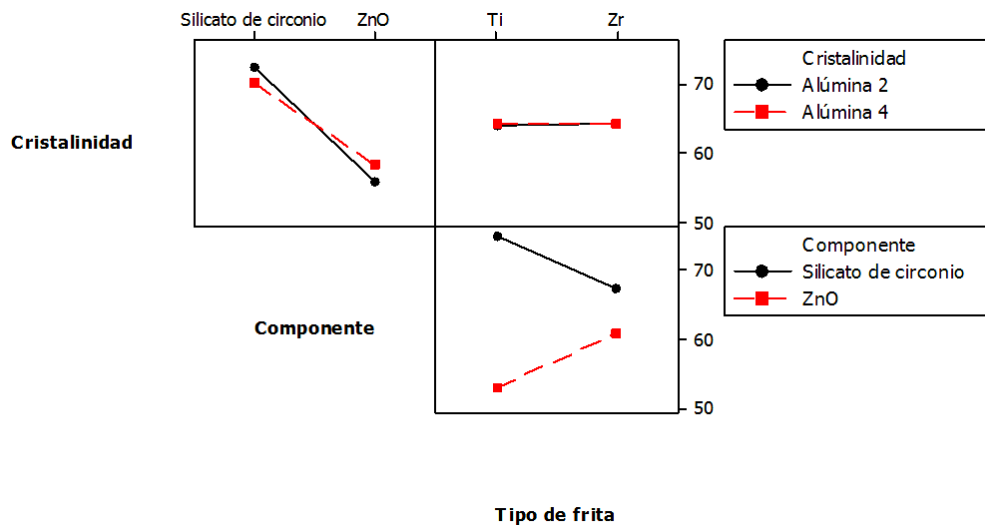


**Figura 4-54:** Gráfico de cubo para la reflectancia como variable respuesta (DOE cristalinidad).



A pesar de que el efecto individual de la cristalinidad no es tan representativo, el efecto de la cristalinidad de la alúmina es relevante cuando se tiene silicato de circonio 1 u ZnO. El componente sigue siendo lo más influyente sobre la opacidad del engobe, pero la interacción componente-cristalinidad es apreciable al igual que la del tipo de frita con el componente, como se ve en el gráfico de interacciones de la Figura 4-55, donde hay un cruce de las rectas.

**Figura 4-55:** Gráfico de interacciones para la reflectancia como variable respuesta (DOE cristalinidad).

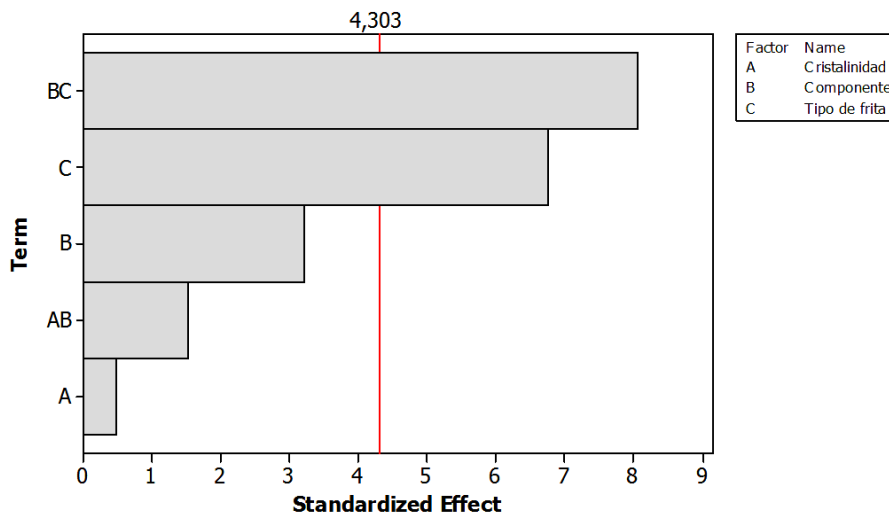


- Análisis de los resultados del índice de blancura

Del análisis de varianza (ANOVA) para el índice de blancura, mostrado en el Anexo C, se resalta el efecto del tipo de frita y su interacción con el componente, ya que el valor p para estos factores es menor que el nivel de significancia estadístico (es decir menor que 0,05). Como ya ha sido estudiado en el análisis del DOE MIX y del efecto del tamaño de partícula, el uso de uno u otro material opacificante o de una u otra frita es crucial para el color logrado en el engobe. La cristalinidad no afecta los valores de blancura.

En el gráfico de pareto de la Figura 4-56, puede verse que el valor absoluto del efecto de la interacción del componente con el tipo de frita es el mayor, seguida por el efecto del tipo de frita, ya que ésta determina el grado de opacidad, dado que varían las fases formadas a partir de una u otra frita.

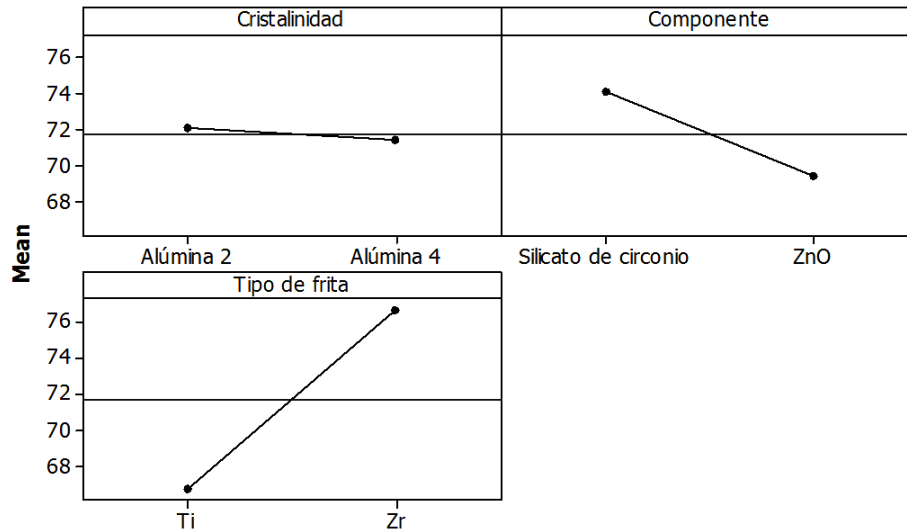
**Figura 4-56:** Gráfico de pareto para el índice de blancura como variable respuesta (DOE cristalinidad).



El ajuste estadístico del modelo fue alto (94,43%), lo que indica que la variación del índice de blancura está bien descrita por la variación de los factores seleccionados. Del gráfico de efectos principales de la Figura 4-57 puede verse que el tipo de frita y el componente tiene una pendiente muy alta y el factor cristalinidad tiene una pendiente menor. Aunque del ANOVA y el gráfico de pareto, el efecto del componente no salió significativo, probablemente se debe a que el efecto del tipo de frita y la interacción de la

misma con el componente es tan relevante que se vuelve predominante ante el efecto del componente individual.

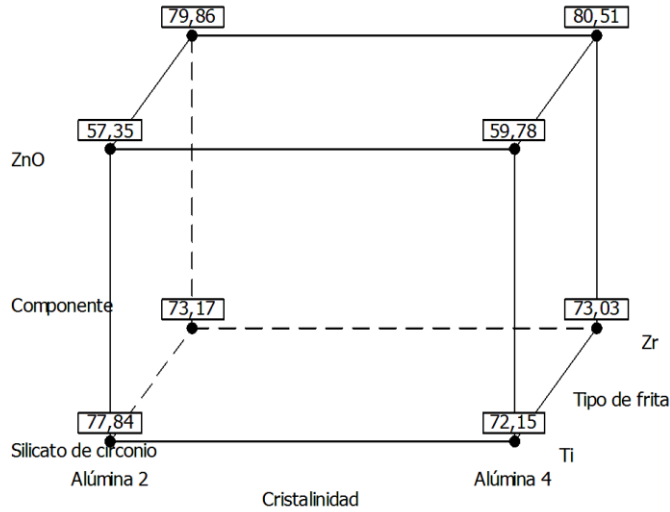
**Figura 4-57:** Gráfico de los efectos principales de los factores para el índice de blancura como variable respuesta (DOE cristalinidad).



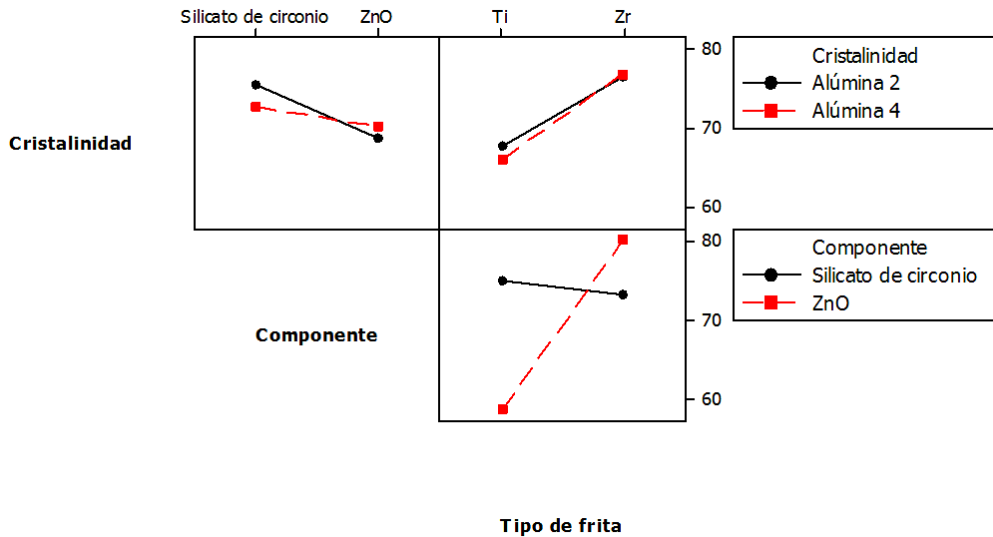
Del gráfico de cubo de la Figura 4-58 puede verse que la mejor combinación de cara a la blancura es la resultante de mezclar la alúmina 4 y óxido de cinc, con fritas de circonio. Para el caso de fritas de titanio, los valores de índice de blancura son menores con óxido de cinc que con silicato de circonio, contrario a lo que pasa con fritas de circonio, donde la presencia de óxido de cinc lleva a valores más altos de índice de blancura en los engobes.

De la gráfica de interacciones de la Figura 4-59 puede verse que hay una interacción entre la cristalinidad y el componente y entre el componente con el tipo de fritas. Aunque del análisis estadístico, el efecto de interacción de la cristalinidad con el componente no salió significativo como si se evidenció para la reflectancia, de la Figura 4-59 puede verse que cuando se tiene silicato de circonio es mejor la alúmina 2 y cuando se tiene óxido de cinc el comportamiento de cara a la blancura es mejor con alúmina 4.

**Figura 4-58:** Gráfico de cubo para el índice de blancura como variable respuesta (DOE cristalinidad).



**Figura 4-59:** Gráfico de interacciones para el índice de blancura como variable respuesta (DOE cristalinidad).



▪ **Análisis de los resultados de la coordenada L\***

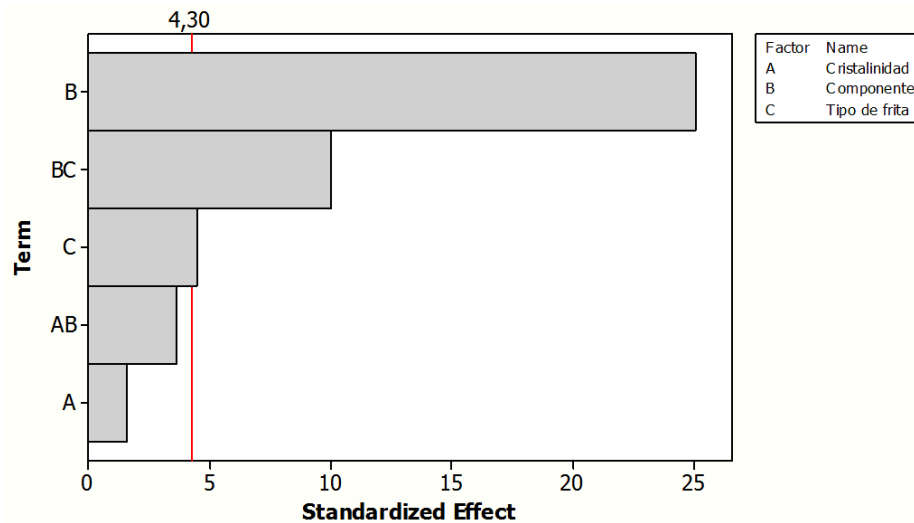
Cuando se analiza L\* por separado, el análisis es similar al realizado para el índice de blancura. Adicional a lo que se encontró en este, resulta importante el efecto del componente individual. Del análisis de varianza (ANOVA) presentado en el Anexo C, se resalta el efecto del tipo de fritas, del componente y la interacción de ambos, ya que el



valor p para estos factores es menor que el nivel de significancia estadístico (es decir menor que 0,05).

En el gráfico de pareto de la Figura 4-60, puede verse que el valor absoluto del efecto del componente, de la interacción del componente con el tipo de frita y del tipo de frita, presentan los mayores valores absolutos de los efectos sobre la coordenada L\*, siendo el tipo de frita el de mayor preponderancia en este caso.

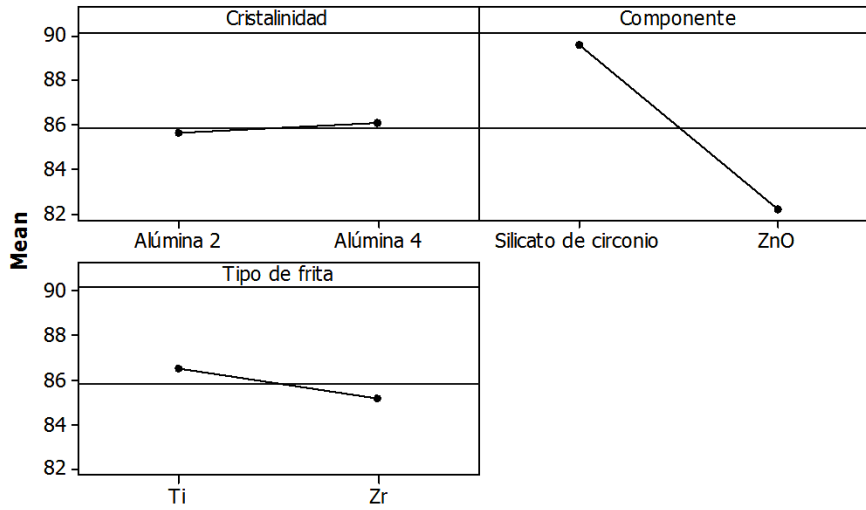
**Figura 4-60:** Gráfico de pareto para la coordenada L\* como variable respuesta (DOE cristalinidad).



El ajuste estadístico del modelo fue alto (99,09%), lo que indica que la variación de la coordenada L\* está bien descrita por la variación de los factores seleccionados.

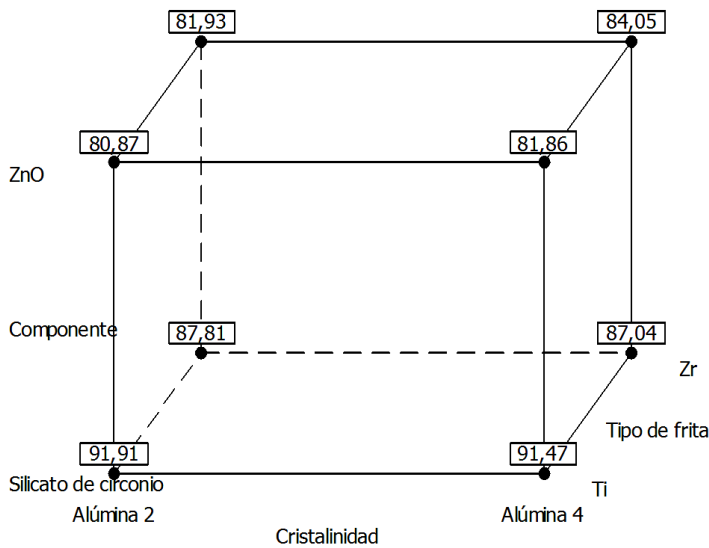
Del gráfico de efectos principales de la Figura 3-61 puede verse que para el componente, la pendiente es la mayor pero también es significativa la pendiente del gráfico para el tipo de frita. El gráfico para cristalinidad es casi paralelo al eje x, lo que indica que no hay un cambio significativo de la coordenada L\* si se usa una alúmina más cristalina o más amorfa.

**Figura 4-61:** Gráfico de los efectos principales de los factores para la coordenada L\* como variable respuesta (DOE cristalinidad).



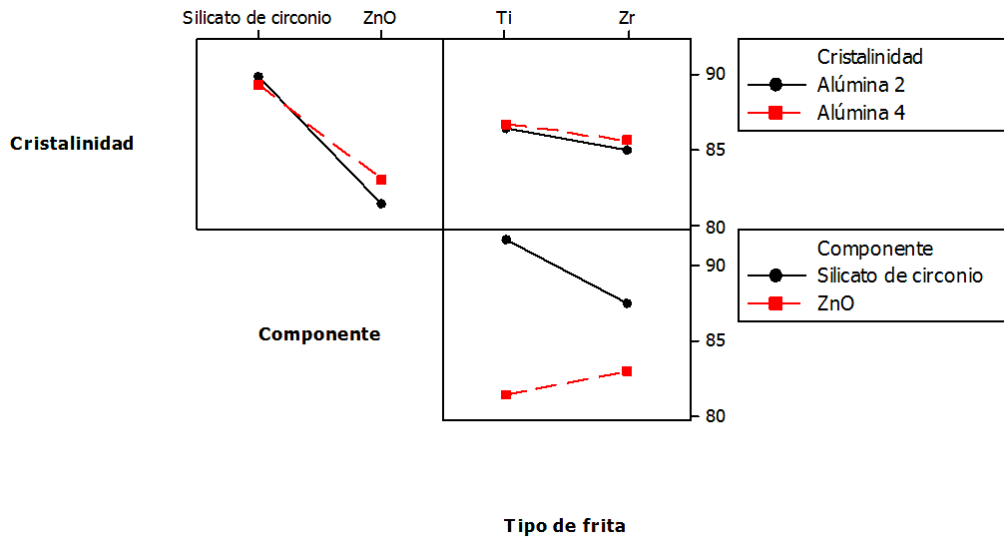
Del gráfico de cubo (Figura 3-62) puede verse que la mejor combinación en cuanto a la coordenada L\*, resulta con silicato de circonio, tanto para alúmina 2 como para alúmina 4. Excepto cuando hay ZnO en presencia de fritas de titanio, las muestras con titanio tienen L\* superiores. En beneficio del índice de blancura y la reflectancia, es preferible evitar la mezcla de cinc y titanio en las formulaciones.

**Figura 4-62:** Gráfico de cubo para la coordenada L\* como variable respuesta (DOE cristalinidad).



De la gráfica de interacciones de la Figura 4-63 puede verse que hay una interacción entre la cristalinidad y el componente y entre el componente con el tipo de frita. Aunque del análisis estadístico el efecto de la cristalinidad con el componente no salió significativo, de la Figura 4-63 puede verse que cuando se tiene silicato de circonio es mejor la alúmina 2 y cuando se tiene óxido de cinc el comportamiento de cara a la coordenada  $b^*$  es mejor con alúmina 4. Este análisis es semejante al realizado para el índice de blancura.

**Figura 4-63:** Gráfico de interacciones para la coordenada  $L^*$  como variable respuesta (DOE cristalinidad).

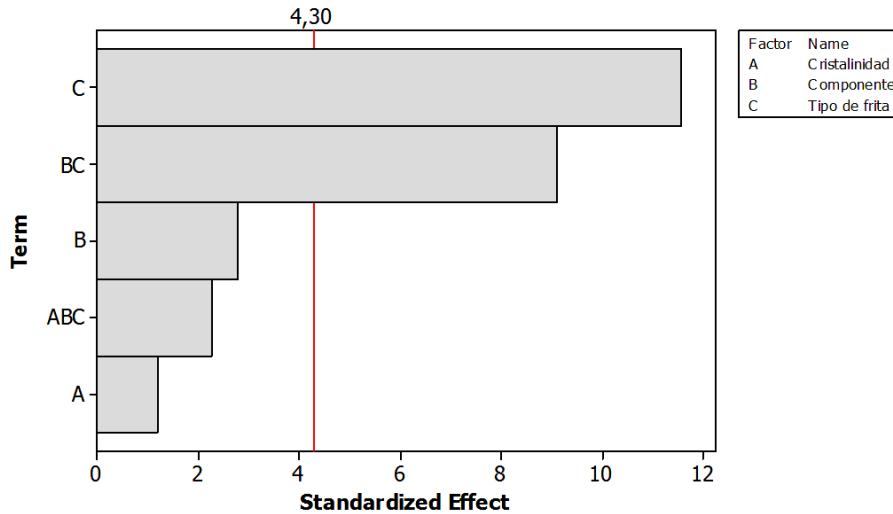


▪ **Análisis de los resultados de la coordenada  $b$**

Del análisis de varianza (ANOVA) presentado en el Anexo C, para el caso de la coordenada  $b$ , es importante el tipo de frita y su interacción con el componente. Prueba de esto son sus valores  $p$ , que se encuentran por debajo del nivel de significancia estadístico.

En el gráfico de pareto de la Figura 4-64, puede verse que el valor absoluto del efecto del componente y de la interacción del componente con el tipo de frita, presentan los mayores valores absolutos de los efectos sobre la coordenada  $b^*$ , siendo el tipo de frita el de mayor preponderancia en este caso.

**Figura 4-64:** Gráfico de pareto para la coordenada  $b^*$  como variable respuesta (DOE cristalinidad).

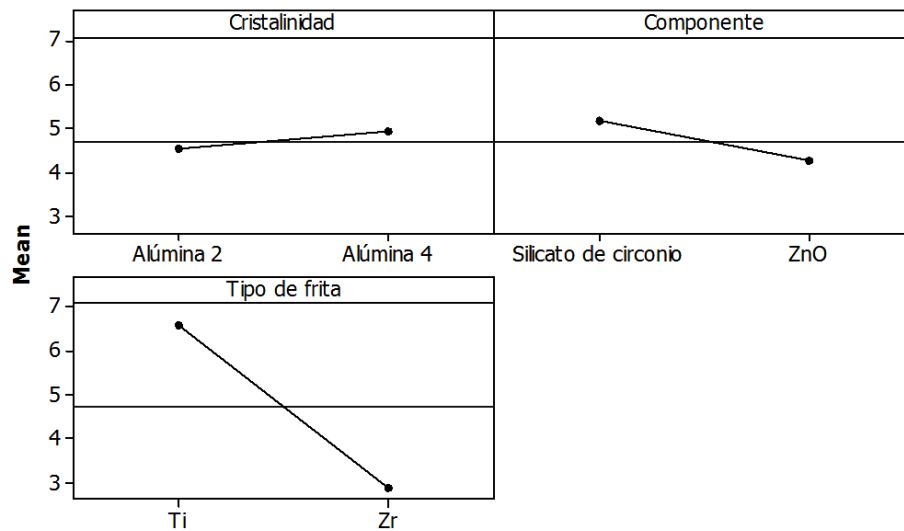


El ajuste estadístico del modelo fue alto (97,00%), lo que indica que la variación de la coordenada  $b^*$  está bien descrita por la variación de los factores seleccionados.

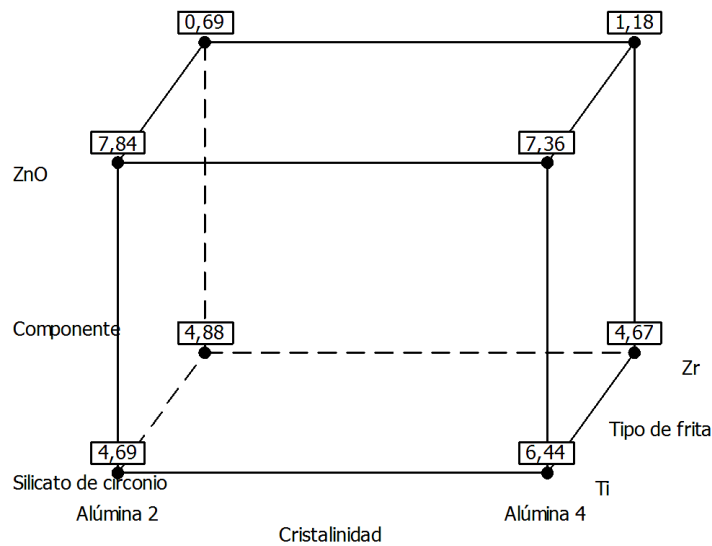
Del gráfico de efectos principales de la Figura 4-65 puede verse que el gráfico presenta una pendiente superior para el tipo de fritas. Aunque del ANOVA el componente no salió significativo, y es más relevante el tipo de fritas sobre  $b^*$ , del gráfico de efectos principales se puede ver que según la pendiente del componente, éste también puede influir sobre el valor de  $b^*$ . Por su parte, el gráfico para cristalinidad es casi paralelo al eje x, lo que indica que no hay un cambio significativo de la coordenada  $b^*$  si se usa una alúmina más cristalina o más amorfa.

Del gráfico de cubo de la Figura 4-66, puede notarse que de manera similar al análisis del efecto del tamaño de partícula, se encontró que los valores altos de  $b^*$  están relacionados con la fritas de titanio y que con el ZnO, en presencia de fritas de circonio, los valores de  $b^*$  son los más bajos, lo cual incide positivamente sobre el índice de blancura. Para el caso de fritas de titanio únicamente, se observa que la alúmina mejor cristalizada (alúmina 4) provoca más alto valor de  $b^*$ . Esto puede deberse a que las condiciones favorecen su disolución y a través del engobe se trasluce algo del soporte que tiene alto valor de la coordenada  $b^*$ .

**Figura 4-65:** Gráfico de los efectos principales de los factores para la coordenada b\* como variable respuesta (DOE cristalinidad).

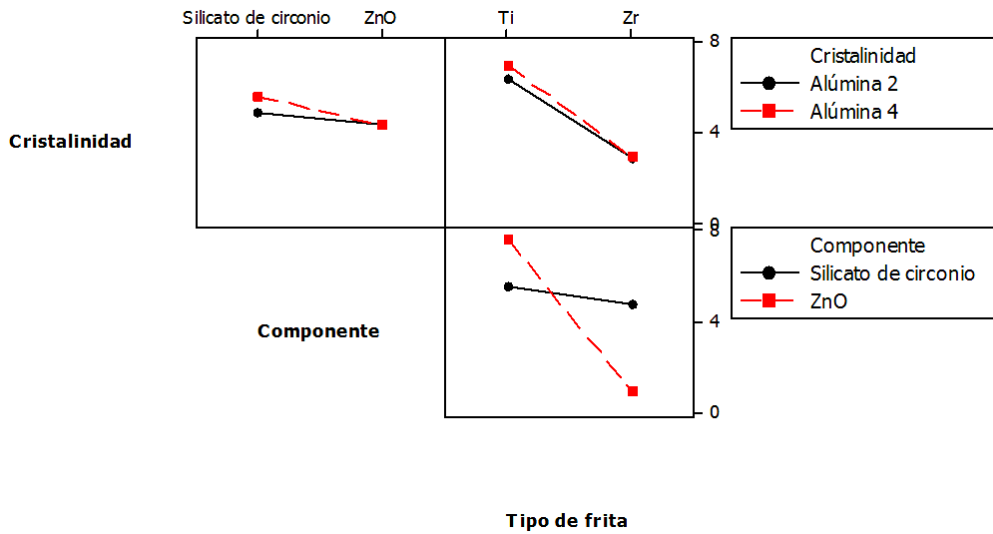


**Figura 4-66:** Gráfico de cubo para la coordenada b\* como variable respuesta (DOE cristalinidad).



De la gráfica de interacciones de la Figura 4-67 puede verse que hay una interacción importante entre el componente con el tipo de frita. Tener una alúmina cristalina o amorfa parece no tener tanta incidencia cuando se tiene silicato de circonio u óxido de cinc, o cuando se tiene frita de circonio comparado con frita de titanio. Esto coincide perfectamente con el análisis estadístico.

**Figura 4-67:** Gráfico de interacciones para la coordenada  $b^*$  como variable respuesta (DOE cristalinidad).

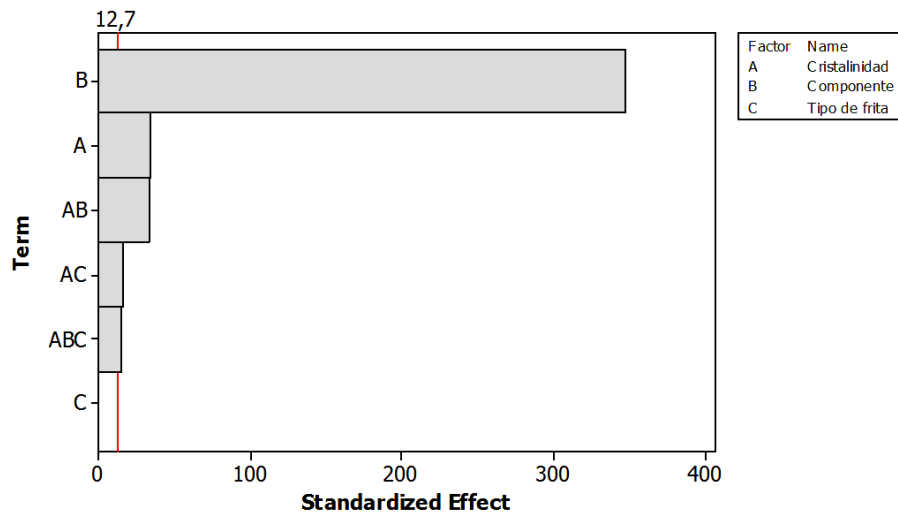


- **Análisis de los resultados del brillo**

Del análisis de varianza (ANOVA) presentado en el Anexo C, para el brillo, es significativo el efecto de la cristalinidad, el componente, y la interacción entre la cristalinidad con el tipo de fritas y el componente. Así mismo, la interacción entre los tres factores. Esto se deduce de sus valores  $p$ , que se encuentran por debajo del nivel de significancia estadístico. En el gráfico de Pareto de la Figura 4-68, puede verse que el valor absoluto de estos efectos sobrepasa la línea de referencia, siendo mayor el efecto del componente, como se había visto en el análisis de la influencia del tamaño de partícula de la alúmina. Esto se debe principalmente a la diferencia de naturaleza entre los dos componentes estudiados y su influencia sobre la fundencia. El ZnO proporciona mayores brillos, llegando incluso hasta valores que no son típicos en engobes, sino más representativos de esmaltes.

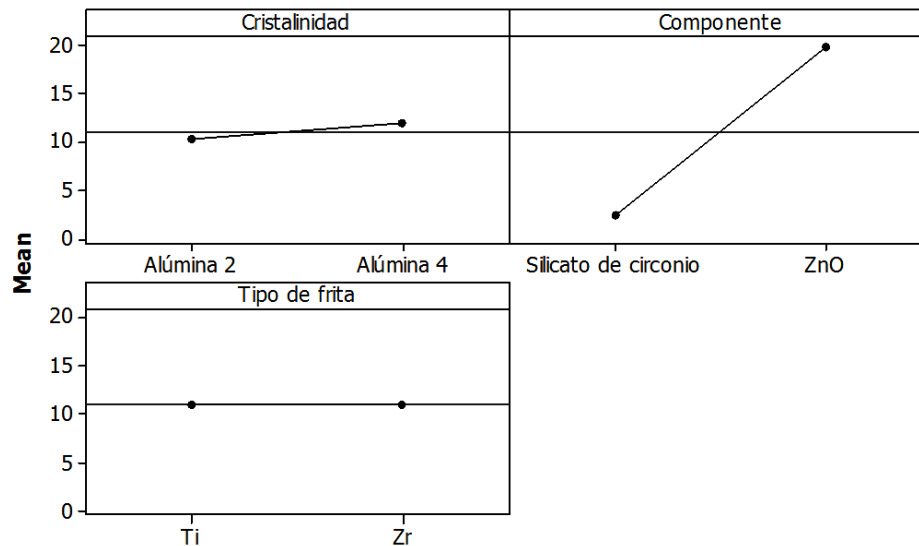
El modelo estadístico presentó un ajuste muy alto (99,99%), lo que indica que la variación del brillo está bien descrita por la variación de los factores seleccionados.

**Figura 4-68:** Gráfico de Pareto para el brillo como variable respuesta (DOE cristalinidad).



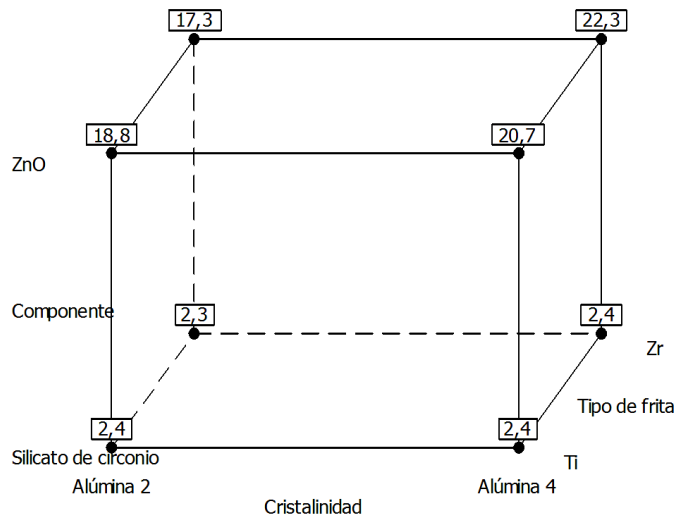
Del gráfico de efectos principales de la Figura 4-69 puede verse que para el componente, el gráfico presenta una pendiente superior, seguido de la pendiente para cristalinidad. Para el tipo de fritas la pendiente es casi nula, coincidiendo con el eje x. Este comportamiento es coherente con lo observado en el diseño factorial para el tamaño de partícula de la alúmina.

**Figura 4-69:** Gráfico de los efectos principales de los factores para el brillo como variable respuesta (DOE cristalinidad).



Del cubo de la Figura 4-70 puede verse que por ejemplo para mezclas con ZnO, tanto para frita de titanio, como para frita de circonio, el brillo con la alúmina más cristalina (alúmina 4) es mayor. Como esta alúmina es menos reactiva, evita la formación de fases cristalinas que alteran la rugosidad y por tanto el brillo. Esto coincide con estudios donde se ha encontrado que la adición de pequeñas cantidades de alúmina (a través de caolín) puede incrementar la transparencia y brillo de esmaltes porque previene la desvitrificación [23].

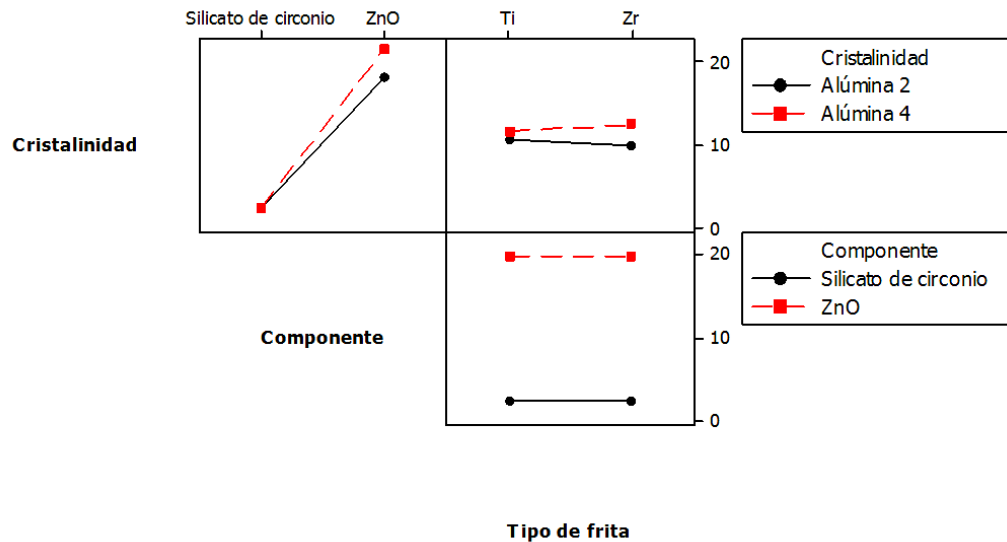
**Figura 4-70:** Gráfico de cubo para el brillo como variable respuesta (DOE cristalinidad).



De la gráfica de interacciones de la Figura 4-71 puede verse que las interacciones entre la cristalinidad con el tipo de frita y con el componente son relevantes y que no hay una interacción importante entre el componente con el tipo de frita. Cuando se tiene silicato de circonio parece irrelevante tener una alúmina más o menos cristalina, pero cuando se tiene óxido de cinc, el brillo es superior con la alúmina más cristalina, dada su baja reactividad, disminuye la formación de fases que afectan el brillo.



**Figura 4-71:** Gráfico de interacciones para el brillo como variable respuesta (DOE cristalinidad).



#### 4.4 Caracterización microestructural de los engobes con mezclas de los componentes

De las 124 mezclas realizadas de acuerdo con lo recomendado por el DOE tamizaje se seleccionaron unas para llevar a cabo en ellas el análisis microestructural por medio de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Lo anterior, con el fin de explicar algunos de los comportamientos e identificar las fases que se formaron y relacionarlas con el desempeño de los engobes, desde el punto de vista de opacidad y blancura.

En la Tabla 4-13 se presentan las muestras seleccionadas para DRX y MEB, se especifican los nombres de las muestras y las características composicionales, en cuanto al tipo de frita y los materiales opacificantes usados. En adelante se tratarán de acuerdo a esta nomenclatura y el análisis se desplegó de acuerdo a estas divisiones. Para cada muestra se especifica además el tipo de caracterización realizado.

La Figura 4-72 contiene fotomicrografías realizadas con el microscopio electrónico de barrido a bajos aumentos, de las muestras 44, 56, 77 y 78. En los cuatro engobes se

apreció una marcada heterogeneidad microestructural a bajos aumentos (x500) lo que refleja la complejidad de las fórmulas utilizadas y el elevado tamaño de partícula de alguno de los componentes empleados (arenas, feldespato, etc).

**Tabla 4-13:** Características de las muestras seleccionadas para análisis por DRX y MEB.

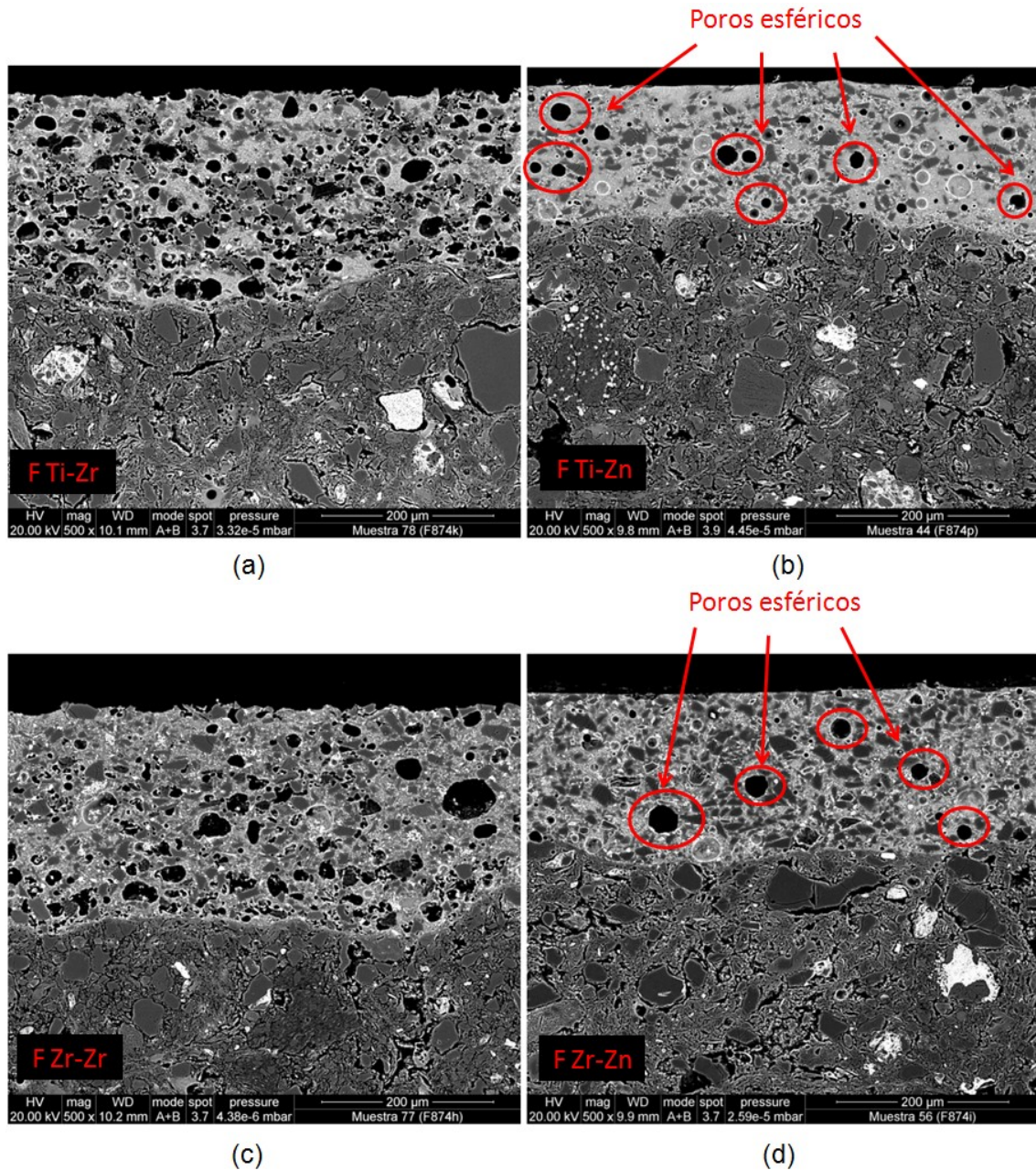
		Con silicato de circonio		Alúmina y ZnO		ZnO y silicato de circonio	Alúmina y silicato de circonio	
<b>Frita de Circonio</b>	<b>Muestra 3</b>	<b>Muestra 41</b>	<b>Muestra 56</b>		<b>Muestra 73</b>	<b>Muestra 46</b>	<b>Muestra 77</b>	<b>Muestra 96</b>
	Silicato de circonio 1	Silicato de circonio 2	Mezcla de ZnO+Alúmina 2		Mezcla de ZnO+Alúmina 3	Sólo ZnO + silicato de circonio 1	Alúmina 2 +Silicato de circonio 1	Alúmina 3+ silicato de circonio 1
	DRX	DRX	DRX-MEB		DRX	DRX	DRX-MEB	DRX
<b>Frita de Titanio</b>	<b>Muestra 81</b>	<b>Muestra 1</b>	<b>Muestra 36</b>	<b>Muestra 108</b>	<b>Muestra 44</b>	<b>Muestra 95</b>	<b>Muestra 78</b>	<b>Muestra 88</b>
	Silicato de circonio 1	Silicato de circonio 2	Mezcla de ZnO+Alúmina 1	Mezcla de ZnO+Alúmina 2	Mezcla de ZnO+Alúmina 3	ZnO + silicato de circonio 1	Alúmina 2 +Silicato de circonio 1	Alúmina 3 + silicato de circonio 1
	DRX	DRX	DRX		DRX- MEB	DRX	DRX-MEB	DRX

El feldespato, como se apreciará en el detalle de las muestras, se observó como uno de los infundidos, lo que obedece al tamaño de algunas de sus partículas ( $d_{90}= 40,24\mu\text{m}$ ), que sumado al bajo contenido de álcalis del material, alteran la fundencia de las mezclas y esto hace que en el engobe final después de cocción se observen partículas del feldespato sin reaccionar.

El cuarzo es una de las fases mayoritarias, se visualizará en detalle en las micrografías de cada una de las muestras. Debido a su alto tamaño de partícula ( $d_{90}= 39,31 \mu\text{m}$ ) y alta temperatura de fusión de la sílice, queda también en forma de granos infundidos. La

presencia de cuarzo en los engobes podría generar cambios en el coeficiente de dilatación térmica como producto de la cocción a ciclos rápidos, pudiendo producir fisuras en el enfriamiento por el cambio volumétrico en la inversión del cuarzo a 573°C.

**Figura 4-72:** Micrografías a x500 aumentos de los engobes estudiados por MEB.



De forma general, también se puede apreciar de la Figura 4-72 que los engobes con ambas fritas a los que se les han añadido silicato de circonio 1 (Figura 4-72 (a) y (c)),

denominados FTi-Zr y FZr-Zr, respectivamente, son más porosos, presentan una rugosidad superficial más alta y son de mayor espesor. Como se ha publicado anteriormente [14], la superficie de un vidriado que no ha alcanzado la temperatura de maduración es rugosa, dado que no se han disuelto ni fundido las materias primas. Esto provoca múltiples reflexiones de la luz incidente y por tanto, la pérdida de brillo. El brillo también puede disminuir para casos donde se presente la desvitrificación de algunas especies cristalinas durante la etapa de calentamiento del ciclo de cocción [14].

Para los engobes con óxido de cinc, mostrados en la Figura 4-72 (b) y (d), se observaron poros esféricos, que dan un indicio de una reacción más avanzada y del comienzo de la sinterización, que da lugar también a contracciones causantes del menor espesor de estos engobes, ya que el método de aplicación y condiciones de las suspensiones se mantuvieron controladas. La menor porosidad y rugosidad de los engobes que contienen cinc se debe a la sustitución de un componente poco reactivo, como el silicato de circonio, por un fundente energético como es el óxido de cinc. El ZnO baja la viscosidad del líquido formado y aumenta la cantidad de la fase vítrea, llegando a una capa más lisa, que se traduce también en una mayor reflexión especular y por tanto un brillo más elevado.

Los bajos espesores también podrían provocar que la opacidad medida como reflectancia difusa del engobe sea menor, ya que el camino de la luz a través del recubrimiento es más corto ampliándose la posibilidad de llegar a la interfase engobe-pasta y reflejarla, dejando ver el color del soporte. Pero esta afirmación tendría que verificarse aplicando el engobe a varios espesores y mirando la influencia del mismo sobre la reflectancia medida.

La presencia de alúmina en estos engobes también afecta la microestructura, ya que las alúminas contribuyen a la formación de nuevas fases como la gahnita y anortita (cuya presencia será corroborada más adelante), que aumentan la rugosidad de la superficie y por tanto disminuyen el brillo. Como se ha dicho en estudios pasados, la presencia de fases cristalinas afecta la rugosidad superficial de modo que minimiza la reflexión especular de la luz incidente, generando un aspecto estético menos brillante [72]

Por tanto, el recubrimiento es más brillante cuanto menor sea el tamaño del cristal responsable del fenómeno (con límite inferior en la longitud de onda de la luz visible). El efecto matificante ocasionado por la no disolución de materias primas es mayor que el producido por desvitrificación, por ser superior el tamaño de las materias primas. Cuanto menor sea el tamaño de la alúmina, más brillante es el vidriado [72].

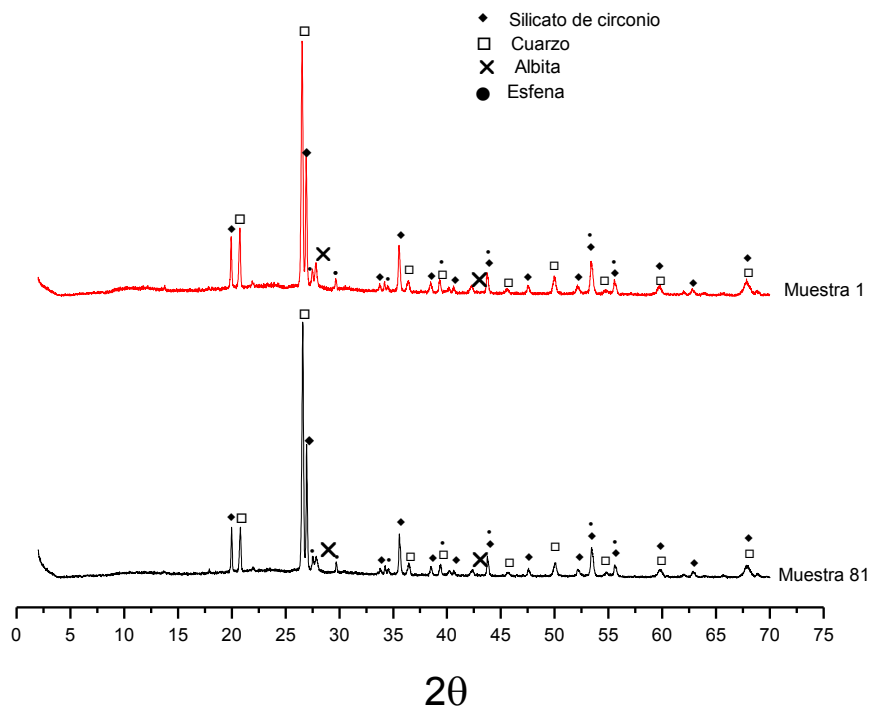
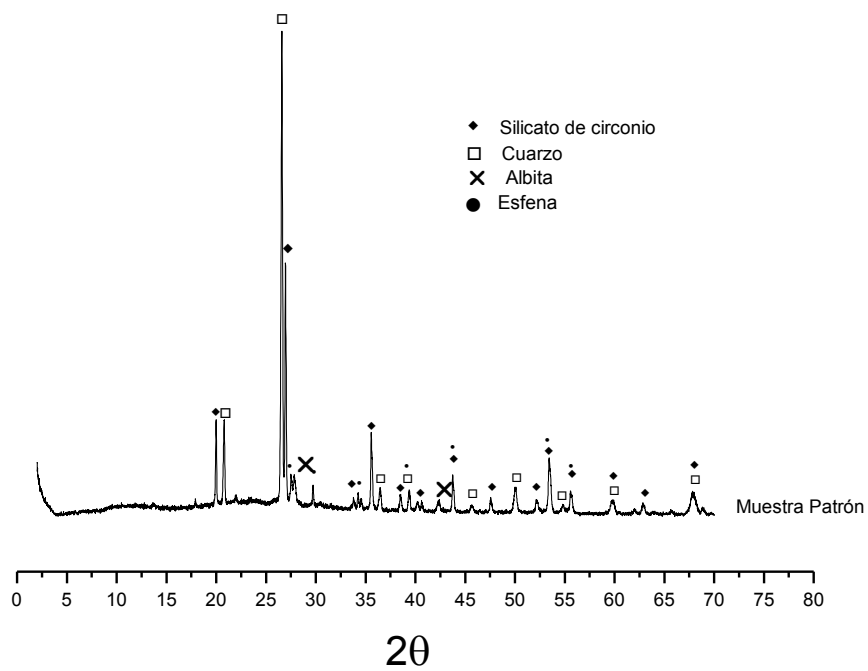
Para la descripción de los resultados de análisis por difracción de rayos X y las explicaciones basadas en la observación por MEB, se dividió el grupo de muestras en dos subgrupos de acuerdo a la frita usada, y estos a su vez se clasificaron de acuerdo a los materiales adicionados, como se especificó en la Tabla 4-13. Estas muestras representaron casos específicos de los comportamientos observados también en el desempeño y de la mezcla de los materiales usados con el fin de de evaluar el papel que desempeñan y el mecanismo de formación de fases.

#### **4.4.1 Grupo de muestras con frita de titanio**

- Mezclas con silicato de circonio 1 y 2

La Figura 4-73 muestra los difractogramas de rayos X de las muestras de engobes preparados con frita de titanio y silicato de circonio 1 y 2. Como se puede apreciar, se identifican como fases cristalinas esfena, silicato de circonio, cuarzo, albita y anortita. Independientemente del tipo de silicato de circonio que se use, las fases cristalinas en el engobe son las mismas. La Tabla 4-14 resume la información de las fases identificadas por DRX y el desempeño de cada muestra con respecto a las variables de respuesta medidas.

Para fines comparativos, la Figura 4-74 muestra el difractograma de rayos X de la muestra patrón. Como se ve, las fases cristalinas presentes en el engobe patrón son las mismas que para las muestras formuladas con silicato de circonio 1 y 2 con frita de titanio.

**Figura 4-73:** Difractograma de rayos X de las muestras 1 y 81.**Figura 4-74:** Difractograma de rayos X de la muestra patrón.

**Tabla 4-14:** Resumen de las fases identificadas por DRX y el desempeño de las muestras 1, 81 y el patrón.

	<b>Engobe Referencia</b>	<b>81</b>	<b>1</b>
	Silicato de circonio 1 + Otro silicato de circonio	Sólo silicato de circonio 1	Sólo silicato de circonio 2
<b>Fases</b>	Ti	Ti	Ti
<i>Esfena</i>	x	x	x
<i>Rutilo</i>			
<i>Alúmina</i>			
<i>Silicato de Circonio</i>	x	x	x
<i>ZrO<sub>2</sub></i>			
<i>Cuarzo</i>	x	x	x
<i>Gahnita</i>			
<i>Albita-anortita</i>	x	x	x
<i>Willemita</i>			
<i>Wollastonita</i>			
<b>Desempeño</b>			
<i>Wi</i>	72,00	72,53	71,81
<i>K/S (460nm)</i>	0,068	0,052	0,054
<i>%R(460nm)</i>	69,46	72,56	72,16
<i>Brillo (60°)</i>	2,30	2,40	2,50
<i>L</i>	88,62	90,37	90,33
<i>b</i>	4,74	5,95	6,17

Los dos silicatos de circonio usados, tienen tamaños de partícula diferentes. El silicato de circonio 1 tiene un tamaño medio de partícula de 1,05-1,35 $\mu$ m y el silicato de circonio 2 tiene un tamaño de partícula de 0,65-0,95 $\mu$ m. Las dos muestras presentan espectros casi idénticos, con los mismos picos y las mismas intensidades. No hay fases que diferencien la muestra 81 de la 1.

Los engobes 1 y 81 poseen alto índice de blancura y alta reflectancia, sumado al bajo valor que se registró para la relación de los parámetros de Kubelka Munk *K/S (460nm)*. Esta medida es proporcionada por el *Datacolor 400*, la cual es calculada para 460 nm por medio de la ecuación 1.11. Que esta relación sea baja, incluso ligeramente menor que en

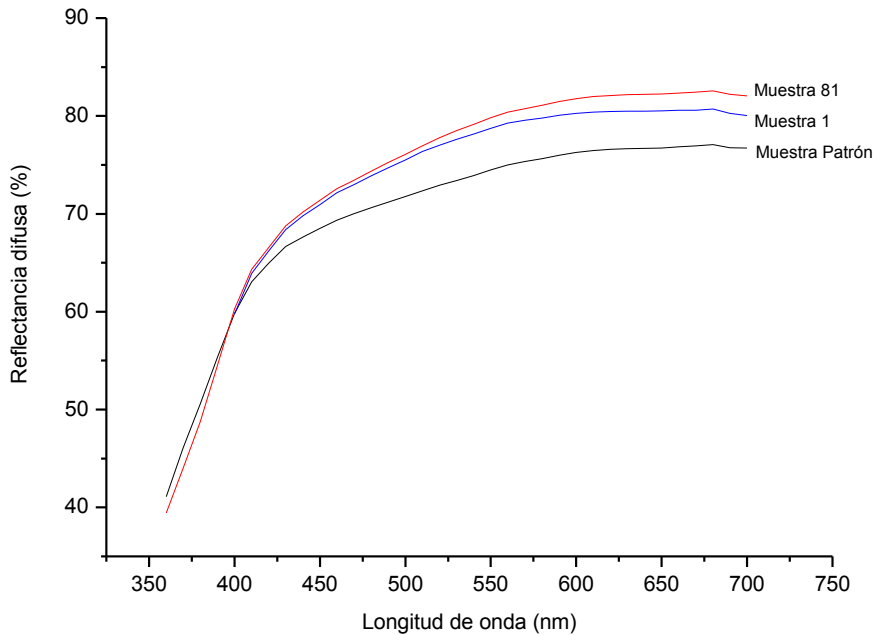
el engobe de referencia, significa que hay alta dispersión de la luz ocasionada probablemente por los cristales de silicato de circonio adicionado que permanecen intactos durante la cocción sumados a las fases de infundidos y materia prima sin reaccionar que se convierte en un obstáculo para el paso de la luz. Estos engobes al tener alta blancura, tienen bajos coeficientes de absorción, lo que minimiza el numerador en la relación  $K/S$  y por lo tanto lleva a valores bajos de la relación. Esto muestra que esta variable también es un buen descriptor de la apariencia y opacidad del engobe como se mostraba en estudios anteriores [64][69].

Adicional a la fase silicato de circonio, la fase esfena está presente en estos engobes como aportadora de opacidad, por su índice de refracción. El rutilo podría formarse a partir del titanio de la frita, sin embargo no ha sido contundente desde la difracción de rayos X porque sus picos son muy próximos con el silicato de circonio y esfena.

Complementario a lo observado en DRX, de la Figura 4-75 puede verse que los engobes con silicato de circonio y frita de titanio tienen una curva de reflectancia similar al engobe de referencia, incluso presentan reflectancias ligeramente más altas en todo el espectro. Esto unido a la relación de los parámetros  $K/S$  indica que el engobe refleja un gran porcentaje de la luz que recibe, sin tener una longitud de onda preferencial y sin dejar ver el color del soporte sobre el cual fue aplicado.

Como se puede observar en la Tabla 4-14, no se encontró una notable diferencia en el desempeño cuando se disminuye el tamaño de partícula del silicato de circonio adicionado. Lo que deja manifiesto que el uso de un silicato de circonio más fino, no favorece significativamente las propiedades medidas de la mezcla, ni influencia la formación de fases. Sin embargo, los dos materiales si tienen diferencias sustanciales en precio. Por eso, aunque los resultados del desempeño de los engobes con ambos tipos de silicato de circonio sean similares, desde el punto de vista práctico, la diferencia radica en el precio de la mezcla final.

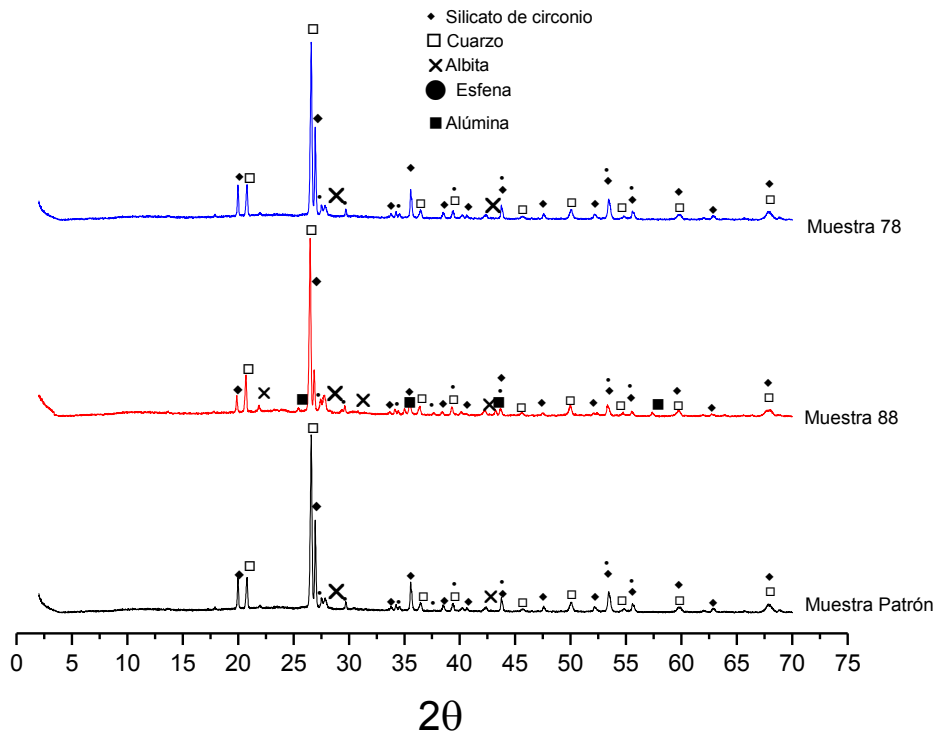


**Figura 4-75:** Espectro de reflectancia de las muestras 1, 81 y el patrón.

- Mezclas de las alúminas y silicato de circonio 1

Como se puede observar en el espectro de difracción de la Figura 4-76 y se resume en la Tabla 4-15, en estas muestras también fue identificado silicato de circonio y esfena, como contribuyentes a la opacidad. El desempeño es inferior de las muestras que solo tienen silicato de circonio (muestra 81 y 1). Estas muestras tienen un contenido menor de silicato de circonio adicionado, ya que el 50% de éste ha sido sustituido por alúmina. Esto se refleja en la disminución de intensidad de los picos de silicato de circonio para la muestras 78 y 88 en el patrón de difracción de rayos X, con respecto al engobe patrón que tiene 14% de silicato de circonio.

Estas muestras tienen las mismas fases que la 81 y 1, a excepción de la alúmina en forma de corindón, que está tanto en la muestra 78 como en la 88. De la Figura 4-76 puede verse que los picos de alúmina son más y de mayor intensidad en la muestra 88 que en la muestra 78. Sin embargo, esto puede deberse a la influencia de la porción de la mezcla estudiada. La alúmina, por su índice de refracción ( $n=1,77$ ), también puede contribuir a la opacidad aunque no en la misma medida que el silicato de circonio u otras fases formadas a partir de la misma alúmina.

**Figura 4-76:** Difractograma de rayos X de la muestra 78, 88 y el patrón.

La fase rutilo no fue detectada con claridad en la difracción, pero su presencia no se descarta totalmente. Desde el punto de vista de la apariencia, el engobe no parece contar con esta fase en mucha proporción ya que esta fase es la responsable de un color amarillo en engobes y esmaltes y el presente engobe es bastante blanco [73].

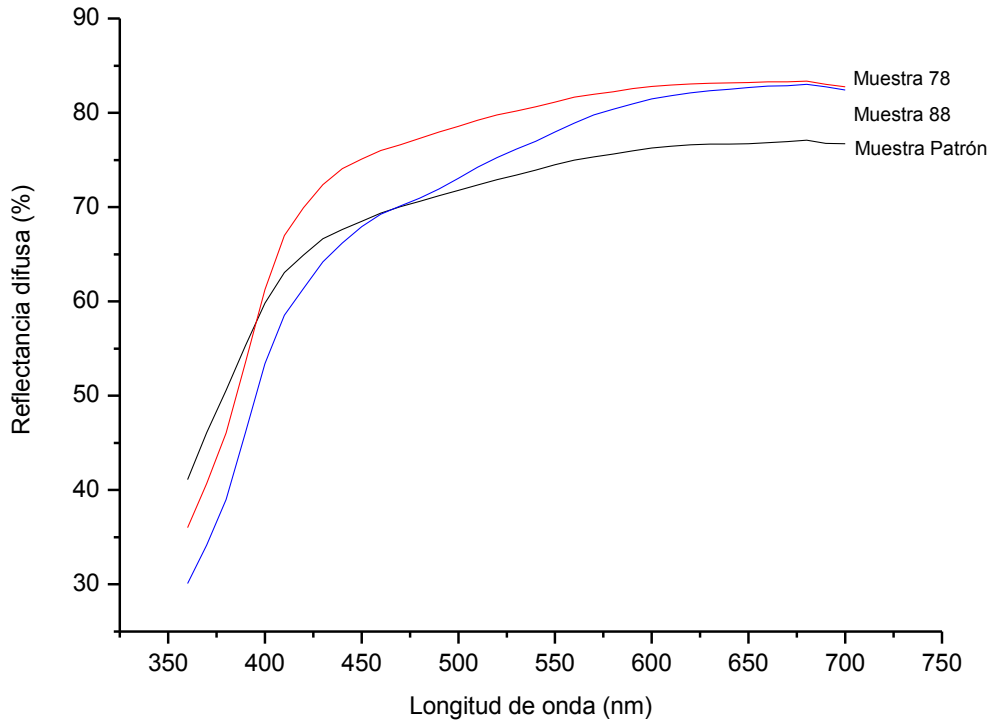
La muestra 78 es de desempeño alto, incluso mayor que el engobe patrón. El índice de blancura es superior y la relación de los parámetros del modelo de Kubelka Munk  $K/S$  ( $460nm$ ) tiene un valor menor, lo que indica que en este engobe hay una mayor dispersión de la luz. Este comportamiento puede deberse a la presencia de partículas infundidas y a la formación de fases como silicato de circonio y esfena, así como a su tamaño y cantidad. Estas últimas con alto índice de refracción, provocan una mayor desviación y pérdida de intensidad de la luz incidente. Además por la alta blancura, este engobe tiene más baja absorción, lo que también contribuye a un bajo valor de  $K/S$ . De la Figura 4-77 puede verse las curvas de reflectancia para estas muestras y se nota claramente que la muestra 78 refleja difusamente más la luz, bien sea por la presencia

de cuarzo y feldespato infundidos, por las fases cristalinas dispersas como esfena, alúmina y silicato de circonio o por tener menos cantidad de fase vítrea.

**Tabla 4-15:** Resumen de las fases identificadas por DRX y el desempeño de las muestras 78, 88 y el patrón.

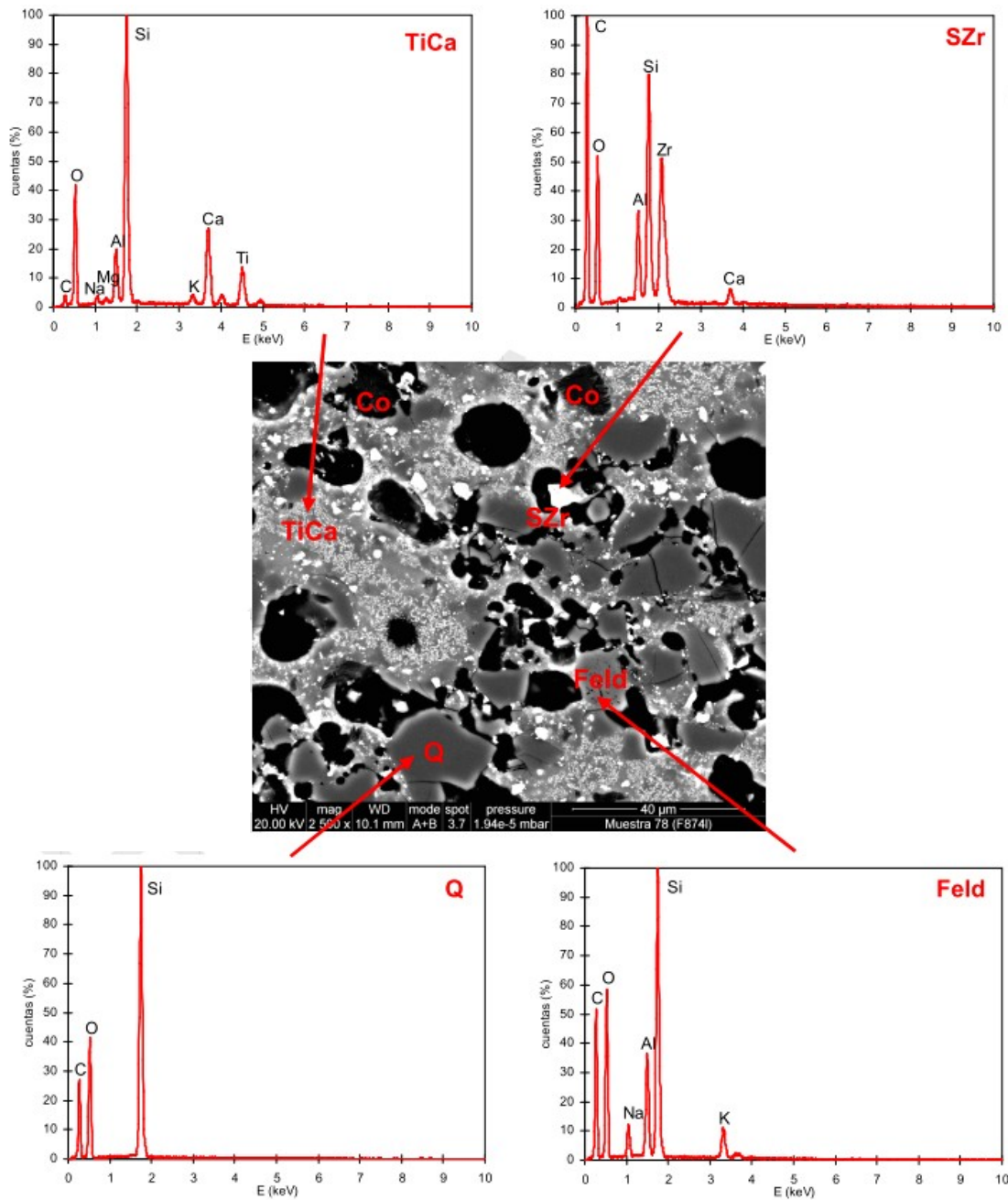
	<b>ENGOBE REFERENCIA</b>	<b>78</b>	<b>88</b>
	Silicato de circonio 1 + Otro silicato de circonio	Sólo ALÚMINA 2 (+silicato de circonio 1)	Sólo ALÚMINA 3 (+silicato de circonio 1)
<b>Fases</b>	Ti	Ti	Ti
<i>Esfena</i>	x	x	x
<i>Rutilo</i>		x	x
<i>Alúmina</i>		x	x
<i>Silicato de Circonio</i>	x	x	x
<i>ZrO<sub>2</sub></i>			
<i>Cuarzo</i>	x	x	x
<i>Gahnita</i>			
<i>Albita-anortita</i>		x	x
<i>Willemita</i>			
<i>Wollastonita</i>			
<b>Desempeño</b>			
<i>Wi</i>	72,00	77,36	65,03
<i>K/S (460nm)</i>	0,068	0,038	0,068
<i>%R(460nm)</i>	69,46	76,02	69,25
<i>Brillo (60°)</i>	2,30	2,20	2,20
<i>L</i>	88,62	91,58	90,35
<i>b</i>	4,74	4,74	8,44

En la Figura 4-78 se observa la fotomicrografía MEB de la muestra 78 que contiene frita de titanio, y una mezcla de alúmina 2 y silicato de circonio 1 (identificada como FTi-Zr). El análisis de las fases presentes se apoyo en la técnica analítica EDS para precisar por medio de la composición química de los elementos presentes, la identificación de las fases presentes. Se identificaron las principales fases cristalinas que lo constituyen: silicato de circonio (SZr), cuarzo (Q), corindón (Co), feldespato sódico/potásico (feld) y titanita o esfena (TiCa). Lo que coincide con lo hallado por DRX.

**Figura 4-77:** Espectro de reflectancia de las muestras 78, 88 y el patrón.

La titanita o esfena ( $\text{CaTiSiO}_5$ ) referenciado como TiCa en la Figura 4-78, se presenta en forma de pequeños cristales, distribuidos en áreas más o menos irregulares. Este mineral parece provenir de la desvitrificación de la frita inicial (Figura 4-79). El tamaño de los cristales es inferior a  $1\mu\text{m}$  lo que incrementa la opacidad del engobe y se manifiesta en el desempeño como un valor más alto en la coordenada L. No se observa el rutilo como una fase de esta mezcla, al igual que cuando se analizó por DRX, de lo cual puede decirse que probablemente el titanio presente en la frita ha reaccionado con el calcio proveniente también de la frita, para formar la titanita, que se presenta como una de las fases principales para esta muestra.

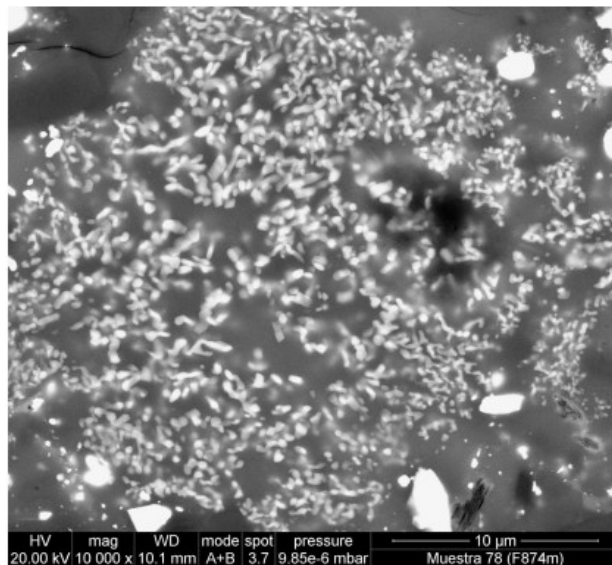
**Figura 4-78:** Microscopía electrónica de barrido de la muestra 78 “FTi-Zr”: TiCa) Titanita o esfena cristalizada, SZr) Silicato de circonio, Q) cuarzo, Feld) Feldespato sodio/potásico, Co) Corindón.



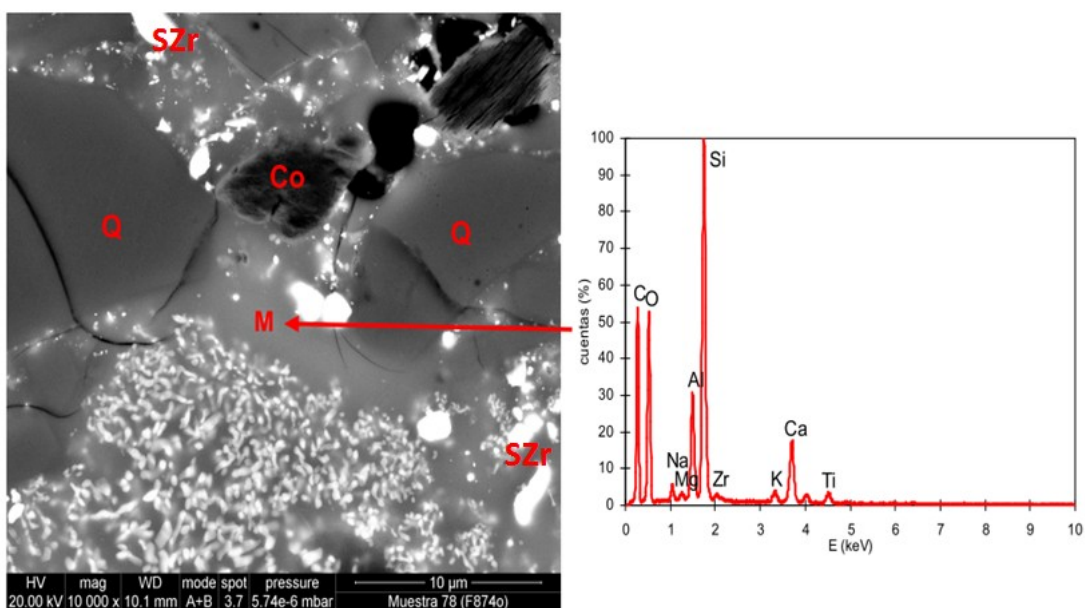
En las matrices vítreas en las que se haya podido disolver parcialmente corindón (Co) y/o cuarzo (Q), o bien en las formadas por reacción de la frita original con la arcilla, el

contenido en titanio y calcio es insuficiente para que desvitrifique titanita o esfena, como se ve en la composición (EDS) de la porción de fase vítrea (M) de la Figura 4-80.

**Figura 4-79:** Cristales de esfena/titanita que desvitrifican a partir de la frit.



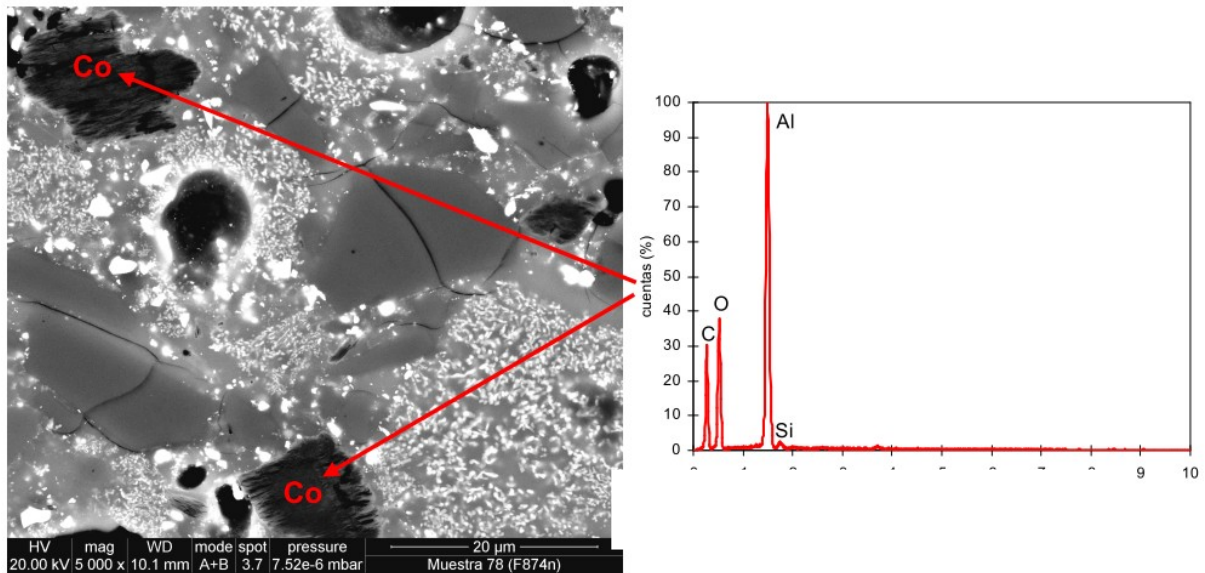
**Figura 4-80:** Formación de fase vítrea (M) alrededor de las partículas de cuarzo (Q) y alúmina (Co), donde el contenido en titanio y calcio es insuficiente para la cristalización de titania-esfena.



Como se aprecia en la Figura 4-81, el silicato de circonio adicionado no reacciona, sino que permanece en forma de partículas inmiscibles en la matriz vítrea. La reacción entre el corindón (Co) y la frita es bastante baja en este engobe, tal y como se aprecia en la micrografía de la Figura 4-81. No obstante, las partículas de corindón, parcialmente exfoliadas, son sensiblemente más reactivas que las compactas.

El cuarzo (Q), generalmente de tamaño de partícula grande, es la fase residual mayoritaria. Normalmente, si su tamaño es superior a unas 20  $\mu\text{m}$ , presenta grietas transversales o circulares debidas a tensiones originadas por diferencias de expansión térmica entre dicha fase y el vidrio circundante. Dicha grieta se ha podido producir durante el enfriamiento de la pieza en el horno y/o durante la etapa de pulido de la muestra para su observación.

**Figura 4-81:** Baja reactividad de las partículas de corindón en el engobe 78.



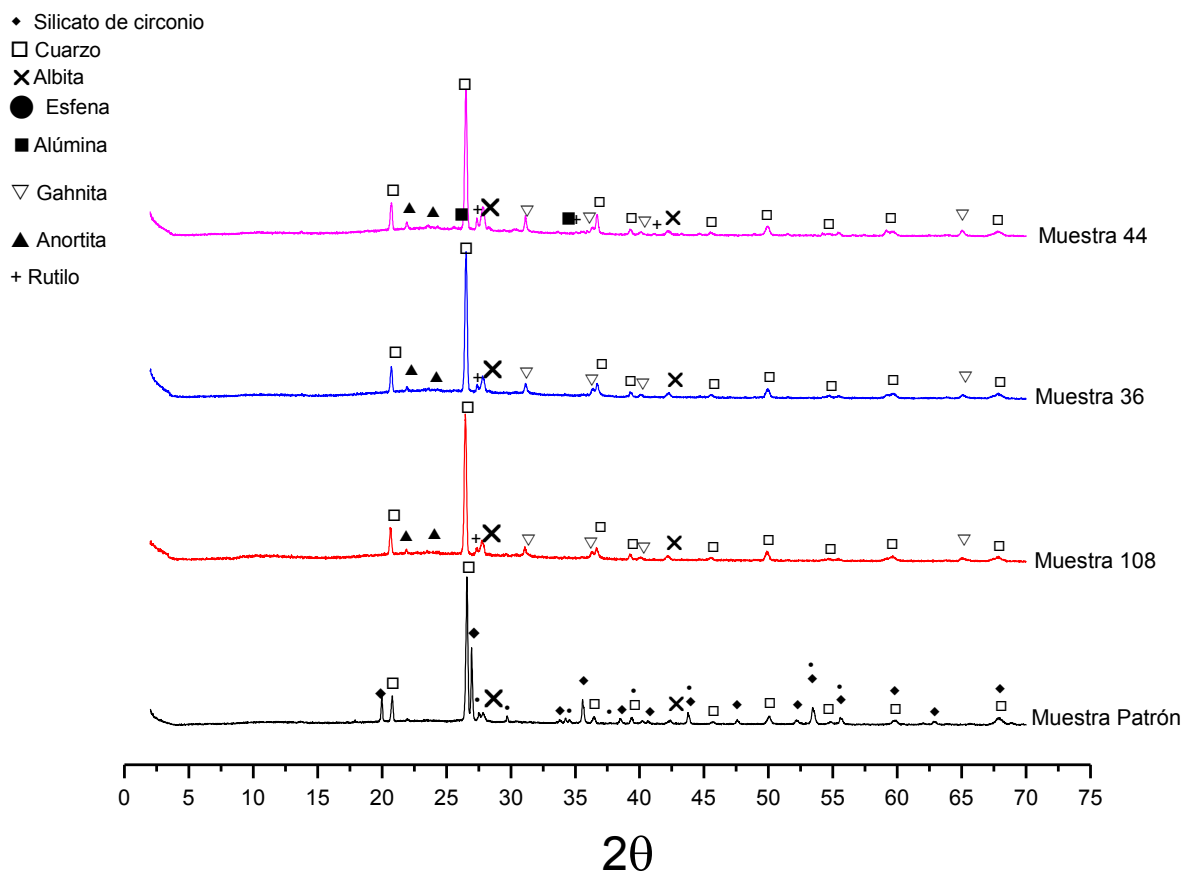
- Mezclas de alúmina y óxido de cinc

En la Figura 4-82 puede verse el espectro de difracción de rayos X de las muestras con frita de titanio y mezcla de alúmina con óxido de cinc. La fase característica que se identificó en las muestras con las diferentes alúminas y óxido de cinc, es la gahnita ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , de índice de refracción 1,9). La presencia de Gahnita no es la responsable del desempeño antagónico de los engobes con cinc (altos  $b^*$ , baja reflectancia difusa y alto

brillo), como se ve en la Tabla 4-16 porque esta fase tiene alto índice de refracción lo que beneficia la opacidad. Estas muestras no poseen fases de circonio porque por un lado, no se le adiciona silicato de circonio, y tampoco tienen frita de circonio.

Para estos engobes en los cuales la frita de titanio y el óxido de cinc tienen un desempeño indeseado de cara a la apariencia, se identificó por medio de la microscopia electrónica de barrido, la fase rutilo. Esta fase de  $TiO_2$  produce coloraciones amarillentas, aun en pequeñas cantidades.

**Figura 4-82:** Difractograma de rayos X de las muestras 36, 44, 108 y el patrón.





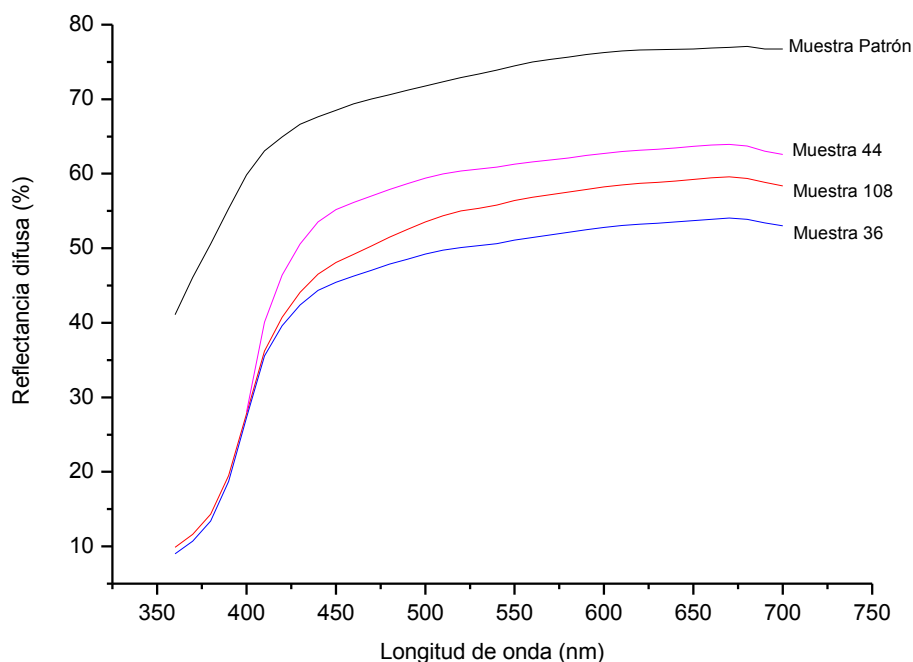
**Tabla 4-16:** Resumen de las fases identificadas por DRX y el desempeño de las muestras 36, 44, 108 y el patrón.

	<b>ENGOBE REFERENCIA</b>	<b>108</b>	<b>36</b>	<b>44</b>
	Silicato de circonio 1	Mezcla de ZnO+ ALÚMINA 2	Mezcla de ZnO+ ALÚMINA 1	Mezcla de ZnO+ ALÚMINA 3
<b>Fases</b>	Ti	Ti	Ti	Ti
<i>Esfena</i>	x	x	x	x
<i>Rutilo</i>		x	x	x
<i>Alúmina</i>		?	x	x
<i>Silicato de Circonio</i>	x			
<i>ZrO<sub>2</sub></i>				
<i>Cuarzo</i>	x	x	x	x
<i>Gahnita</i>		x	x	x
<i>Albita-anortita</i>		x	x	x
<i>Willemita</i>				
<i>Wollastonita</i>				
<b>Desempeño</b>				
<i>Wi</i>	72,00	53,80	57,93	62,73
<i>K/S (460nm)</i>	0,068	0,262	0,312	0,171
<i>%R(460nm)</i>	69,46	49,19	46,26	56,14
<i>Brillo (60°)</i>	2,30	18,50	18,30	13,60
<i>L*</i>	88,62	80,38	77,43	82,74
<i>b*</i>	4,74	8,86	6,50	6,67

En las curvas de reflectancia de muestras provenientes de las mezclas de alúmina ZnO (Figura 4-83) no se observan absorciones a longitudes de onda preferenciales (picos asociados a la pasta), lo que corrobora su carácter opaco. Presentan una reflectancia continua pero más baja comparada con el patrón, en todo el espectro debido a que la tonalidad verdosa que les caracteriza también se traduce en absorción. La opacidad de estos engobes puede deberse a otros mecanismos o fases que más adelante se estudiarán.

Las diferencias entre estas muestras obedecen a las distinciones en las características de las alúminas. Para el caso de la muestra 44 tiene más altas reflectancias y bajos valores de  $K/S$ , ya que contiene alúmina 3, que al ser más reactiva puede formar más cantidad de fases opacificantes como la gahnita, como lo mostró el análisis en MEB, que se describirá con más detalle enseguida.

**Figura 4-83:** Espectro de reflectancia de las muestras 36, 44, 108 y el patrón.



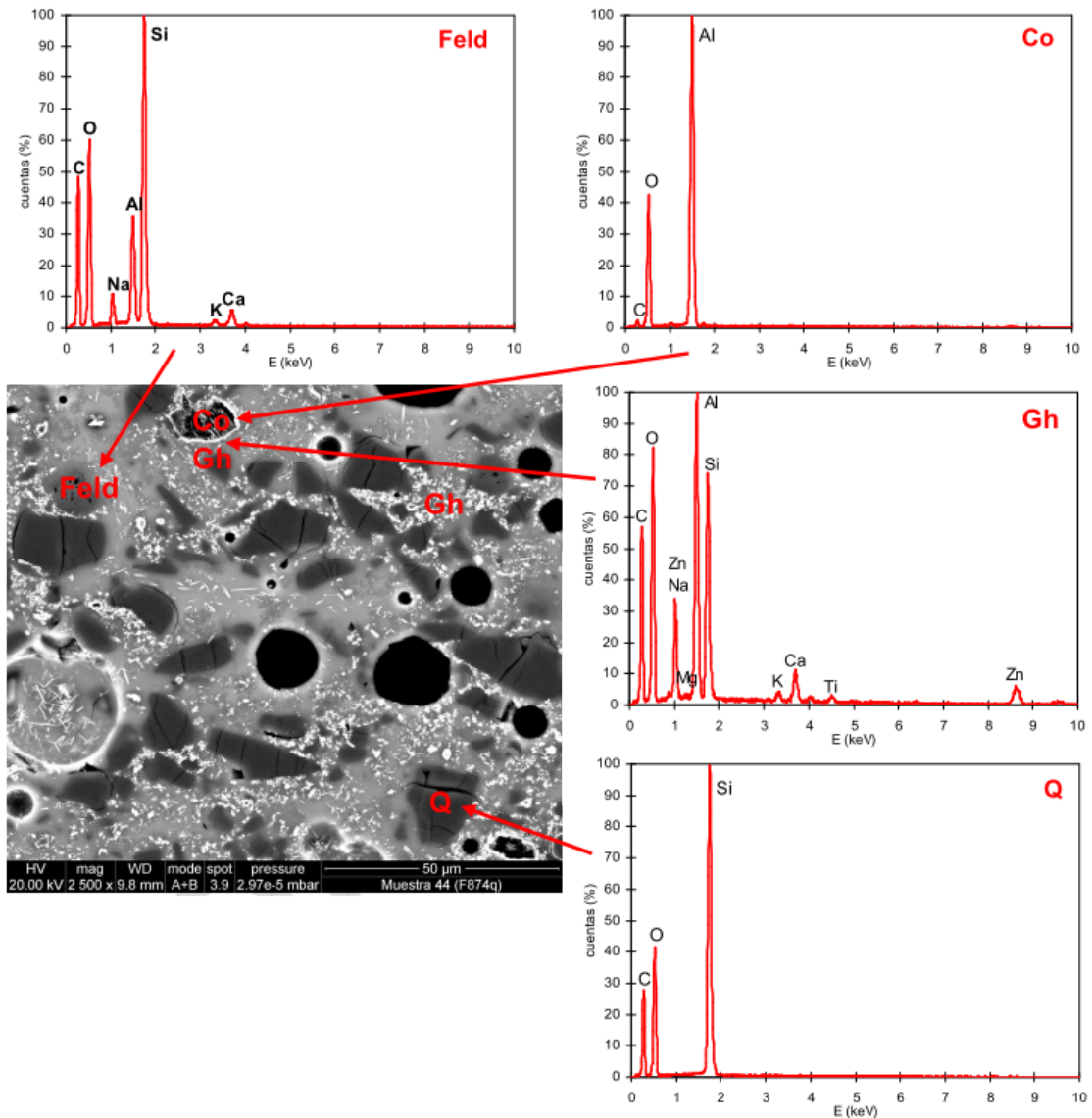
En la Figura 4-84 se puede observar la micrografía MEB de la sección transversal del engobe FTi-Zn, (muestra 44). Como se puede apreciar en la micrografía, se han identificado las principales fases cristalinas que constituyen este engobe: cuarzo (Q), corindón (Co), feldespato sódico/potásico (feld), gahnita (Gh) y fase de titanio (Ti) (posiblemente rutilo, por la forma acicular que esta fase presenta).

Esto concuerda con lo encontrado en el DRX. Aunque la fase esfena no fue observada en MEB, no se descarta su presencia en esta muestra aunque en una cantidad significativamente baja comparada con la muestra 78.

El cuarzo (Q), como en el engobe 78, observado por MEB, tiene de tamaño de partícula grande, y constituye la fase residual mayoritaria. También se observan en el interior de

los granos de cuarzo, grietas transversales o circulares. Al igual que en la muestra 78, la disolución de partículas de feldespato (Feld) en la matriz vítrea es muy pequeña (Figura 4-84).

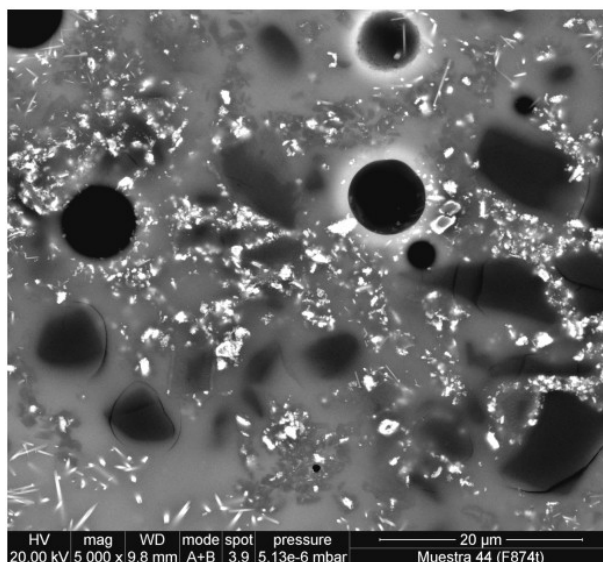
**Figura 4-84:** Identificación de fases en la muestra “FTi-Zn”: Q) cuarzo, Feld) Feldespato sodio/potásico, Co) Corindón, Gh) Gahnita formada por reacción del corindón.



En este engobe, en el que se usó alúmina 3, de menor tamaño de partícula que la alúmina usada en el engobe anterior, además de partículas grandes de corindón (Co), también se aprecian partículas pequeñas. Debido a la presencia de óxido de

cinc en esta composición, se distingue, alrededor de las partículas grandes, una costra blanquecina de aluminato de cinc (gahnita), formada por una reacción superficial (Figura 4-84). En las partículas pequeñas de corindón, la reacción de éste con el ZnO es prácticamente completa (Figura 4-85). Las partículas en las cuales la reacción ha sido completa se convierten en partículas de gahnita de tamaños de una micra o inferiores, que sumado al índice de refracción de la fase ( $n=1,9$ ), resultan importantes como contribuyentes a la opacidad del engobe, como se ha reportado también en la literatura [35]. Si hay presencia de gahnita en el engobe, aumenta la opacidad, en comparación con los engobes en que la alúmina queda sin reaccionar, debido a que el índice de refracción de la gahnita es superior al de la alúmina ( $n=1,77$ )[34]. Por esta razón, el engobe con alúmina 3 presenta el mayor valor de L, de reflectancia difusa y mayor blancura, porque las partículas más finas de alúmina favorecen la formación de gahnita provenientes de la reacción completa. La formación de gahnita se podría respaldar en gran medida si se usa una alúmina más fina y con una distribución de tamaño de partícula bien estrecha.

**Figura 4-85:** Formación de gahnita (Gh) a partir de partículas de alúmina de pequeño tamaño.



Para el caso de frita de titanio, el óxido de zinc altera considerablemente la naturaleza y cantidad de cristales, en especial impide la formación de esfena que por su elevado índice de refracción y blancura conlleva a altos valores de  $L^*$ , por tanto un engobe sin esfena y sin silicato de circonio, es un engobe que tiende a ser translúcido (bajas reflectancias difusas, bajos valores de la coordenada  $L^*$  y altos valores de  $b^*$ ). Como el titanio no reacciona con el calcio, queda libre y con el tratamiento térmico puede convertirse en fase rutilo, que provoca una coloración amarilla y por consiguiente también colabora para tener un alto valor de la coordenada  $b^*$ .

Adicionalmente, se observó que la coordenada  $b$  tiende a aumentar con el contenido de alúmina si se trata de alúmina 3. Al tratarse de un material más fino, algunas de las partículas de tamaño inferior reaccionan con cinc para formar la gahnita, pero otras pueden estar disolviéndose en la matriz vítrea provocando menor cantidad de fases dispersas, aumentando la translucidez del engobe y dejando ver, por consiguiente, el color del soporte que tiene un alto valor de  $b^*$ .

La interacción de la frita de titanio y el óxido de cinc genera apariencias indeseables asociadas también a la separación de fases vítreas que dan tonalidad azulada, que sumada a la formación de rutilo de tono amarillo, pueden resultar en colores verdes en los engobes. Se ha encontrado que fritas ricas en cinc tienden a experimentar separación de fases vítreas más fácilmente y este fenómeno puede ser precursor de la desvitrificación [23]. Para el caso de frita de titanio y mezcla de óxido de cinc con alúmina 3, se presentó la desvitrificación a partir de la separación de fases, pero la fase generada fue anortita ( $n=1,58-1,63$ ) que tiene menor índice de refracción que la esfena.

El aspecto de estos engobes y los bajos valores de reflectancia están asociados, a que el ZnO impide la formación de esfena, por lo que el calcio libre reacciona con la alúmina para formar anortita y en consecuencia, el titanio libre cristalizaría en forma de rutilo o provocaría la separación de fases (SF), una de éstas sería rica en titanio, probablemente la fase dispersa de tonalidad más clara, tal como puede apreciarse en la micrografía a  $\times 40000$  aumentos de la Figura 4-86. Sumado a la formación de rutilo, otro de los problemas del titanio libre es su posible interacción con otros componentes como el hierro, formando espinelas u otras fases, que afectan negativamente la blancura del

engobe, incluso la interacción de las fases de titanio con el hierro pueden causar fotocromismo con el tiempo [29].

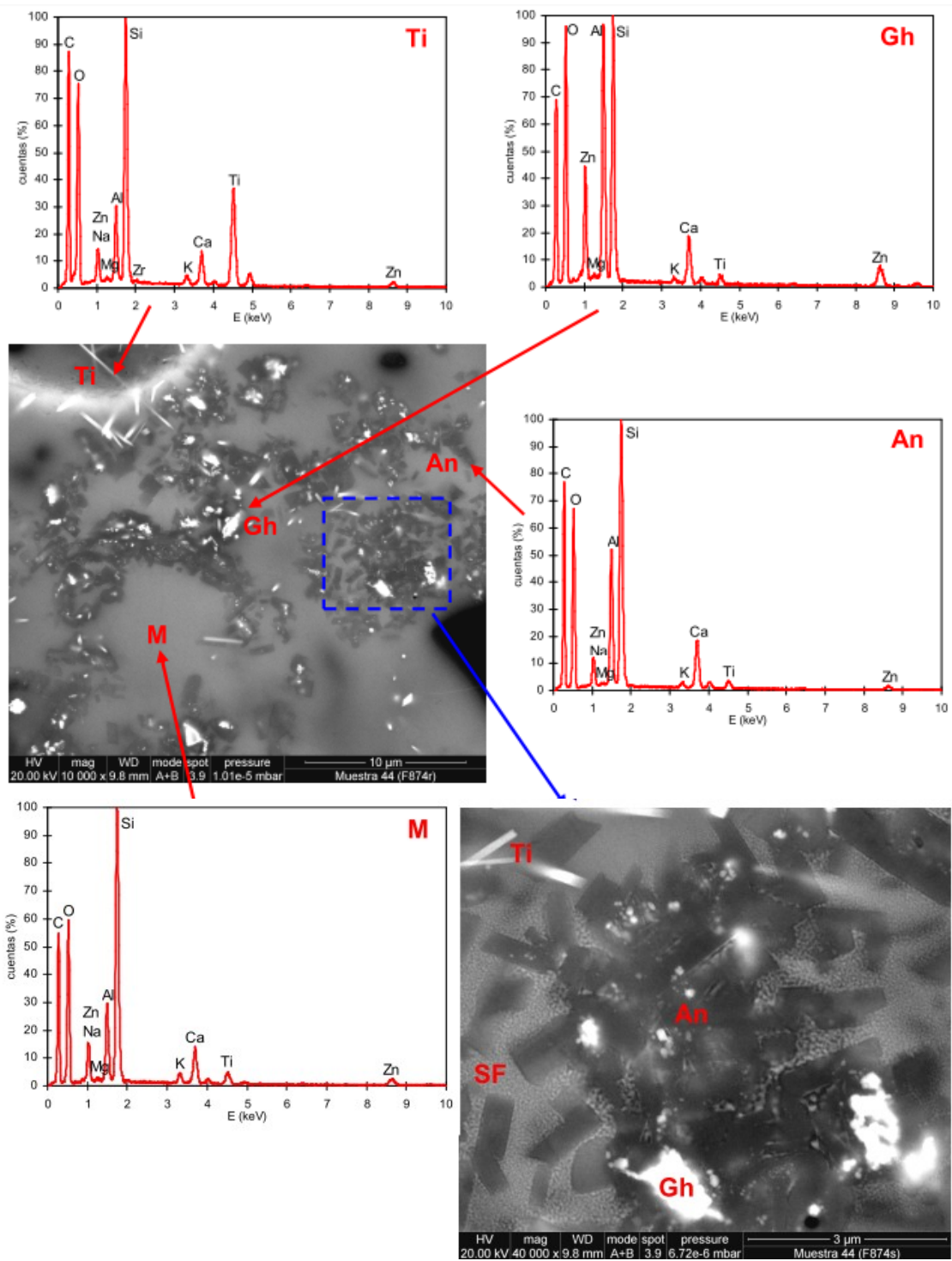
La anortita, formada por desvitrificación de la matriz vítrea (M), se encuentra dentro de las fases cristalinas más fáciles de formar y puede estar relacionada con la disolución de la alúmina (en mayor grado la alúmina más fina, la alúmina 3) en la fase vítrea, rodeándose de CaO y SiO<sub>2</sub> presente [35]. Quizá la cristalización de anortita (An) empobrece tanto de calcio el vidrio que impide la desvitrificación de esfena. En la Figura 4-86 se puede observar que la cristalización de anortita se encuentra concentrada en una zona. Esto puede estar relacionado con la heterogeneidad del material de partida, que tiene diferentes tamaños de partículas que tienden a reaccionar diferencialmente con zonas ricas en arcilla, que faciliten la cristalización de este material.

En las curvas de reflectancia mostradas en la Figura 4-83, para muestras de esta tipología no se observan absorciones a longitudes de onda preferenciales (picos asociados a la pasta), por lo que podría decirse que estos son engobes opacos. Se caracterizan por tener una reflectancia continua pero más baja en todo el espectro debido a que su tonalidad se traduce también en absorción. La opacidad de estos engobes puede deberse a la separación de fases y a la formación de cristales de rutilo con alto índice de refracción. Sin embargo, dado el color del engobe y al no cumplir con la blancura buscada, no resulta adecuado para la aplicación requerida.

- Mezclas con silicato de circonio 1 y ZnO

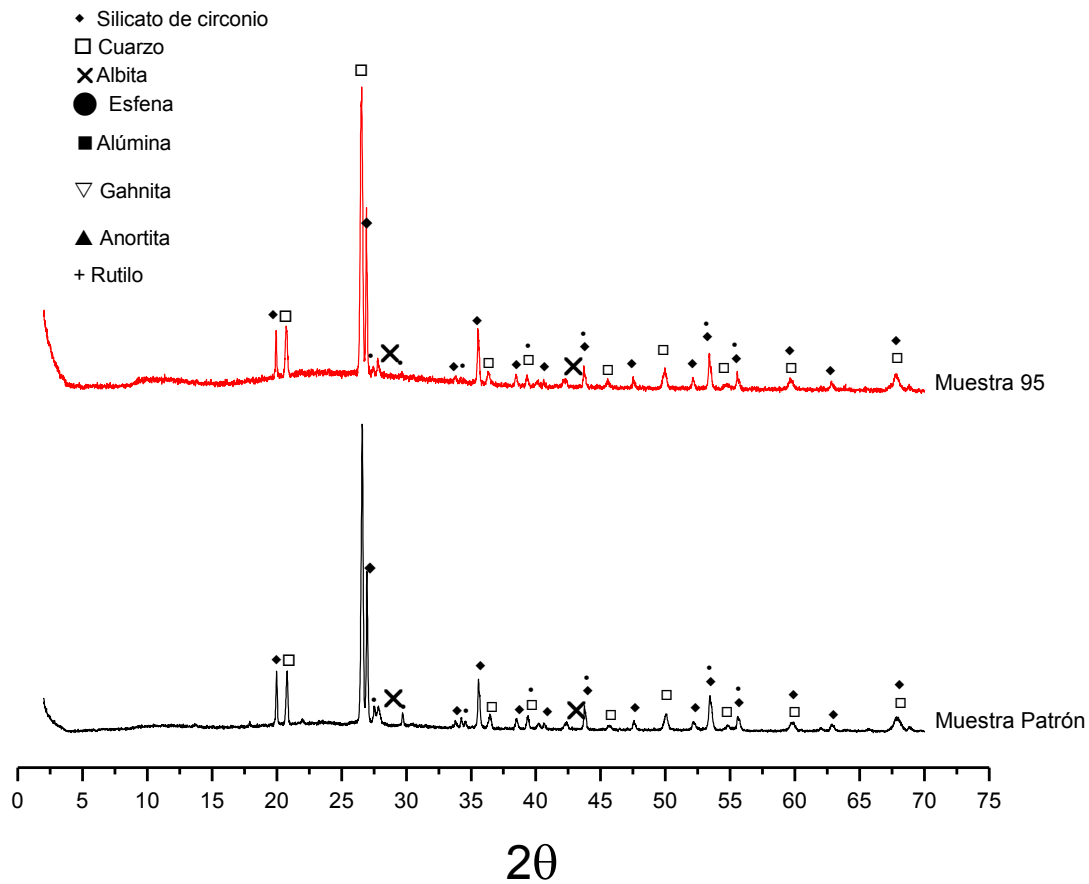
En la Figura 4-87 puede verse el DRX de la muestra con silicato de circonio y óxido de cinc, con frita de titanio. A pesar que en las mezclas de estos engobes hay aluminosilicatos presentes en las arcillas, puede observarse que no hay presencia de gahnita. Al parecer, la alúmina añadida es la que reacciona con el cinc, quizás porque está más disponible, sin necesidad de ser sustraída de otros compuestos como los silicoaluminatos de las arcillas.

**Figura 4-86:** Matriz vítrea (M), cristales de anortita (An) y fases de Ti (Ti), probablemente rutilo, y gahnita (Gh). Engobe FTi-Zn.



Es posible que si el cinc estuviera disuelto en la fase vítrea, la formación de fases como la gahnita se vería favorecida debido a que la fase vítrea estaría rodeando los cristales de alúmina, aumentando la probabilidad de una reacción superficial, debido a que la fase vítrea es abundante y de baja viscosidad [34]. Sin embargo con el óxido de cinc adicionado desde las materias primas también se observó conversión de las partículas de alúmina a gahnita por reacción con el óxido de cinc.

**Figura 4-87:** Difractograma de rayos X de la 95 y la muestra patrón.



El grupo del silicato de circonio y ZnO presenta un desempeño inferior al de las muestras que se estudiaron anteriormente con fritas de titanio y que corresponden a mezclas con solo silicato de circonio, con las diferentes alúminas y silicato de circonio 1 o con alúmina y óxido de cinc. Ya que la muestra 95 tiene la mitad de la cantidad de silicato de circonio adicionado, no hay fases auxiliares como alúmina y gahnita y con ZnO y fritas de titanio, puede aparecer rutilo u otras fases responsables de la coloración verdosa. Como el cinc no tiene alúmina para reaccionar, y su naturaleza es tan enérgica, forma willemita



(silicato de cinc) cuyo índice de refracción es 1,7. Esta fase ayuda a opacificar un poco pero igual el color de estas muestras es indeseado, debido a los efectos microestructurales de la interacción titanio y óxido de zinc, que se evidenció y analizó para la muestra 44.

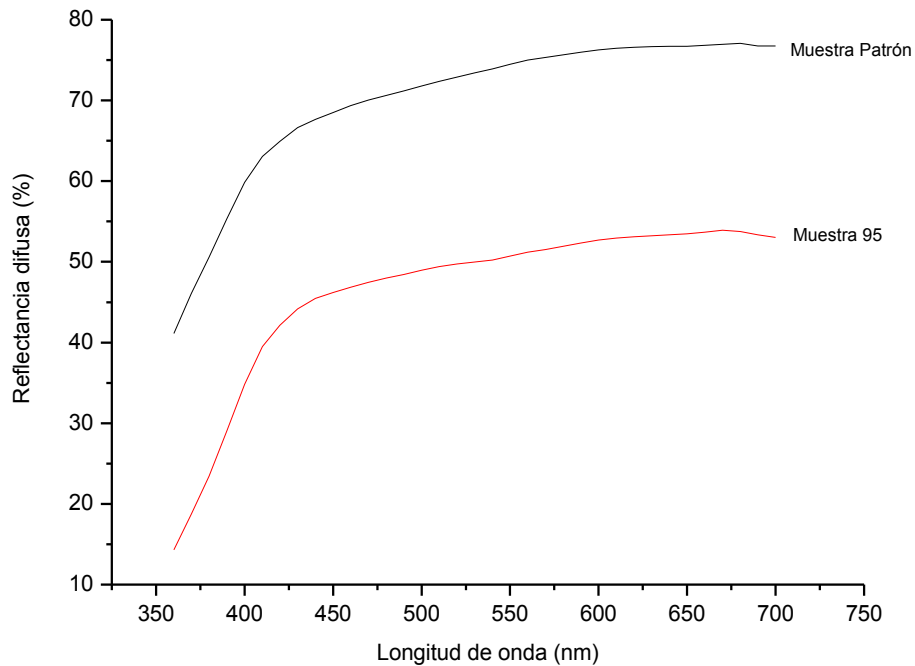
**Tabla 4-17:** Resumen de las fases identificadas por DRX y el desempeño de la muestra 95 y el patrón.

	<b>ENGOBE REFERENCIA</b>	<b>95</b>
	Silicato de circonio 1 +Otro silicato de circonio	Sólo ZnO (+silicato de circonio 1)
<b>Fases</b>	Ti	Ti
<i>Esfena</i>	x	x
<i>Rutilo</i>		x
<i>Alúmina</i>		
<i>Silicato de Circonio</i>	x	x
<i>ZrO<sub>2</sub></i>		
<i>Cuarzo</i>	x	x
<i>Gahnita</i>		
<i>Albita-anortita</i>	x	x
<i>Willemita</i>		x
<i>Wollastonita</i>		
<b>Desempeño</b>		
<i>Wi</i>	72,00	63,20
<i>K/S (460nm)</i>	0,068	0,302
<i>%R(460nm)</i>	69,46	46,84
<i>Brillo (60°)</i>	2,30	66,20
<i>L*</i>	88,62	78,51
<i>b*</i>	4,74	5,10

De la gráfica del espectro de reflectancia mostrado en la Figura 4-88, puede verse que no hay cambios en la reflectancia en todo el espectro a causa de absorciones asociadas a la pasta, aunque los valores sean bajos en toda la curva respecto al engobe de referencia.

Este engobe presenta una relación  $K/S$  superior, lo que está relacionado con una alta absorción en toda la longitud de onda, evidenciada en su color. Además, por la baja cantidad de fases cristalinas y alto contenido de fase vítrea (relacionado con el brillo) puede tener más baja dispersión de la luz, lo que aumenta el valor de  $K/S$ .

**Figura 4-88:** Espectro de reflectancia de la muestra 95 y el patrón.



#### 4.4.2 Grupo de muestras con frita de circonio

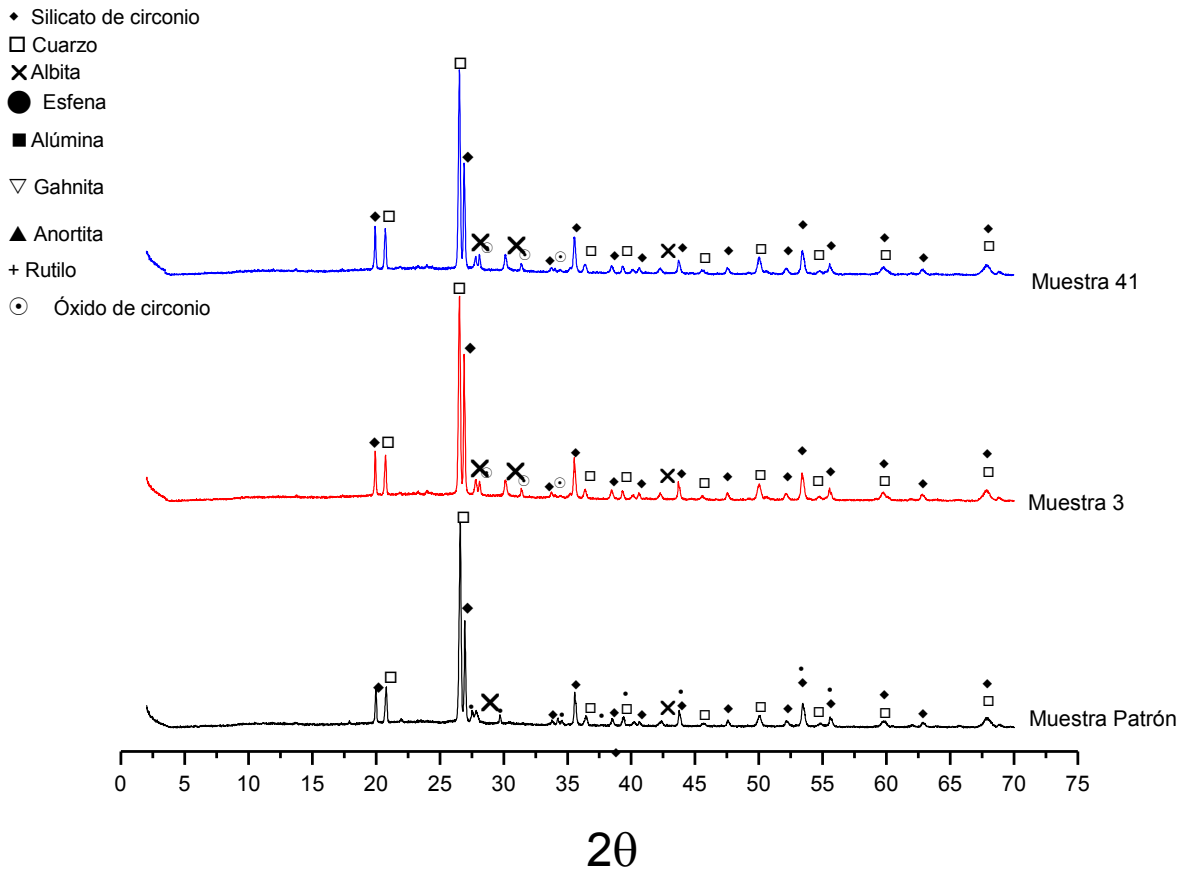
- Mezclas con silicato de circonio 1 y 2 (muestras 3 y 41)

En la Figura 4-89 puede compararse el difractograma de las muestras con frita de circonio y silicato de circonio 1 y 2, con la muestra de referencia. Puede notarse que en estas muestras se distinguen silicato de circonio, y óxido de circonio ( $ZrO_2$ ).

Los engobes 3 y 41 cuyo porcentaje de opacificante está conformado en su totalidad por silicato de circonio 1 y 2, respectivamente, se pueden comparar con el 81 y 1, que tienen los mismos porcentajes de silicato de circonio 1 y 2, pero con frita de titanio. Las muestras 3 y 41 tienen un grado de fundencia mayor, por lo que presentan mayores brillos. Ya que comparado con la 81 y 1, el único cambio composicional es la frita, se puede decir que la frita de circonio hace menos refractario el engobe, obteniéndose

elevados valores de blancura y reflectancias comparables con las del engobe de referencia (Tabla 4-18). Esto concuerda también con lo observado desde la caracterización de las materias primas, donde se vio que la frita de circonio posee mayor contenido de álcalis dentro de su composición.

**Figura 4-89:** Difractograma de rayos X de las muestras 3, 41 y el patrón.

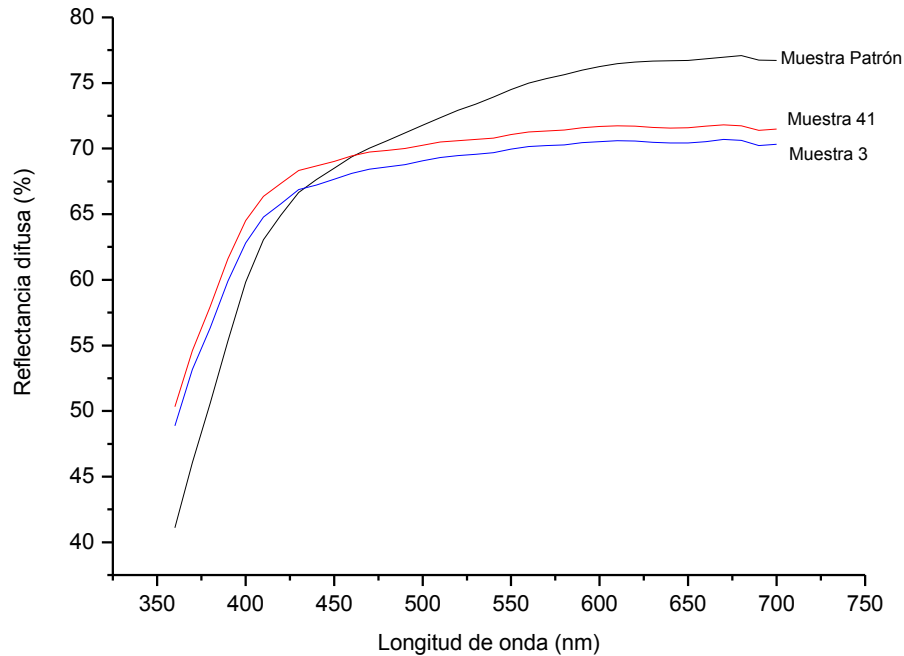


Aunque un mayor brillo supone la presencia de una mayor cantidad de fase vítrea, las fases cristalinas presentes (como silicato de circonio y óxido de circonio) parecen suficientes para opacificar y estas muestras tienen alta dispersión de la luz, con muy bajas absorciones, por su alta blancura. Esto está manifestado en los valores de  $K/S$  que para ambos tipos de silicato de circonio es similar al del patrón. Esto confirma los beneficios del uso de silicato de circonio, tanto desde la frita como a partir de partículas inmiscibles adicionadas en la formulación.

En la Figura 4-90 puede verse el espectro de reflectancia de las muestras, en donde se percibe que es un espectro muy continuo en toda la longitud de onda del visible, no hay absorción a longitud de onda específica debido a alteraciones del color, ni a absorciones asociadas a la pasta. Ambas muestras son muy opacas y con alto grado de blancura.

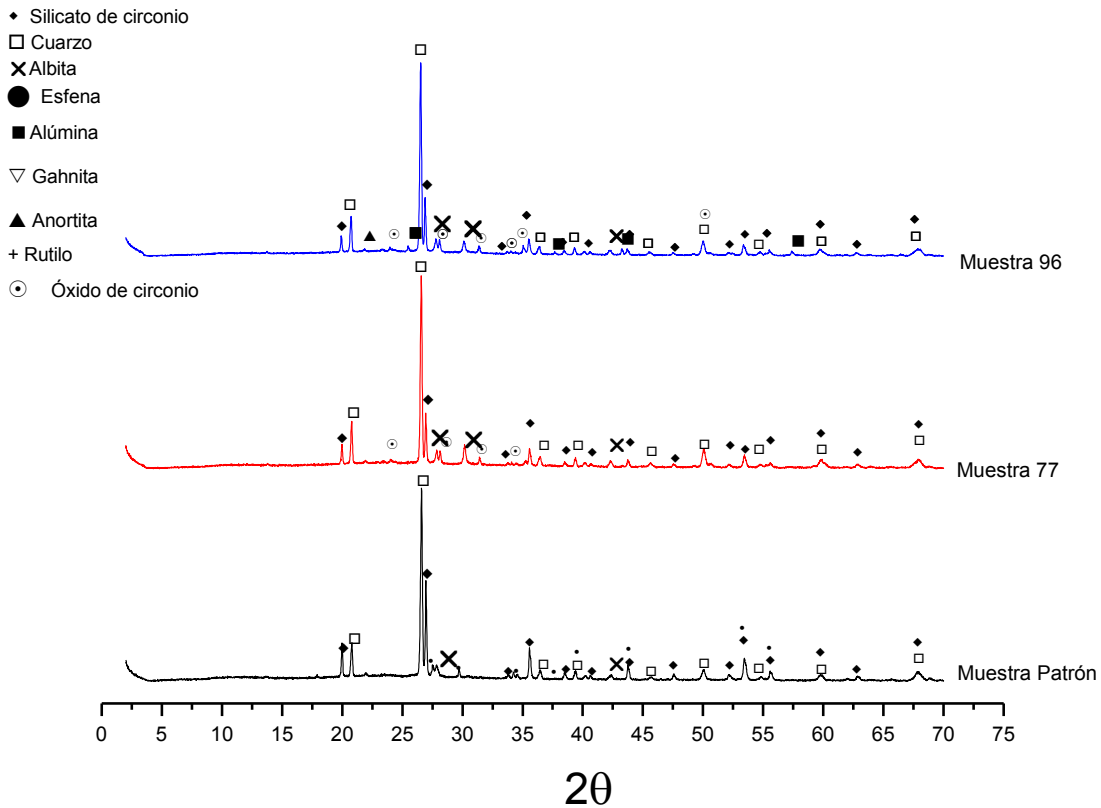
**Tabla 4-18:** Resumen de las fases identificadas por DRX y el desempeño de las muestras 3, 41 y el patrón.

	ENGOBE REFERENCIA	3	41
	Silicato de circonio 1 +Otro silicato de circonio	Sólo Silicato de circonio 1	Sólo Silicato de circonio 2
<b>Fases</b>	Ti	Zr	Zr
<i>Esfena</i>	x		
<i>Rutilo</i>			
<i>Alúmina</i>			
<i>Silicato de Circonio</i>	x	x	x
<i>ZrO<sub>2</sub></i>		x	x
<i>Cuarzo</i>	x	x	x
<i>Gahnita</i>			
<i>Albita-anortita</i>		x	x
<i>Willemita</i>			
<i>Wollastonita</i>			
<b>Desempeño</b>			
<i>Wi</i>	72,00	80,01	81,86
<i>K/S (460nm)</i>	0,07	0,07	0,07
<i>%R(460nm)</i>	69,46	68,11	69,44
<i>Brillo (60°)</i>	2,30	5,30	4,90
<i>L*</i>	88,62	86,69	86,96
<i>b*</i>	4,74	2,23	1,70

**Figura 4-90:** Espectro de reflectancia de las muestras 3, 41 y el patrón.

- Mezclas de alúminas y silicato de circonio 1 (muestras 77 y 96)

En la Figura 4-91 puede compararse el difractograma de las muestras con frita de circonio y mezclas de silicato de circonio con alúmina 2 y 3, con la muestra de referencia. Puede notarse que en estos engobes las fases identificadas fueron alúmina, como corindón, óxido de circonio y silicato de circonio. No hay fases que provengan de la reacción de la alúmina o del silicato de circonio con los demás componentes, por lo que se conservan. La sílice de las materias primas incorporada en la fase vítrea puede reaccionar con el calcio proveniente de la frita y formar algo de wollastonita (silicato de calcio).

**Figura 4-91:** Difractograma de rayos X de las muestras 77, 96 y el patrón.

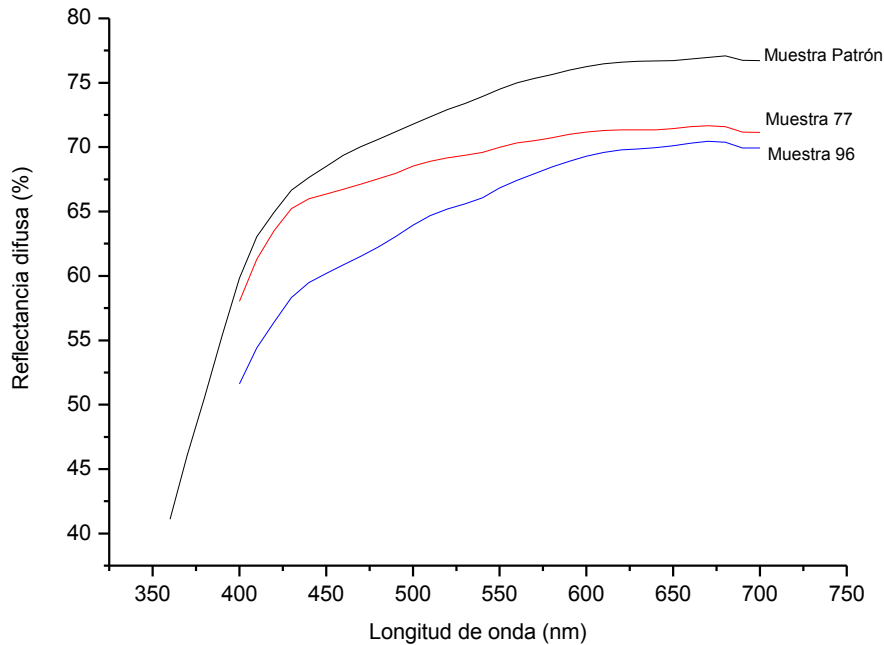
Con frita de circonio, aunque son altos los índices de blancura con respecto a frita de titanio (Tabla 4-19), el porcentaje de reflectancia no es superior. Esto está relacionado con la naturaleza de las fases cristalinas formadas y con la cantidad de fase vítrea. Estos engobes tienen altos índices de blancura, ya que aunque tienen más bajos valores de la coordenada  $L^*$ , la coordenada  $b^*$  también disminuye, lo cual compensa.

La fundencia de estos engobes favorece la formación de mayor cantidad de fase vítrea y menor cantidad de fase cristalina en relación a mezclas con frita de titanio, por lo que no hay tanta fase dispersa y bajan las reflectancias y el valor de  $L^*$ . En la curva de la Figura 4-92 puede verse que la muestra con alúmina 3, presenta un decaimiento al inicio del espectro, lo que puede dar una idea de que la alúmina 3 por ser más fina, se disuelve e incrementa la fase vítrea en detrimento de la fase dispersa, disminuyendo la reflexión difusa de la luz. Ese incremento de la fase vítrea también hace que el engobe tenga menos obstáculo para la luz y la deje pasar, aumentando la translucidez del engobe permitiendo visualizar el color del soporte. Si bien el engobe 96 no alcanza a tener una

depresión marcada por absorción de la luz, en el rango donde la pasta presenta su máxima absorción, comienza a notarse una caída de la reflectancia, debida muy seguramente al efecto de absorción del soporte. Esto también se revela en un valor de  $K/S$  más alto, ya que así no haya una mayor absorción por la coloración del engobe, a medida que disminuye la dispersión, la relación  $K/S$  aumenta.

**Tabla 4-19:** Resumen de las fases identificadas por DRX y el desempeño de las muestras 77, 96 y el patrón.

	<b>ENGOBE REFERENCIA</b>	<b>77</b>	<b>96</b>
	Silicato de circonio 1	Sólo alúmina 2 (+silicato de circonio 1)	Sólo alúmina 3 (+silicato de circonio 1)
<b>Fases</b>	Ti	Zr	Zr
<i>Esfena</i>	x		
<i>Rutilo</i>			
<i>Alúmina</i>		x	x
<i>Silicato de Circonio</i>	x	x	x
<i>ZrO<sub>2</sub></i>		x	x
<i>Cuarzo</i>	x	x	x
<i>Gahnita</i>			
<i>Albita-anortita</i>		x	x
<i>Willemita</i>			
<i>Wollastonita</i>			x
<b>Desempeño</b>			
<i>Wi</i>	72,00	76,58	67,01
<i>K/S (460nm)</i>	0,07	0,083	0,126
<i>%R(460nm)</i>	69,46	66,73	60,86
<i>Brillo (60°)</i>	2,30	2,20	2,50
<i>L*</i>	88,62	86,31	84,83
<i>b*</i>	4,74	3,24	5,94

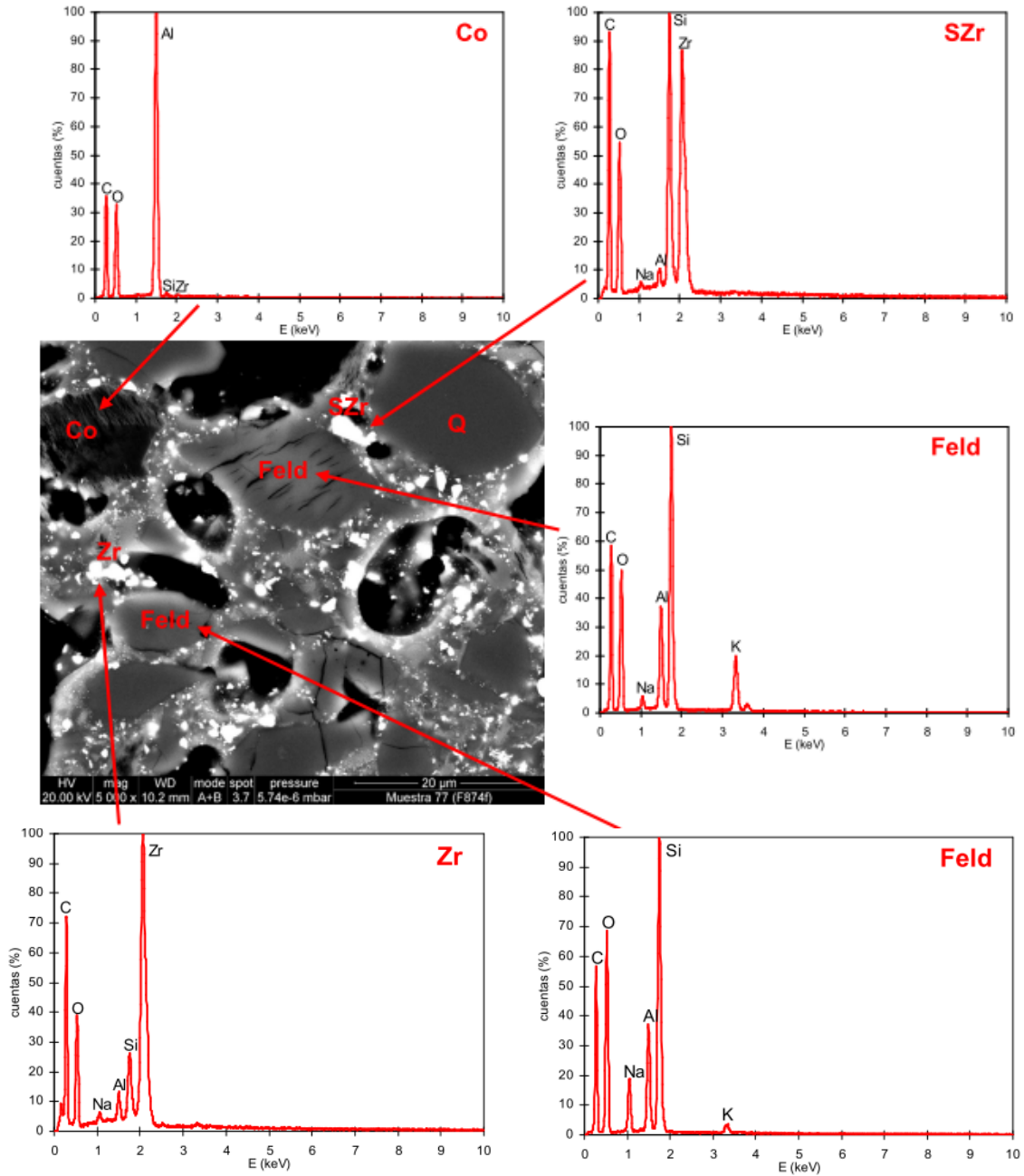
**Figura 4-92:** Espectro de reflectancia de las muestras 77, 96 y el patrón.

En la Figura 4-93 se puede observar la micrografía MEB de la muestra 77, la cual se analizó para conocer más a fondo la microestructura del engobe y determinar las características de las fases presentes, que fueron identificadas por DRX. Adicional poder comparar el mecanismo de opacificación de este engobe con el observado para la muestra 78, en la cual también se tenía alúmina y silicato de circonio pero con frita de titanio. La muestra 77 (Frita de circonio y mezcla de alúmina 2 con silicato de circonio 1) fue identificada como FZr-Zr. Las principales fases cristalinas identificadas en este engobe son: corindón (Co), cuarzo (Q), feldespato sódico/potásico (Feld), silicato de circonio (SZr) y circona (Zr). Lo que concuerda con lo identificado en el DRX.

La presencia de circona ( $ZrO_2$ ) en este engobe (Zr) se debe a la cristalización de esta fase durante el enfriamiento de la frita en su proceso de fabricación, esto es coherente con lo observado en el DRX de la frita, donde se encontró la fase cristalina circona. En efecto, en aquellas zonas de frita fundida muy ricas en circonio, la tendencia a la formación de circona durante el enfriamiento es elevada debido a que la solubilidad de esta fase en el vidrio es baja.



**Figura 4-93:** Identificación de fases en la muestra “FZr-Zr”: Q) cuarzo, Co) Corindón, Zr) Óxido de circonio, SZr), silicato de circonio, Feld (feldespato sódico/potásico)

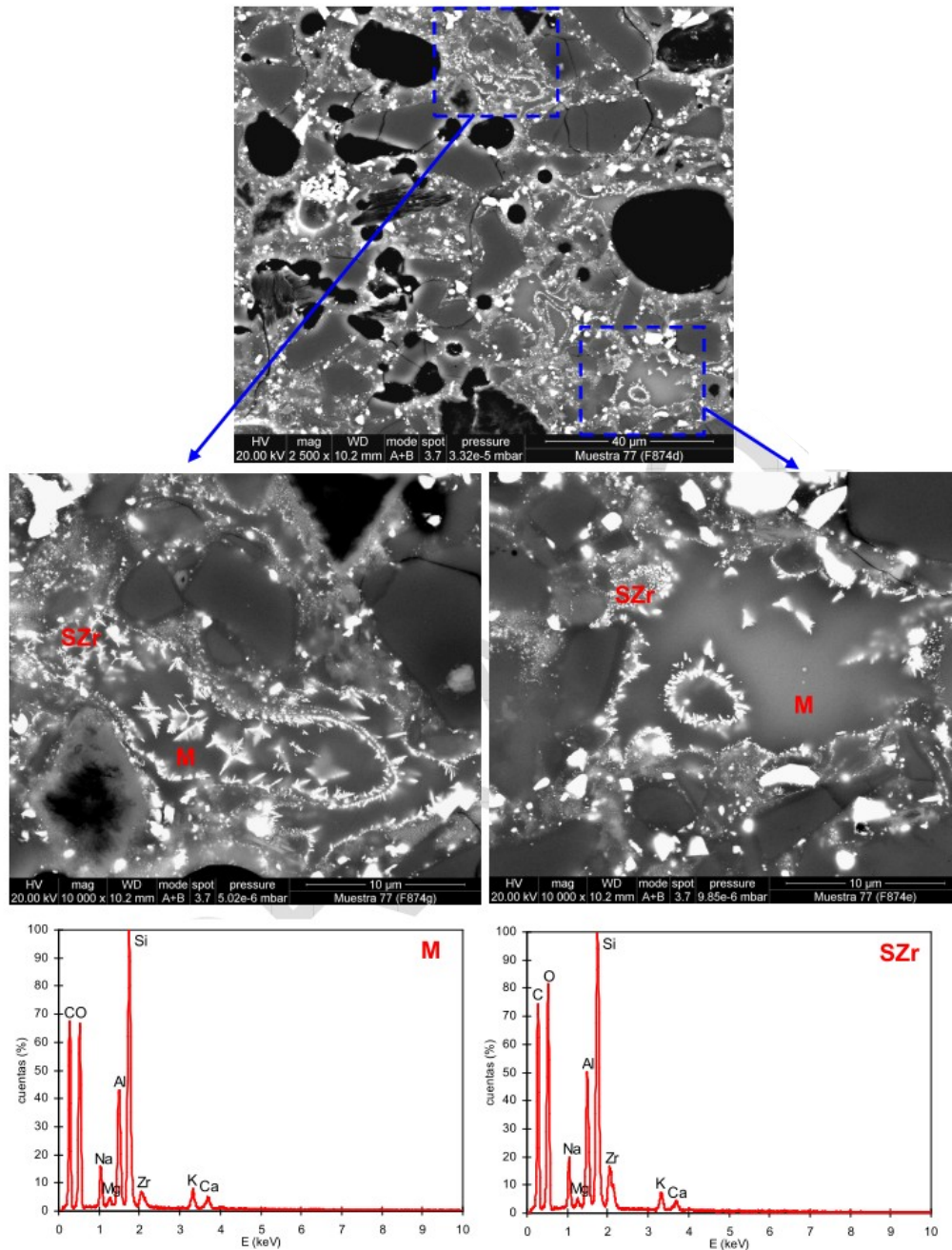


Se comprueba que al sustituir la frita de titanio en el engobe FTi-Zr (muestra 44) por la frita de circonio en este engobe, no sólo cambia la naturaleza de la fase que desvitrifica, sino también el mecanismo de cristalización que pasa de ser másico, en el caso de la frita de titanio, a superficial, mayoritariamente, en el caso de la frita de circonio (Figura 4-94). En consecuencia, la microestructura del engobe, en general, y de la matriz vítrea en particular, es claramente diferente. Para el caso de frita de titanio, al ser la cristalización másica, se favorece la obtención de valores más altos para la coordenada  $L^*$  y valores más altos de reflectancia. Para frita de circonio dado que la cristalización es superficial, para aumentar estos valores se podría tener en cuenta que es necesario una mayor grado de molienda de la frita para aumentar el área superficial y por tanto la reactividad.

El comportamiento con frita de titanio es muy diferente al observado con frita de circonio. Comparado con el caso de frita de circonio, con frita de titanio la esfena se forma en mayor cantidad y menor tamaño que los cristales de silicato de circonio por lo que puede resultar en  $L^*$  más elevados.

Para los engobes con frita de circonio, cuando se hizo el análisis individual de cada variable respuesta del DOE MIX combinado, se observó que los silicatos de circonio aumentan la coordenada  $L^*$ . Con esta frita se incorporan en el sistema cristales de óxido de circonio formados durante el enfriamiento de la frita y que permanecen intactos en la cocción del engobe. Adicionalmente, durante la cocción, se forma silicato de circonio por desvitrificación. Ambas fases de índice de refracción elevado y alta blancura favorecen altos  $L^*$ . Como se halló en estudios anteriores [20] en engobes con frita de circonio la fase responsable de la blancura es el circón que se produce por desvitrificación a partir de la frita. El silicato de circonio se produce por etapas, primero la formación de unidades estructurales de óxido de circonio que luego, se difunden a través de la fase vítrea hasta la interfase cristal-vidrio y luego los cristales se desarrollan [41].

**Figura 4-94:** Matriz vítrea (M) y silicato de circonio (SZr) en el engobe “FZr-Zr”.



Las alúminas exhibieron un comportamiento muy favorable en relación a la reflectancia a 460 nm como variable respuesta. Las partículas de alúmina pueden quedar sin fundir y esto hace que haya alta dispersión y alta reflectancia difusa al chocar la luz con ellas. Además, pueden formar fases con el óxido de cinc, como la gahnita, que por su índice de

refracción, desvían la luz y favorecen la opacidad. Entre más fina sea la alúmina se favorece la formación de gahnita como se evidenció en los MEB, ya que la reacción es completa y los cristales de gahnita quedan de un tamaño apto para impedir el paso de la luz [35] [37].

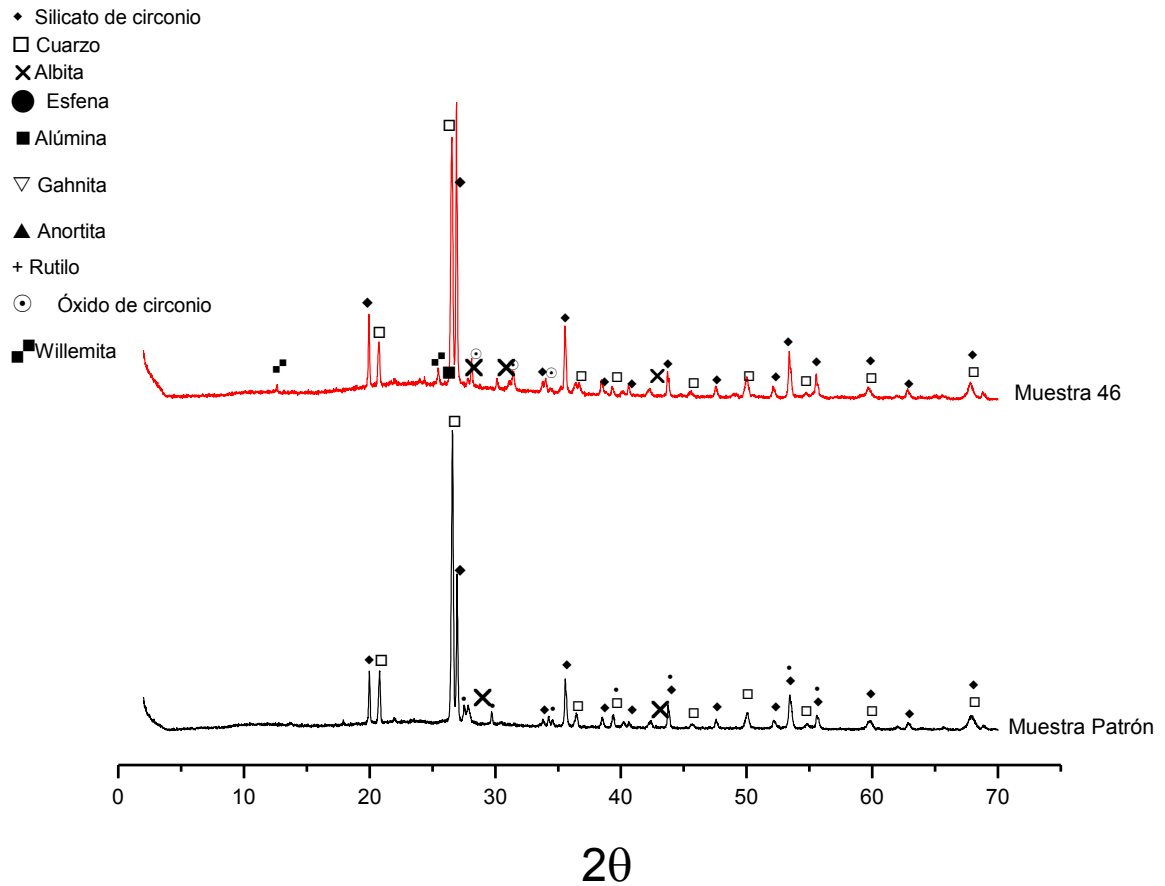
Aunque con frita de circonio los índices de blancura son altos con respecto a frita de titanio, el porcentaje de reflectancia no es superior, como se aprecia en la Tabla 4-19. Hay más volumen de la fase esférica formada y su tamaño es inferior a una micra. Esto se debe a que la temperatura de separación de fases de la frita de titanio es más baja y ya que esto precede a la desvitrificación, colabora a la formación de mayor número de cristales. Adicionalmente, la desvitrificación para el caso de la frita de titanio es másica, comparado con la frita de circonio que tiene una desvitrificación superficial alrededor de los granos de frita. Esto sugiere que para aumentar la conversión del silicato de circonio a partir de la frita, se debe aumentar el área superficial, lo cual se puede lograr por medio de una frita más fina (molturar) o con agentes nucleantes, en un estudio posterior.

- Mezclas de silicato de circonio 1 y ZnO (muestra 46)

En la Figura 4-95 puede compararse el difractograma de las muestras con frita de circonio y mezclas de silicato de circonio con óxido de cinc, con la muestra de referencia. Puede notarse que además del silicato de circonio y el óxido de circonio, se observa la presencia de willemita cuyo índice es 1,7, la cual favorece la opacidad. Su presencia se relaciona con la reactividad del cinc que forma willemita, ya que no hay alúmina para favorecer la formación de gahnita. Debido a la ausencia de titanio, no se presenta una interacción negativa con cinc, que afecte tanto el índice de blancura como la reflectancia.

Como se visualiza en la Tabla 4-20, la muestra 46 presentó un brillo alto (37,40), lo que se correlaciona con la medida de reflectancia. El óxido de cinc incrementa la cantidad de fase vítrea, porque baja la viscosidad y el engobe queda con menos fase dispersa. Esto ocasiona que la reflectancia difusa y la coordenada  $L^*$  sean menores, porque gran parte de la luz se refleja especularmente en la superficie (brillo) y no hay una dispersión efectiva de la luz.

**Figura 4-95:** Difractograma de rayos X de la muestra 46 y el patrón.

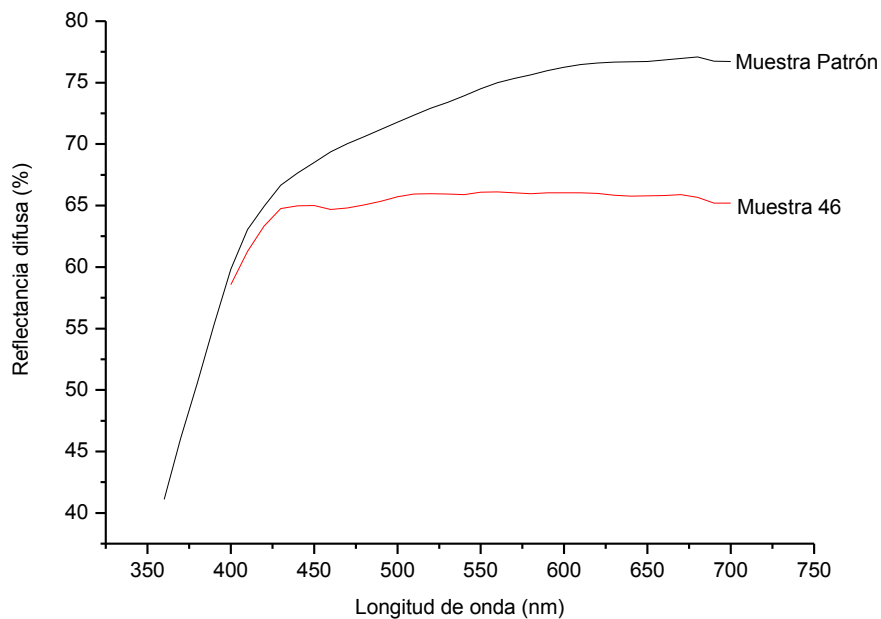


En el valor de  $K/S$  (Tabla 4-20) se ve un aumento a consecuencia de que la dispersión de la luz es menor, ya que la absorción sigue siendo baja por la alta blancura que tiene la muestra. En la Figura 4-96 puede verse que en el espectro de reflectancia presenta una ligera depresión en el rango de longitudes de onda donde la pasta presenta la máxima absorción. Esto sumado a que el engobe físicamente se aprecia translucido, es coherente con la baja dispersión del mismo. La baja dispersión surge como consecuencia de una alta formación de fase vítrea por la presencia de óxido de cinc, lo que causa que parte de la luz llegue hasta la interfaz pasta-engobe y refleje algo del color del soporte.

**Tabla 4-20:** Resumen de las fases identificadas por DRX y el desempeño de la muestra 46 y el patrón.

	ENGOBE REFERENCIA	46
	Silicato de circonio 1	Sólo ZnO (+silicato de circonio 1)
<b>Fases</b>	Ti	Zr
<i>Esfena</i>	x	
<i>Rutilo</i>		
<i>Alúmina</i>		
<i>Silicato de Circonio</i>	x	x
<i>ZrO<sub>2</sub></i>		x
<i>Cuarzo</i>	x	x
<i>Gahnita</i>		
<i>Albita-anortita</i>		x
<i>Willemita</i>		x
<b>Desempeño</b>		
<i>Wi</i>	72,00	82,63
<i>K/S (460nm)</i>	0,068	0,096
<i>%R(460nm)</i>	69,46	64,69
<i>Brillo (60°)</i>	2,30	37,40
<i>L</i>	88,62	85,81
<i>b</i>	4,74	1,06

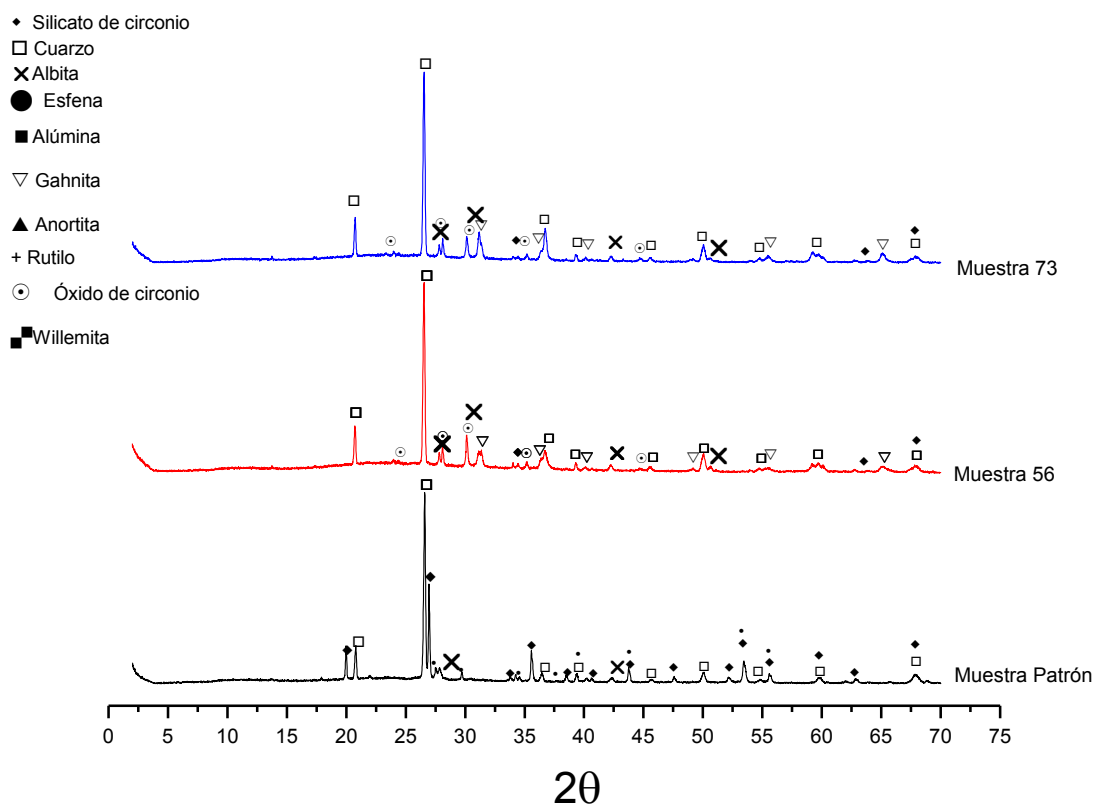
**Figura 4-96:** Espectro de reflectancia de la muestra 46 y el patrón.



▪ Mezclas de alúminas y ZnO

En la Figura 3-97 puede compararse los difractogramas de rayos X de las muestras con frita de circonio y mezclas de alúmina con óxido de cinc, con la muestra de referencia. Puede notarse que comparado con las mismas mezclas pero con frita de titanio, estas son mejores desde la apariencia, debido a la presencia de silicato de circonio, óxido de circonio y gahnita. Adicionalmente, estos engobes tienen bajos valores de b porque no hay rutilo ni fases de titanio-hierro que incrementen el color amarillo en los engobes. Todo el silicato de circonio y  $ZrO_2$  provienen de la frita de circonio porque estas mezclas no tienen silicato de circonio adicionado.

**Figura 4-97:** Difractograma de rayos X de las muestras 56, 73 y el patrón.



La formación de mayor fase vítrea, ocasionada por el ZnO provoca menores reflectancias difusas (especificidad excluida), o sea menor opacidad porque comparado con un engobe refractario tiene más fase reaccionada, es decir más fase vítrea que no opacifica. El mecanismo de opacificación en engobes es diferente que en esmaltes, porque en los

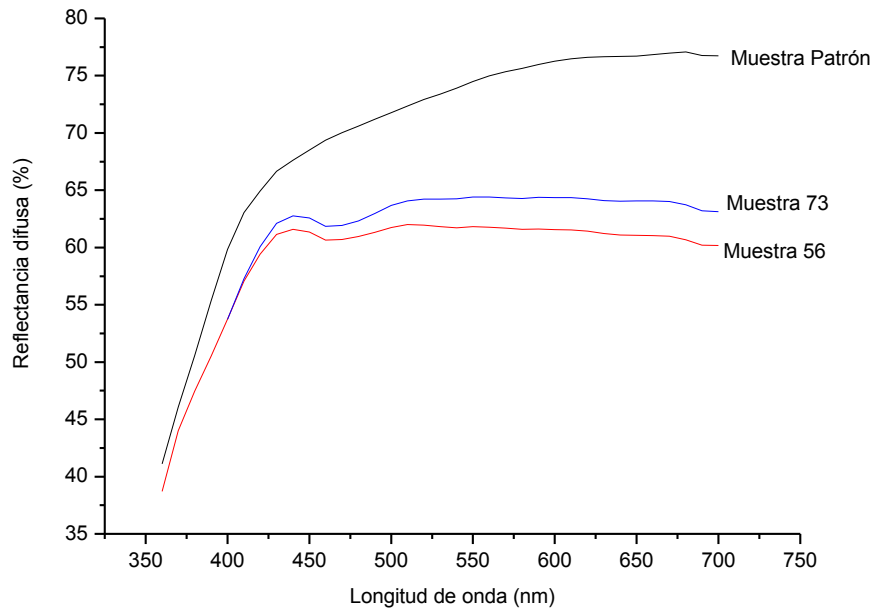
engobes no se tiene solo fase vítrea con cristales inmersos sino también poros, material sin reaccionar, etc.

En la Figura 4-98 puede verse que al tener menor cantidad de fases cristalinas que dispersen la luz, el engobe presenta de una manera marcada una absorción que corresponde a la pasta, que se deja ver, como consecuencia del paso de la luz a través del espesor del recubrimiento. A pesar de que los engobes presentan fases cristalinas suspendidas en la matriz vítrea, su cantidad y tamaño no parece ser suficiente para tener un engobe totalmente opaco.

**Tabla 4-21:** Resumen de las fases identificadas por DRX y el desempeño de las muestras 56, 73 y el patrón.

	<b>ENGOBE REFERENCIA</b>	<b>56</b>	<b>73</b>
	Silicato de circonio 1	Mezcla de ZnO+Alúmina 2	Mezcla de ZnO+Alúmina 3
<b>Fases</b>	Ti	Zr	Zr
<i>Esfena</i>	x		
<i>Rutilo</i>			
<i>Alúmina</i>			
<i>Silicato de Circonio</i>	x	x	x
<i>ZrO<sub>2</sub></i>		x	x
<i>Cuarzo</i>	x	x	x
<i>Gahnita</i>		x	x
<i>Albita-anortita</i>		x	x
<i>Willemita</i>			
<i>Wollastonita</i>			
<b>Desempeño</b>			
<i>Wi</i>	72,00	81,19	78,49
<i>K/S (460nm)</i>	0,068	0,128	0,118
<i>%R(460nm)</i>	69,46	60,66	61,86
<i>Brillo (60°)</i>	2,30	17,70	10,70
<i>L</i>	88,62	83,17	84,28
<i>b</i>	4,74	0,66	1,93



**Figura 4-98:** Espectro de reflectancia de las muestras 56, 73 y el patrón.

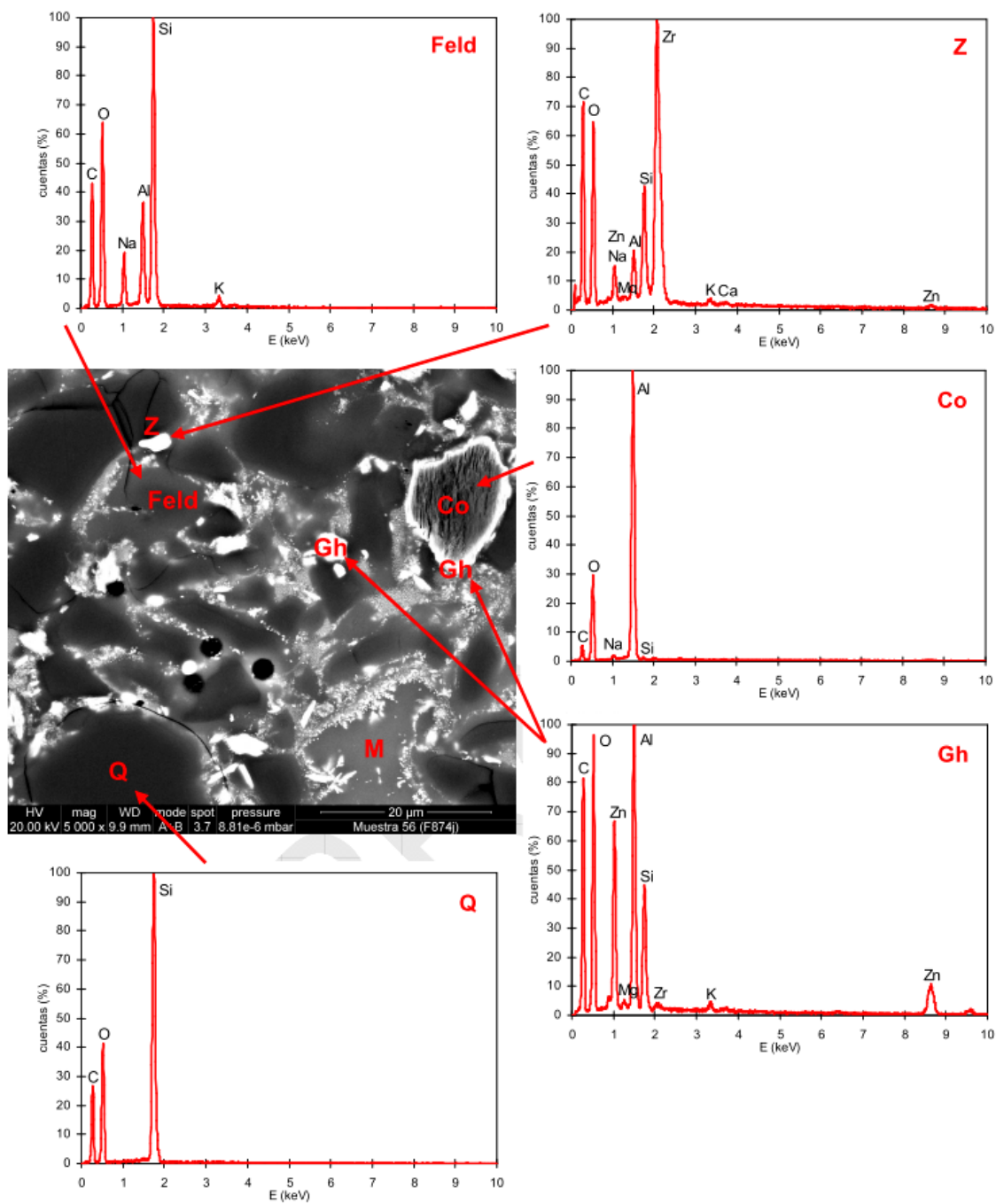
En la Figura 4-99 se muestra la microfotografía de la muestra 56 (Frita de circonio y mezcla de alúmina 2 con óxido de cinc, identificada como FZr-Zn), en la cual se distinguen como principales fases: cuarzo (Q), corindón (Co), feldespato sódico/potásico (Feld), silicato de circonio (SZr), circonita (Zr) y gahnita (Gh). Esto coincide con lo identificado por medio de DRX.

La sustitución, en este engobe, del silicato de circonio 1 por óxido de cinc, se traduce en dos cambios fundamentales: Por una parte, tiene lugar la formación de gahnita por reacción entre el óxido de cinc de la fase vítrea y el corindón, formando una costra alrededor de los cristales de alúmina (partículas 1 a 5 en Figura 4-100). El grado de transformación de corindón en gahnita, depende del tamaño del cristal de alúmina como puede comprobarse en la Figura 4-100. En efecto, la transformación de corindón en gahnita aumenta conforme se reduce el tamaño de la partícula (comparar espectros correspondientes a partículas 1 y 5), y es prácticamente completa para la partícula 7, de tamaño mucho más pequeño.

Por otra parte, la introducción en la composición de la matriz vítrea de un componente tan fundente como el ZnO, reduce considerablemente la viscosidad de

la fase líquida lo que se traduce, a su vez, en una disminución de la rugosidad superficial.

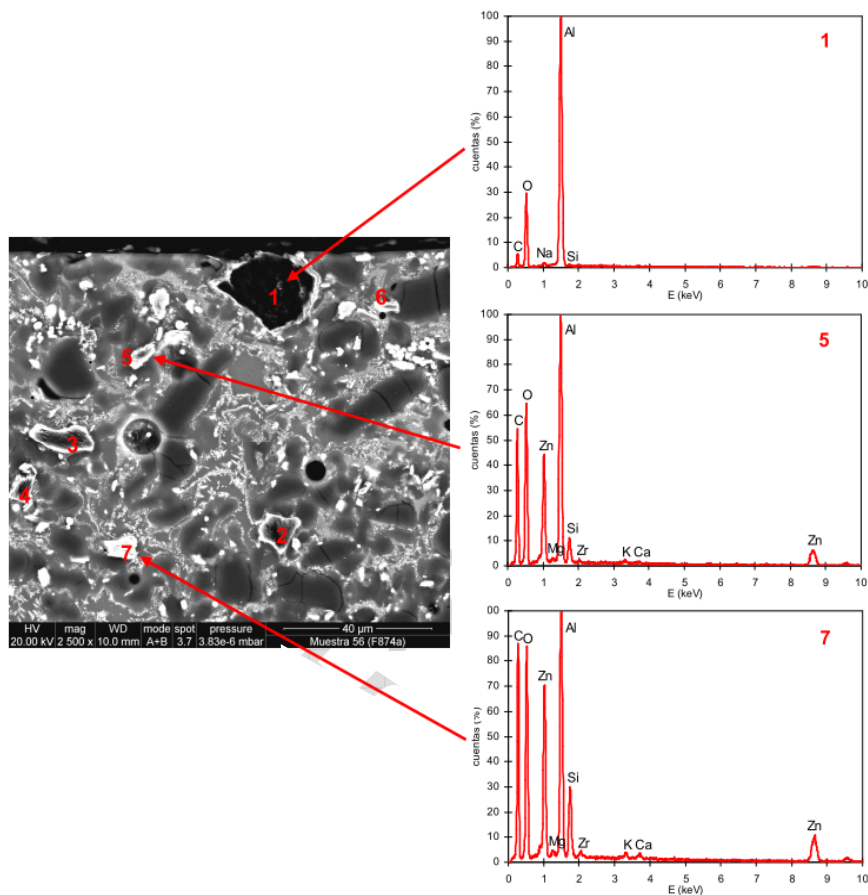
**Figura 4-99:** Identificación de fases en la muestra “FZr-Zn”: cuarzo (Q), corindón (Co), feldespato sódico/potásico (Feld), silicato de circonio (SZr), circonia (Z) y gahnita (Gh).



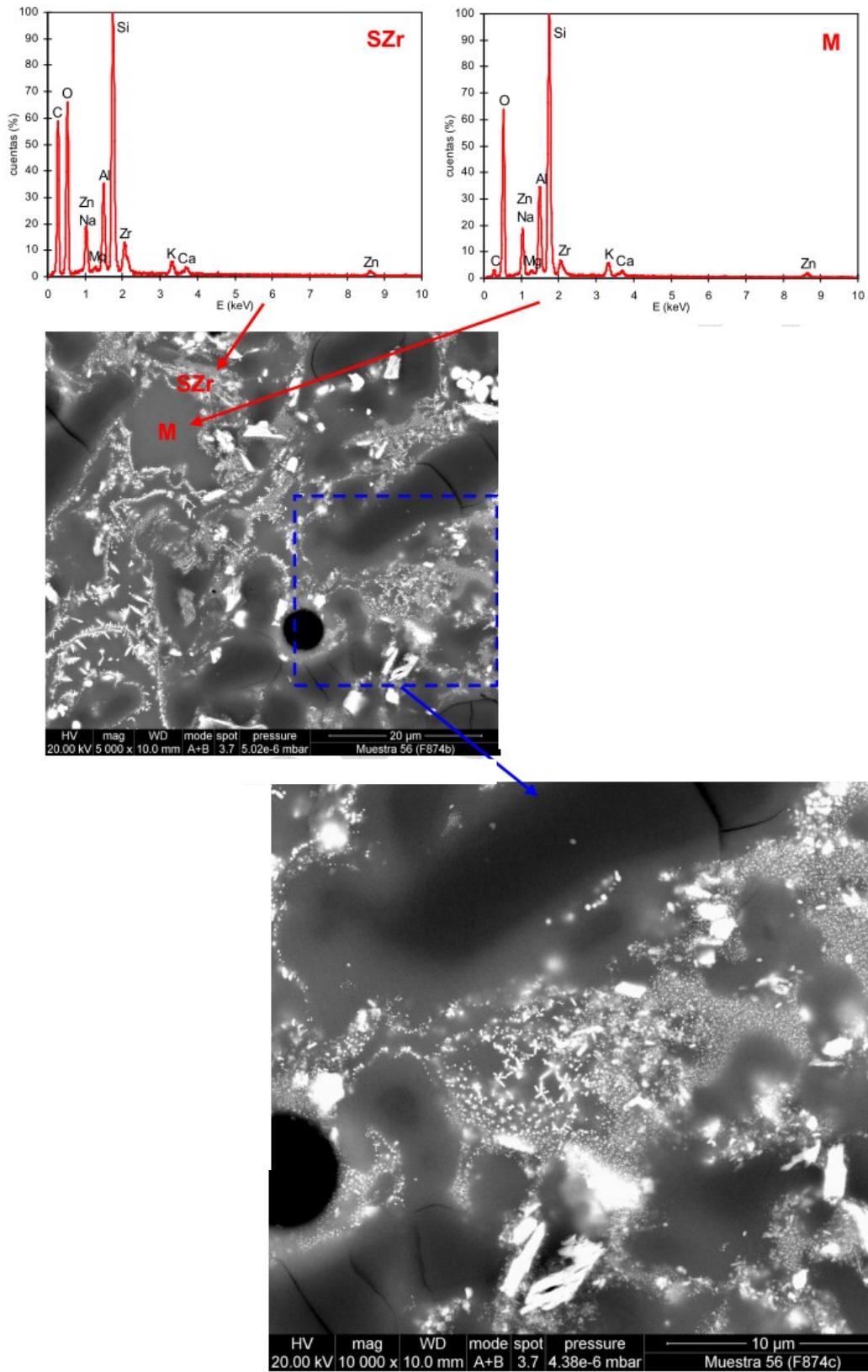
En lo referente a la desvitrificación de silicato de circonio (SZr) de la matriz vítrea, no se aprecian grandes diferencias respecto al engobe que contiene la misma proporción de frita de circonio (FZr-Zr) (Figura 4-101). Para frita de circonio en esmaltes se ha encontrado que el óxido de cinc y la alúmina actúan como estabilizantes y el óxido de hierro puede ayudar a la cristalización de circón[47].

Con frita de titanio la opacidad se produce por pequeños y abundantes cristales de esfena o titanita que desvitrifican en la cocción del engobe. Con frita de circonio, además de los cristales de óxido de circonio contenidos en la frita que permanecen insolubles, se presenta la desvitrificación de silicato de circonio a partir de la frita. Para el caso de frita de titanio, la cristalización es másica mientras que para frita de circonio es superficial, lo que influye sobre la opacidad obtenida con una y otra frita.

**Figura 4-100:** Formación de gahnita a partir de partículas de alúmina en la muestra “FZr-Zn”.



**Figura 4-101:** Formación de silicato de circonio en la muestra “FZr-Zn”.



## **4.5 Caracterización microestructural de las mezclas con alúminas de diferente tamaño y diferente cristalinidad.**

Las muestras estudiadas para evaluar el efecto de la cristalinidad y tamaño de partícula de la alúmina, fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X para detectar las fases cristalinas presentes. Algunas de estas muestras coinciden con las observadas en el microscopio electrónico de barrido, por lo que se utilizó esta información para ahondar en las explicaciones sobre el mecanismo de formación de dichas fases y en la interacción de los componentes del engobe, de cara a la opacidad y la apariencia observada. Las muestras 77, 78 y 56 escogidas del DOE tamizaje para la observación microscópica, corresponden también a la muestra 4, 6 y 7 del DOE cristalinidad, respectivamente. Y la muestra 44 del DOE tamizaje corresponde a la muestra 3 del DOE tamaño de partícula. Esto quiere decir que estas mezclas con las correspondientes combinaciones de frita, estuvieron presentes en ambas etapas de experimentación y fueron seleccionadas para profundizar, debido a que, o bien, presentaron un buen desempeño en relación a las variables estudiadas o no se comportaron bien de acuerdo a las características buscadas. Además, eran mezclas claves porque contenían alúmina, óxido de cinc y silicato de circonio con alúmina, para ver la reactividad de la alúmina en presencia de los dos componentes y el efecto de estas combinaciones para las dos fritas usadas.

En la Tabla 4-22 y Tabla 4-23, se presentan las fases identificadas por DRX en cada una de las mezclas. Puede verse que si se comparan las muestras con frita de titanio con las de frita de circonio, las fases diferenciadoras son la esfena o titanita y el óxido de circonio. Igualmente para engobes que incluyen mezclas de alúmina y zinc, la fase característica es la gahnita. El silicato de circonio está presente en los engobes tanto cuando es adicionado individualmente, como cuando se incorpora una frita de circonio. Engobes con alúmina, también contienen la fase corindón, procedente de la alúmina que ha quedado sin reaccionar. Aunque en algunas muestras (como la muestra 3 y 6 del DOE tamaño de partícula y muestra 5 del DOE cristalinidad) esta fase no ha sido detectada, esto no quiere decir que no se encuentre sino que tal vez esté en baja proporción en la porción del recubrimiento analizado.

Engobes con frita de titanio podrían presentar cristales de rutilo para los cuales el DRX tampoco ha sido muy concreto debido a que los picos característicos de esta fase se solapan con algunos de óxido de circonio o de esfena. Todas las muestras presentan la fase albita y/o anortita, asociada a la presencia de feldespato sin fundir en las muestras, corroborada en las micrografías del MEB (Figura 4-78). La presencia de estas dos fases obedece a la transformación de dicho material de albita a anortita, por difusión de calcio. Por tanto las partículas de feldespato quedan en la microestructura del engobe después de la cocción.

Igualmente, en todas las mezclas se vio la presencia de cuarzo, como material infundido dentro del engobe (Figura 4-80). Por el ciclo de cocción rápido al que se sometieron las muestras y el tamaño de los materiales, algunas partículas, sobre todo las más refractarias, quedan sin fundir inmersas en la matriz vítrea. De las micrografías MEB analizadas (Figura 4-80 y Figura 4-81), se observaron microgrietas en el interior de los granos de cuarzo sin fundir, asociadas probablemente al enfriamiento rápido de las muestras después de la cocción o al proceso de preparación de las muestras para ser observadas en el microscopio electrónico.

En la muestra 1 del DOE tamaño de partícula se detecta wollastonita ( $\text{CaSiO}_3$  - silicato cálcico). Este engobe fue elaborado a partir de frita de circonio, alúmina 3 y silicato de circonio 1. Esta fase se pudo formar a partir del calcio de la frita (que tiene 2,74%, según FRX) y de la sílice presente en las materias primas.

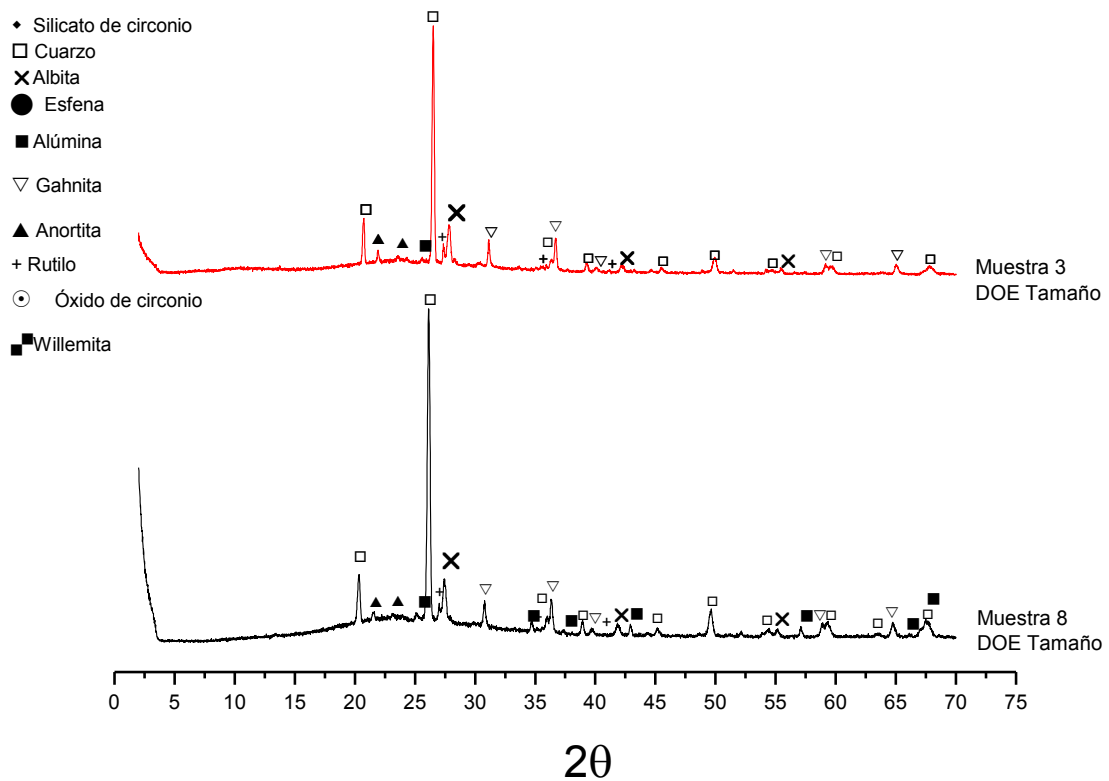
#### **4.5.1 Microestructura de engobes con alúminas de diferente tamaño de partícula**

En la Figura 4-102 se presentan los difractogramas de las muestras 3 y 8 del diseño factorial de tamaño de partícula, correspondientes a mezclas de alúmina 3 y alúmina 4, respectivamente, con óxido de cinc y frita de titanio. Puede notarse que la muestra 8 presenta mayor número de picos asociados a corindón, lo que se asocia con una mejor cristalización y puede también dar una idea que cuando se usa alúmina 4 (más gruesa) puede quedar más de este material sin reaccionar en el engobe, mientras que la más fina (alúmina 3) puede ser más reactiva y por eso el espectro presenta menores picos de corindón. En los difractogramas puede observarse que estos son engobes con un contenido de fases cristalinas inferior, no hay presencia de fases de circonio (silicato de

circonio y óxido de circonio), ya que no hay materias primas fuentes de este elemento. Esto afecta el desempeño del engobe, reduciendo los valores de reflectancia y de la coordenada L\*, como se aprecia en la Tabla 4-22. El alto valor de la coordenada b\* también es asociado a la presencia de rutilo para ambas muestras. La ausencia de la fase esfena, impedida por la presencia de cinc con frita de titanio, también provoca la reducción de la reflectancia difusa y los bajos valores de la coordenada L\*.

Las muestras presentan picos asociados a la anortita. Tal y como se observó en las micrografías del microscopio electrónico de barrido (Figura 4-86). Esta fase se forma por desvitrificación a partir del calcio proveniente de la frita y de la alúmina y sílice de las materias primas. Esta fase atrapa el calcio presente que para otros engobes se consume en la formación de esfena, pero que para este caso se inhibe en presencia de cinc.

**Figura 4-102:** Difractograma de rayos X de las muestras 3 y 8 del DOE factorial para evaluar el tamaño de partícula.



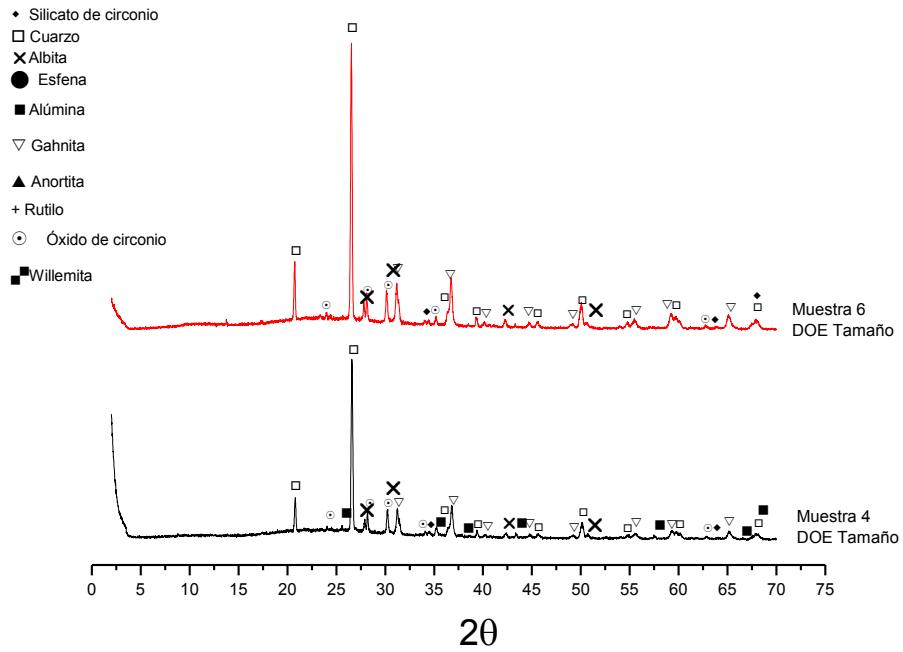
En la Figura 4-103 se presentan los difractogramas de las muestras 6 y 4 del diseño factorial de tamaño de partícula, correspondientes a mezclas de alúmina 3 y alúmina 4, respectivamente, con óxido de cinc y frita de circonio. Al igual que las muestras 3 y 8, que contienen alúmina y óxido de cinc pero con frita de titanio, con alúmina 4 el difractograma presenta picos de corindón, lo que se relaciona con un mayor contenido de alúmina remanente que quedo sin reaccionar, por ser de un tamaño de partícula más grueso. Adicionalmente, los picos de gahnita con la alúmina más reactiva son de una intensidad superior, lo que da una idea de una mayor reacción entre la alúmina y el cinc para formar esta fase. Esto es coherente con lo encontrado en las micrografías del microscopio electrónico de barrido, donde para partículas de menor tamaño de alúmina la transformación de los granos de alúmina a gahnita fue completa (Figura 4-100). Dado que estos engobes tienen frita de circonio, adicionalmente a la gahnita, se forman óxido de circonio y silicato de circonio, lo que incrementa su desempeño (valores mayores de reflectancia y coordenada  $L^*$ ) en comparación con las muestras 3 y 8.

En la Figura 4-104 se muestran los espectros de difracción de rayos X de las muestras 1 y 5 del diseño factorial de tamaño de partícula, correspondientes a mezclas de alúmina 3 y alúmina 4, respectivamente, con silicato de circonio 1 y frita de circonio. Los difractogramas permiten detectar la presencia de alúmina en su fase corindón. En estas mezclas la alúmina parece no reaccionar para formar fases como la gahnita. Para la muestra 1 (con alúmina 3) los picos correspondientes a la alúmina son más tenues, lo que puede dar una idea de la posible disolución de parte de la alúmina como consecuencia de su tamaño fino de partícula. Esta disolución ocasiona reducción en la fase que dispersa la luz y por tanto la muestra 1 tiene menores valores de reflectancia y coordenada  $L^*$  (Tabla 4-22).

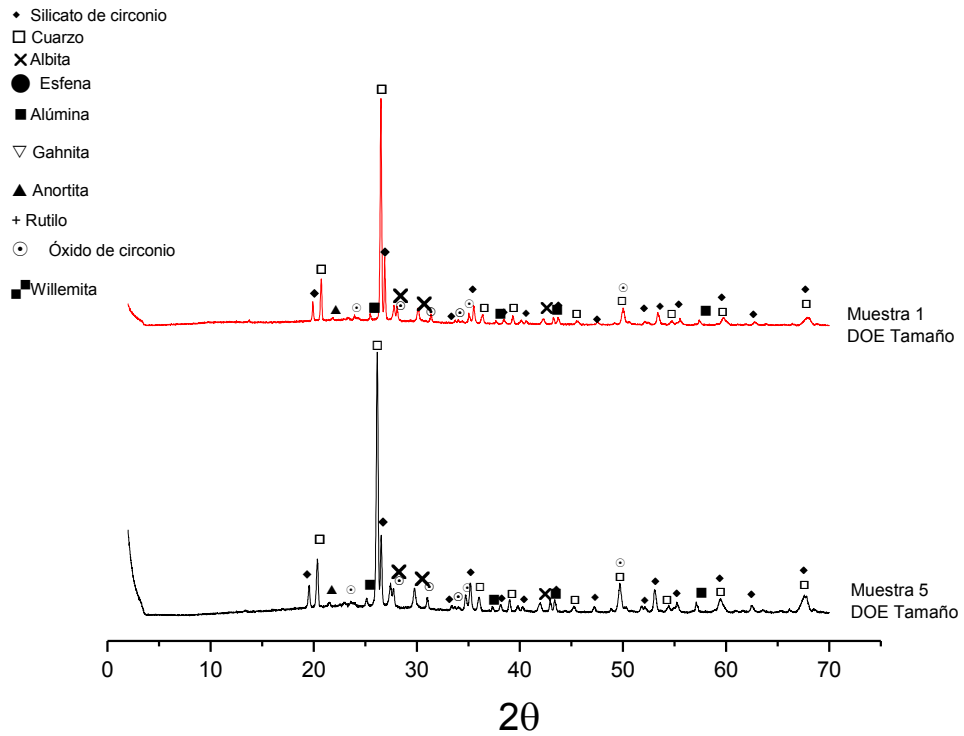
En estas muestras están presentes también las fases silicato de circonio y óxido de circonio, que contribuyen al desempeño de los engobes. La fase albita y anortita fue identificada en ambas muestras, ya que como fue observado en las micrografías MEB (Figura 4-93), parte del feldespato queda sin reaccionar en la microestructura del engobe.



**Figura 4-103:** Difractograma de rayos X de las muestras 6 y 4 del DOE factorial para evaluar el tamaño de partícula.

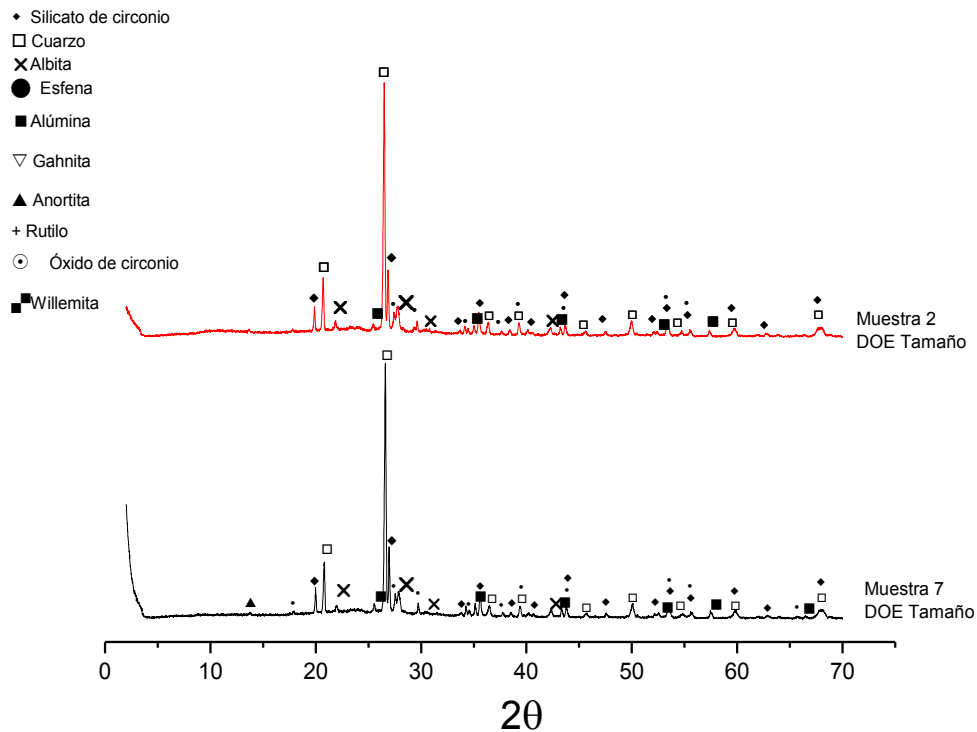


**Figura 4-104:** Difractograma de rayos X de las muestras 1 y 5 del DOE factorial para evaluar el tamaño de partícula.



En la Figura 4-105 se pueden apreciar los espectros de difracción de rayos X de las muestras 2 y 7 del diseño factorial de tamaño de partícula, correspondientes a mezclas de alúmina 3 y alúmina 4, respectivamente, con silicato de circonio 1 y frita de titanio. En estas mezclas, al igual que las mismas mezclas pero con frita de circonio, la alúmina parece no reaccionar para formar otras fases.

**Figura 4-105:** Difractograma de rayos X de las muestras 2 y 7 del DOE factorial para evaluar el tamaño de partícula.



Para la muestra 2 (con alúmina 3) algunos de los picos de corindón parecen menos intensos, lo que puede dar una idea, como se observó anteriormente para la muestra 1, de la posible disolución de parte de la alúmina como consecuencia de su tamaño de partícula fino. Esta disolución ocasiona reducción en la fase que dispersa la luz y por tanto la muestra 2 tiene valores de reflectancia y coordenada  $L^*$ , ligeramente inferiores a los de la muestra 7 (Tabla 4-22).

En estas muestras está presente la fase esfena que contribuye al buen desempeño de los engobes, ya que como se observó en las micrografías MEB (Figura 4-79), al ser producida por la desvitrificación de la frita y de forma másica, su tamaño de partícula y

volumen es adecuado para una excelente dispersión de la luz. Adicionalmente, ya que tienen adición de silicato de circonio 1, este permanece intacto en el engobe, lo cual contribuye, al igual que la esfena a tener estos altos valores de  $L^*$  y de reflectancia difusa. Se distinguen además, las fases albita y anortita.

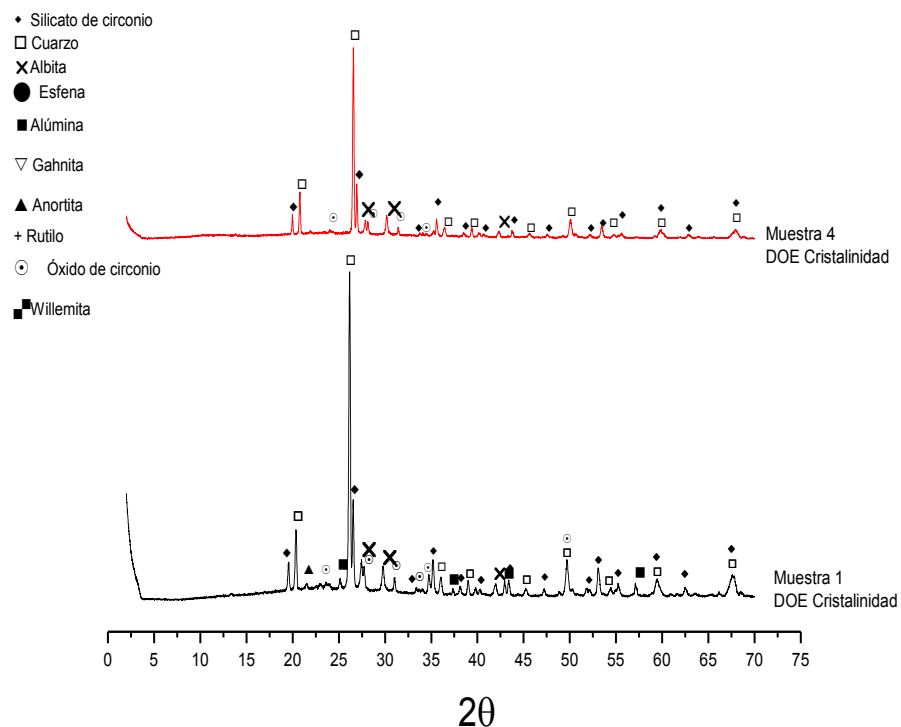
#### **4.5.2 Microestructura de engobes con alúminas de diferente cristalinidad**

En la Figura 4-106 se pueden apreciar los espectros de difracción de rayos X de las muestras 1 y 4 del diseño factorial de cristalinidad, correspondientes a mezclas de alúmina 4 y alúmina 2, respectivamente, con silicato de circonio 1 y frita de circonio. En la muestra 1 se distinguen los picos asociados a la alúmina remanente, la cual contiene la alúmina más cristalina (alúmina 4). Por ser más cristalina tiene más baja reactividad que la alúmina amorfa, por lo tanto es posible que se incorpore menos en la fase vítrea. Aunque ambas muestras en realidad tienen un comportamiento y valores de las variables respuesta muy similares (Tabla 4-23). Adicional a la alúmina, se tienen fases como el silicato de circonio y óxido de circonio, proveniente de la frita, que opacifican la muestra.

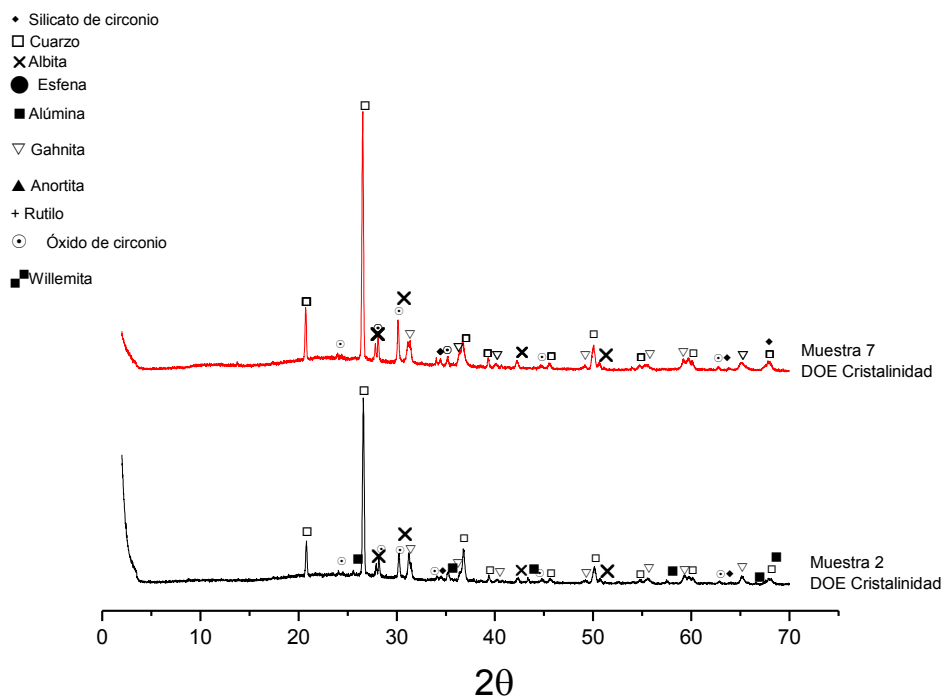
En la Figura 4-107 se visualizan los DRX de las muestras 2 y 7 del diseño factorial de cristalinidad, correspondientes a mezclas de alúmina 4 y alúmina 2, respectivamente, con óxido de cinc y frita de circonio.

En la muestra 2, se distinguen los picos asociados a la alúmina remanente. Esta muestra contiene la alúmina más cristalina (alúmina 4). Esto coincide con el análisis de la muestra 1, analizada anteriormente. Al ser más cristalina tiene más baja reactividad que la alúmina amorfa, por lo que es más posible que reaccione para formar fases como la gahnita. La muestra 2 presenta una reflectancia un poco superior y mayor valor de la coordenada  $L^*$ .

**Figura 4-106:** Difractograma de rayos X de las muestras 1 y 4 del DOE factorial para evaluar el efecto de la cristalinidad.



**Figura 4-107:** Difractograma de rayos X de las muestras 2 y 7 del DOE factorial para evaluar el efecto de la cristalinidad.



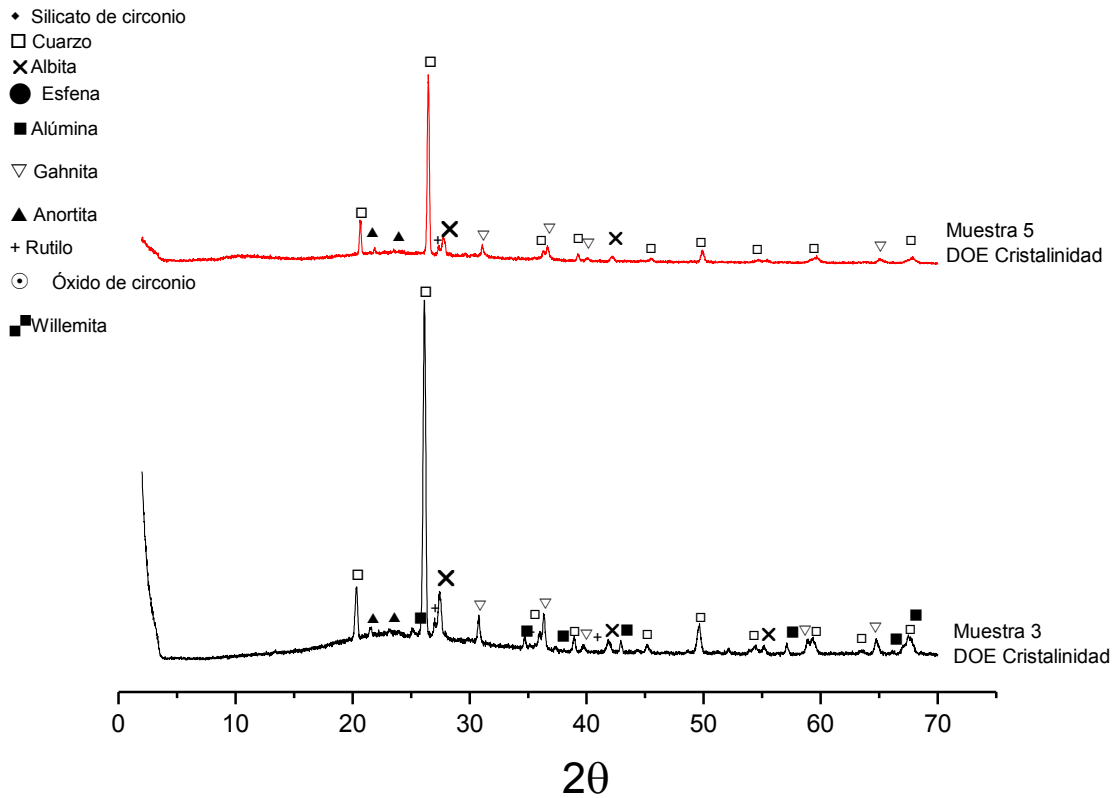
La Figura 4-108 presenta los DRX de las muestras 3 y 5 del diseño factorial de cristalinidad, correspondientes a mezclas de alúmina 4 y alúmina 2, respectivamente, con óxido de cinc y frita de titanio.

En la muestra 3 se observan los picos asociados a la alúmina remante, la cual contiene la alúmina más cristalina (alúmina 4). Esto coincide con el análisis de la muestra 1 y 2, ya abordados. Al ser más cristalina, la alúmina 4 tiene más baja reactividad que la alúmina amorfa. La muestra 3 exhibe también picos de gahnita con superior intensidad a la muestra 5, lo cual se manifiesta en el desempeño, ya que la muestra 3 tiene reflectancia a 460 nm y valor de coordenada  $L^*$  superiores (Tabla 4-23). Los valores de la coordenada  $b^*$  de ambas muestras son altos debido a que como se observa en la Figura 3-86 hay presencia de cristales de rutilo que hacen más amarillo el engobe. La muestra 5 presenta menor presencia de fases cristalinas opacificantes lo que también puede hacer su desempeño inferior. Adicionalmente, como ya se observó en el DRX, en estas muestras por la interacción con el óxido de cinc, no se forma la fase esfena, responsable de la opacidad y blancura de los engobes y dado que no tiene frita de circonio, tampoco cuenta con óxido de circonio, ni silicato de circonio.

En estas muestras hay presencia de anortita, con picos adicionales y más intensos que para el resto de los engobes, ya que como se visualizó en el análisis de las micrografías MEB (Figura 4-86), el calcio de la frita reacciona con la alúmina y sílice presentes para formar anortita y se convierte en el reactivo limitante para la formación de esta fase. influyendo también sobre la formación de la esfena, que necesita del calcio para su composición. Algo de la anortita y la albita observada en la identificación de fases por DRX, coincide con el feldespató infundido observado por MEB en la microestructura.

La Figura 4-109 presenta los DRX de las muestras 6 y 8 del diseño factorial de cristalinidad, correspondientes a mezclas de alúmina 2 y alúmina 4, respectivamente, con silicato de circonio y frita de titanio.

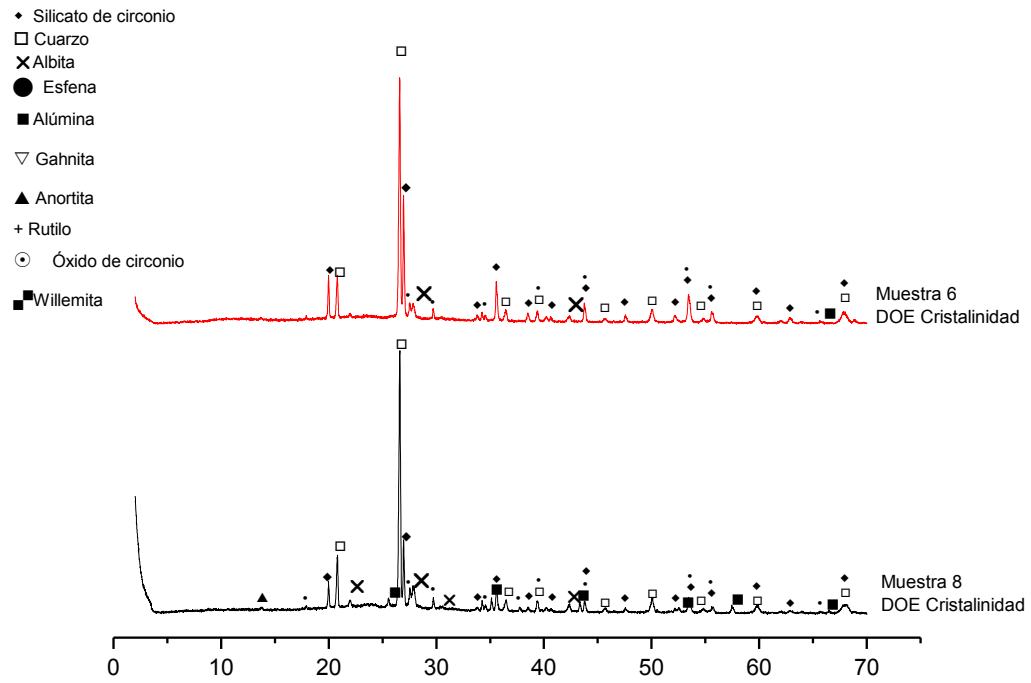
**Figura 4-108:** Difractograma de rayos X de las muestras 3 y 5 del DOE factorial para evaluar el efecto de la cristalinidad.



De nuevo se observa de la Figura 4-109 que la muestra con más fase alúmina es la muestra con la alúmina cristalina (alúmina 4). La muestra de mejor desempeño (alta reflectancia y alta blancura) es la muestra 6, lo que coincide con picos más intensos de las fases opacificantes como silicato de circonio. La fase esfena está presente en ambas muestras como responsable de la opacidad y blancura (altos valores de  $L^*$  y reflectancias difusas).

Cuando se usa una alúmina cristalina o una amorfa, o bien, una alúmina más fina y otra más gruesa, no hay ninguna diferencia en las fases identificadas. Como se ve, el efecto del componente usado y del tipo de frita es más relevante que la cristalinidad de la alúmina y que el tamaño del material opacificante usado.

**Figura 4-109:** Difractograma de rayos X de las muestras 6 y 8 del DOE factorial para evaluar el efecto de la cristalinidad de la alúmina.



**Tabla 4-22:** Resumen de las fases identificadas por DRX y el desempeño de las muestras del DOE factorial para evaluar el efecto del tamaño de partícula.

<b>EXPERIMENTOS DOE TAMAÑO DE PARTÍCULA</b>									
	<b>ENGOBE REFERENCIA</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
Tipo de frita	Ti	Zr	Ti	Ti	Zr	Zr	Zr	Ti	Ti
Tamaño Alúmina	NO	Alúmina 3	Alúmina 3	Alúmina 3	Alúmina 4	Alúmina 4	Alúmina 3	Alúmina 4	Alúmina 4
Componente	Silicato de circonio 1	Silicato de circonio 1	Silicato de circonio 1	ZnO	ZnO	Silicato de circonio 1	ZnO	Silicato de circonio 1	ZnO
<b>Fases- DRX</b>									
<i>Esfena</i>	x		x	?				?	?
<i>Rutilo</i>			?	x				x	x
<i>Alúmina (Corindón)</i>			x	x	x	x	?	x	x
<i>Silicato de circonio</i>	x	x	x		x	x	x	x	
<i>Óxido de circonio</i>		x			x	x	x		
<i>Cuarzo</i>	x	x	x	x	x	x	x	x	x
<i>Gahnita</i>				x	x		x		x
<i>Albita-Anortita</i>	x	x	x	x	x	x	x	x	x
<i>Wollastonita</i>		x							
<b>Desempeño</b>									
L	88,25	85,87	91,15	84,38	84,05	87,04	85,17	91,47	81,86
a*	-0,05	0,28	0,33	-1,1	-0,38	0,21	-0,44	-0,07	-0,67
b*	4,75	4,54	7,42	6,68	1,18	4,67	1,37	6,44	7,36
W <sub>Hunter</sub>	74	72,25	68,89	64,34	80,51	73,03	81,06	72,15	59,78
Brillo (60°)	2,6	2,7	2,4	17,3	22,3	2,4	17	2,4	20,7
%R 460nm	69,46	64,29	72,11	59,91	61,86	66,32	64,56	73,72	54,41



**Tabla 4-23:** Resumen de las fases identificadas por DRX y el desempeño de las muestras del DOE factorial para evaluar el efecto de la cristalinidad.

<b>EXPERIMENTOS DOE CRISTALINIDAD</b>									
	<b>ENGOBE REFERENCIA</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
Tipo de fritada	Ti	Zr	Zr	Ti	Zr	Ti	Ti	Zr	Ti
Componente	Silicato de circonio 1	Silicato de circonio 1	ZnO	ZnO	Silicato de circonio 1	ZnO	Silicato de circonio 1	ZnO	Silicato de circonio 1
Alúmina	NO	Alúmina 4	Alúmina 4	Alúmina 4	Alúmina 2	Alúmina 2	Alúmina 2	Alúmina 2	Alúmina 4
<b>Fases- DRX</b>									
<i>Esfena</i>	x			?		?	x		x
<i>Rutilo</i>				x		x	?		?
<i>Alúmina (Corindón)</i>		x	x	x	x	?	x	x	x
<i>Silicato de circonio</i>	x	x	x		x		x	x	x
<i>Óxido de circonio</i>		x	x		x			x	
<i>Cuarzo</i>	x	x	x	x	x	x	x	x	x
<i>Gahnita</i>			x	x		x		x	
<i>Albita-Anortita</i>	x	x	x	x	x	x	x	x	x
<i>Wollastonita</i>									
<b>Desempeño</b>									
L*	88,25	87,04	84,05	81,86	87,81	80,87	91,91	81,93	91,47
a*	-0,05	0,21	-0,38	-0,67	0,26	-0,62	-0,01	0,03	-0,07
b*	4,75	4,67	1,18	7,36	4,88	7,84	4,69	0,69	6,44
W <sub>Hunter</sub>	74	73,03	80,51	59,78	73,17	57,35	77,84	79,86	72,15
Brillo (60°)	2,6	2,4	22,3	20,7	2,3	18,8	2,4	17,3	2,4
%R 460nm	69,46	66,32	61,86	54,41	68,38	51,54	76,12	59,73	73,72



# 5. Conclusiones y recomendaciones

## 5.1 Conclusiones

- La metodología de diseño de experimentos resultó ser una muy buena herramienta, que contribuyó a facilitar el análisis de las variables cuestionadas en el presente trabajo y fue de gran ayuda en la extracción de las conclusiones.
- El estudio de la opacificación en engobes cerámicos requiere el análisis concertado de variables respuesta como índice de blancura, el brillo, las coordenadas colorimétricas, la reflectancia a 450 nm, y la permeabilidad. Una sola de estas variables no es suficiente para explicar los fenómenos implícitos que se llevan a cabo durante la opacificación de los recubrimientos.
- El efecto del tipo de frita y de la naturaleza de los materiales opacificantes incorporados en la formulación, sobre el desempeño de los engobes, es preponderante en comparación con el efecto del tamaño de partícula y de la cristalinidad de la alúmina usada.
- El silicato de circonio es sin duda un material altamente opacificante. Su alto índice de refracción, su estabilidad química y estructural en un amplio rango de temperatura, garantizan su poder opacificante en un engobe cerámico.
- La alúmina puede sustituir parcialmente el silicato de circonio dando lugar a engobes cerámicos con buen desempeño desde el punto de vista de la opacidad. Su interacción con otros componentes como el óxido de cinc puede dar lugar a la formación de fases como la gahnita, la cual tiene alto poder opacificante.

- El óxido de cinc reacciona de forma superficial con las partículas de alúmina adicionada, formando anillos de gahnita alrededor de los granos de alúmina. Aunque se encontró que el efecto del tamaño de partícula de la alúmina no es tan relevante como el tipo de frita y el material opacificante usado, cuando se tienen mezclas de alúmina con óxido de cinc este tamaño juega un papel significativo. Con las partículas de menor tamaño de la alúmina adicionada, la reacción es casi completa, formando partículas de gahnita que contribuyen a la opacidad.
- El tipo de frita utilizada en la formulación de un engobe cerámico ejerce un papel muy importante en el mecanismo de opacificación, dado que, por su carácter vítreo, puede reaccionar fácilmente con los demás componentes del engobe y formar fases cristalinas con características ópticas que contribuyan a la opacidad. Esto implica que en presencia de una u otra frita, los materiales exhiban comportamientos diferentes de cara a la opacidad.
- Con frita de titanio el mecanismo de opacificación está basado en la desvitrificación másica de pequeños y abundantes cristales de esfena o titanita a partir del calcio, la sílice y el titanio presente en la composición de la frita. Estos cristales tienen alto índice de refracción y presentan un tamaño inferior a una micra, es decir tienen un tamaño dentro de la longitud de onda del visible lo que favorece la dispersión de la luz.
- Con frita de circonio, el mecanismo de opacificación se explica por la inmiscibilidad de los cristales de óxido de circonio contenidos en la frita, formados durante el enfriamiento de la misma y permanecen, intactos durante la cocción del engobe dada su baja solubilidad. Adicional a los cristales de óxido de circonio se da la desvitrificación superficial de cristales de silicato de circonio, a partir de los granos de frita. Estos cristales tienen el tamaño de partícula adecuado y un índice de refracción alto, por lo que confieren alta opacidad y blancura a las mezclas donde se forman.
- El mecanismo de opacificación en un engobe, incluye inmiscibilidad de partículas, desvitrificación a partir de la frita, reactividad con consecuente formación de

fases de los componentes con la frita y de los componentes entre sí, además de separación de fases.

- La naturaleza química y mineralógica de los materiales utilizados como opacificantes, sus características físico químicas como el índice de refracción, reactividad, y solubilidad, determinan en gran medida su interacción con los demás componentes del engobe y con la matriz vítrea generada principalmente a partir de la frita. A su vez, estas características determinan las propiedades de las fases cristalinas formadas a partir del material si hay reacción o bien, el papel del componente individual si no reacciona, sobre las propiedades ópticas del engobe que describen el fenómeno de la opacidad.
- Para el caso de frita de titanio, tanto las alúminas como los silicatos de circonio vuelven el engobe más permeable. Lo anterior, debido a que estos materiales difícilmente forman fase vítrea y por el contrario, se quedan inmiscibles en la matriz. Este efecto es más contundente para el caso de las alúminas que por su grado de refractariedad pueden hacer que el engobe quede más poroso, debido a que al ser refractarias aumentan la viscosidad de la fase vítrea y su temperatura de formación y esto dificulta la eliminación de burbujas y gases ocluidos y el engobe queda más poroso y por lo tanto susceptible al paso del agua. Estas mismas tendencias fueron observadas para el brillo de los engobes con frita de circonio.
- La presencia de óxido de cinc en las formulaciones promueve una menor porosidad y rugosidad, lo que da indicio de una reacción más avanzada y del comienzo de la sinterización. El ZnO baja la viscosidad del líquido formado y aumenta la cantidad de la fase vítrea, llegando a una capa más lisa, que se traduce también en una mayor reflexión especular y por tanto un brillo más elevado.
- El papel del óxido de cinc en engobes con frita de titanio fue destacado. A pesar de que resultaron opacos presentan una apariencia indeseada, por su color verde y alto brillo. Esto se debe a que en presencia de óxido de cinc, cristaliza anortita que es una fase de fácil formación y se inhibe la formación de esfena. La

cristalización de anortita empobrece tanto de calcio el vidrio que el titanio no reacciona para formar titanita, sino que queda libre y con la temperatura se transforma a rutilo, concediendo al engobe una coloración amarilla que se combina con la tonalidad azulada debida a la presencia de una separación de fases. Aunque la separación de fases y los cristales de rutilo, con alto índice de refracción lideran la opacificación, alteran la coloración del engobe.

- El modelo de Kubelka-Munk apoyó de una manera significativa el análisis de la opacidad de los recubrimientos, encontrándose que engobes opacos y con altos índices de blancura presentan bajos valores de los parámetros  $K/S$ , ya que presentan en general bajos valores de absorción y altas dispersiones.

## 5.2 Recomendaciones

- En investigaciones futuras, se podría estudiar más a fondo los sistemas composicionales de las fritas, en búsqueda de nuevos sistemas de óxidos, exentos de silicato de circonio, para contribuir a la opacidad de los engobes con nuevos materiales.
- Se recomienda profundizar en el estudio de la estequiometría de las formulaciones y de los tamaños de partícula ideales de los materiales adicionados, para favorecer la formación de fases cristalinas con características adecuadas para aumentar la opacidad.
- Se podrían emprender investigaciones acerca de la evaluación de agentes nucleantes para la formación de fases cristalinas opacificantes en los engobes.
- Evaluar la posibilidad de trabajar con materiales vitrocerámicos, puede ser una opción que fortalezca la investigación realizada.
- Sería adecuado realizar un análisis termodinámico que detalle la estabilidad de las especies formadas en los engobes.







## A. Anexo: Corridas experimentales del diseño de mezclas combinado (tamizaje)

Para evaluar el efecto de los componentes seleccionados y del factor adicional, no composicional (tipo de frita), se creó la matriz de diseño en Minitab 16®, que se muestra a continuación. Considerando varios grupos de muestras de acuerdo a las características que tienen en común, como mezclas de componentes y el tipo de frita.

**Tabla A-1:** Mezclas de ZnO y los diferentes tipos de alúmina, para frita de titanio.

Experimento	Alúmina 1	Alúmina 3	Alúmina 2	Silicato de circonio 1	Silicato de circonio 2	ZnO	Tipo de frita
15	0,250	0,250	0,000	0,000	0,000	0,500	Ti
27	0,167	0,167	0,167	0,000	0,000	0,500	Ti
36	0,500	0,000	0,000	0,000	0,000	0,500	Ti
44	0,000	0,500	0,000	0,000	0,000	0,500	Ti
64	0,000	0,250	0,250	0,000	0,000	0,500	Ti
68	0,250	0,000	0,250	0,000	0,000	0,500	Ti
108	0,000	0,000	0,500	0,000	0,000	0,500	Ti

**Tabla A-2:** Mezclas de ZnO con los dos tipos de silicato de circonio, para frita de titanio.

Experimento	Alúmina 1	Alúmina 3	Alúmina 2	Silicato de circonio 1	Silicato de circonio 2	ZnO	Tipo de frita
1	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	Ti
49	0,000	0,000	0,000	0,000	0,750	0,250	Ti
52	0,000	0,000	0,000	0,250	0,250	0,500	Ti
61	0,000	0,000	0,000	0,500	0,500	0,000	Ti
76	0,000	0,000	0,000	0,000	0,500	0,500	Ti
81	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	Ti
95	0,000	0,000	0,000	0,500	0,000	0,500	Ti
115	0,000	0,000	0,000	0,750	0,000	0,250	Ti

**Tabla A-3:** Mezclas de Silicato de circonio con los diferentes tipos de alúmina, para frita de titanio.

Experimento	Alúmina 1	Alúmina 3	Alúmina 2	Silicato de circonio 1	Silicato de circonio 2	ZnO	Tipo de frita
17	0,000	0,500	0,000	0,250	0,250	0,000	Ti
20	0,250	0,000	0,250	0,000	0,500	0,000	Ti
23	0,250	0,250	0,000	0,500	0,000	0,000	Ti
28	0,250	0,000	0,000	0,000	0,750	0,000	Ti
29	0,250	0,000	0,000	0,750	0,000	0,000	Ti
38	0,000	0,500	0,000	0,000	0,500	0,000	Ti
39	0,000	0,000	0,500	0,000	0,500	0,000	Ti
50	0,500	0,000	0,000	0,000	0,500	0,000	Ti
59	0,250	0,000	0,250	0,500	0,000	0,000	Ti
78	0,000	0,000	0,500	0,500	0,000	0,000	Ti
84	0,000	0,000	0,250	0,000	0,750	0,000	Ti
86	0,000	0,250	0,250	0,000	0,500	0,000	Ti
87	0,000	0,250	0,000	0,000	0,750	0,000	Ti
88	0,000	0,500	0,000	0,500	0,000	0,000	Ti
100	0,000	0,000	0,500	0,250	0,250	0,000	Ti
104	0,250	0,250	0,000	0,000	0,500	0,000	Ti
109	0,000	0,250	0,000	0,750	0,000	0,000	Ti
112	0,500	0,000	0,000	0,500	0,000	0,000	Ti
114	0,000	0,000	0,250	0,750	0,000	0,000	Ti
116	0,000	0,250	0,250	0,500	0,000	0,000	Ti
123	0,500	0,000	0,000	0,250	0,250	0,000	Ti

**Tabla A-4:** Mezclas de los seis componentes, para frita de titanio.

Experimento	Alúmina 1	Alúmina 3	Alúmina 2	Silicato de circonio 1	Silicato de circonio 2	ZnO	Tipo de frita
22	0,058	0,058	0,058	0,615	0,115	0,096	Ti
24	0,058	0,058	0,308	0,115	0,365	0,096	Ti
32	0,308	0,058	0,058	0,115	0,365	0,096	Ti
40	0,308	0,058	0,058	0,115	0,115	0,346	Ti
47	0,115	0,115	0,115	0,231	0,231	0,192	Ti
57	0,058	0,058	0,058	0,115	0,615	0,096	Ti
74	0,058	0,058	0,308	0,365	0,115	0,096	Ti
75	0,058	0,308	0,058	0,115	0,365	0,096	Ti
89	0,058	0,308	0,058	0,365	0,115	0,096	Ti
105	0,058	0,308	0,058	0,115	0,115	0,346	Ti
119	0,058	0,058	0,058	0,115	0,365	0,346	Ti

**Tabla A-4:** Continuación.

Experimento	Alúmina 1	Alúmina 3	Alúmina 2	Silicato de circonio 1	Silicato de circonio 2	ZnO	Tipo de frita
121	0,058	0,058	0,308	0,115	0,115	0,346	Ti
122	0,058	0,058	0,058	0,365	0,115	0,346	Ti
124	0,308	0,058	0,058	0,365	0,115	0,096	Ti

**Tabla A-5:** Mezclas ternarias de los diferentes tipos de alúmina, con Silicato de circonio y ZnO, para frita de titanio.

Experimento	Alúmina 1	Alúmina 3	Alúmina 2	Silicato de circonio 1	Silicato de circonio 2	ZnO	Tipo de frita
8	0,250	0,000	0,000	0,000	0,250	0,500	Ti
13	0,000	0,000	0,250	0,000	0,250	0,500	Ti
25	0,000	0,500	0,000	0,000	0,250	0,250	Ti
31	0,000	0,500	0,000	0,250	0,000	0,250	Ti
35	0,500	0,000	0,000	0,000	0,250	0,250	Ti
54	0,000	0,000	0,500	0,250	0,000	0,250	Ti
58	0,000	0,250	0,000	0,250	0,000	0,500	Ti
65	0,000	0,000	0,250	0,250	0,000	0,500	Ti
71	0,000	0,250	0,000	0,000	0,250	0,500	Ti
90	0,250	0,000	0,000	0,250	0,000	0,500	Ti
94	0,000	0,000	0,500	0,000	0,250	0,250	Ti
102	0,500	0,000	0,000	0,250	0,000	0,250	Ti

**Tabla A-6:** Mezclas de ZnO y los diferentes tipos de alúmina, para frita de circonio.

Experimento	Alúmina 1	Alúmina 3	Alúmina 2	Silicato de circonio 1	Silicato de circonio 2	ZnO	Tipo de frita
4	0,000	0,250	0,250	0,000	0,000	0,500	Zr
16	0,167	0,167	0,167	0,000	0,000	0,500	Zr
33	0,500	0,000	0,000	0,000	0,000	0,500	Zr
56	0,000	0,000	0,500	0,000	0,000	0,500	Zr
73	0,000	0,500	0,000	0,000	0,000	0,500	Zr
106	0,250	0,000	0,250	0,000	0,000	0,500	Zr
111	0,250	0,250	0,000	0,000	0,000	0,500	Zr

**Tabla A-7:** Mezclas de ZnO con los dos tipos de Silicato de circonio, para frita de circonio.

Experimento	Alúmina 1	Alúmina 3	Alúmina 2	Silicato de circonio 1	Silicato de circonio 2	ZnO	Tipo de frita
3	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	Zr
11	0,000	0,000	0,000	0,500	0,500	0,000	Zr
41	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	Zr
46	0,000	0,000	0,000	0,500	0,000	0,500	Zr
55	0,000	0,000	0,000	0,000	0,500	0,500	Zr
83	0,000	0,000	0,000	0,750	0,000	0,250	Zr
97	0,000	0,000	0,000	0,250	0,250	0,500	Zr
120	0,000	0,000	0,000	0,000	0,750	0,250	Zr

**Tabla A-8:** Mezclas de Silicato de circonio con los diferentes tipos de alúmina, para frita de circonio.

Experimento	Alúmina 1	Alúmina 3	Alúmina 2	Silicato de circonio 1	Silicato de circonio 2	ZnO	Tipo de frita
2	0,000	0,000	0,250	0,000	0,750	0,000	Zr
6	0,000	0,250	0,250	0,000	0,500	0,000	Zr
9	0,250	0,250	0,000	0,000	0,500	0,000	Zr
26	0,500	0,000	0,000	0,000	0,500	0,000	Zr
37	0,250	0,250	0,000	0,500	0,000	0,000	Zr
42	0,500	0,000	0,000	0,250	0,250	0,000	Zr
45	0,000	0,500	0,000	0,250	0,250	0,000	Zr
51	0,000	0,250	0,250	0,500	0,000	0,000	Zr
67	0,000	0,250	0,000	0,750	0,000	0,000	Zr
69	0,000	0,250	0,000	0,000	0,750	0,000	Zr
72	0,000	0,000	0,500	0,250	0,250	0,000	Zr
77	0,000	0,000	0,500	0,500	0,000	0,000	Zr
79	0,250	0,000	0,250	0,500	0,000	0,000	Zr
92	0,000	0,500	0,000	0,000	0,500	0,000	Zr
96	0,000	0,500	0,000	0,500	0,000	0,000	Zr
98	0,000	0,000	0,250	0,750	0,000	0,000	Zr
99	0,000	0,000	0,500	0,000	0,500	0,000	Zr
101	0,250	0,000	0,000	0,000	0,750	0,000	Zr
110	0,250	0,000	0,250	0,000	0,500	0,000	Zr
113	0,500	0,000	0,000	0,500	0,000	0,000	Zr
118	0,250	0,000	0,000	0,750	0,000	0,000	Zr

**Tabla A-9:** Mezclas de los 6 componentes, para frita de circonio.

Experimento	Alúmina 1	Alúmina 3	Alúmina 2	Silicato de circonio 1	Silicato de circonio 2	ZnO	Tipo de frita
7	0,058	0,308	0,058	0,115	0,365	0,096	Zr
10	0,308	0,058	0,058	0,115	0,115	0,346	Zr
12	0,115	0,115	0,115	0,231	0,231	0,192	Zr
14	0,058	0,058	0,308	0,115	0,365	0,096	Zr
19	0,058	0,058	0,308	0,365	0,115	0,096	Zr
21	0,058	0,058	0,058	0,115	0,365	0,346	Zr
30	0,058	0,058	0,058	0,115	0,615	0,096	Zr
48	0,058	0,308	0,058	0,115	0,115	0,346	Zr
53	0,058	0,308	0,058	0,365	0,115	0,096	Zr
62	0,308	0,058	0,058	0,365	0,115	0,096	Zr
63	0,058	0,058	0,058	0,615	0,115	0,096	Zr
85	0,058	0,058	0,058	0,365	0,115	0,346	Zr
91	0,058	0,058	0,308	0,115	0,115	0,346	Zr
107	0,308	0,058	0,058	0,115	0,365	0,096	Zr

**Tabla A-10:** Mezclas ternarias de los diferentes tipos de alúmina, con Silicato de circonio y ZnO, para frita de circonio.

Experimento	Alúmina 1	Alúmina 3	Alúmina 2	Silicato de circonio 1	Silicato de circonio 2	ZnO	Tipo de frita
5	0,000	0,000	0,500	0,000	0,250	0,250	Zr
18	0,000	0,250	0,000	0,000	0,250	0,500	Zr
34	0,000	0,500	0,000	0,250	0,000	0,250	Zr
43	0,000	0,250	0,000	0,250	0,000	0,500	Zr
60	0,000	0,000	0,250	0,000	0,250	0,500	Zr
66	0,000	0,500	0,000	0,000	0,250	0,250	Zr
70	0,000	0,000	0,500	0,250	0,000	0,250	Zr
80	0,250	0,000	0,000	0,000	0,250	0,500	Zr
82	0,500	0,000	0,000	0,000	0,250	0,250	Zr
93	0,250	0,000	0,000	0,250	0,000	0,500	Zr
103	0,500	0,000	0,000	0,250	0,000	0,250	Zr
117	0,000	0,000	0,250	0,250	0,000	0,500	Zr



## B. Anexo: Medición de las variables respuesta para el DOE MIX combinado

A continuación se presentan las mediciones de las variables respuesta seleccionadas para cada uno de los tratamientos del diseño de mezclas combinado.

**Tabla B-1:** Mezclas ternarias de los diferentes tipos de alúmina, con Silicato de circonio y ZnO, para frita de circonio.

Experi- mento	Alúmina 1	Alúmina 3	Alúmina 2	Silicato de circonio 1	Silicato de circonio 2	ZnO	Tipo de frita	L*	a*	b*	Wi	Brillo 60°	%R a 460nm	K/S (460nm )
1	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	Ti	90,33	-0,35	6,17	71,81	2,5	72,16	0,054
2	0,000	0,000	0,250	0,000	0,750	0,000	Zr	87,93	-0,05	3,03	78,83	3,1	70,31	0,063
3	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	Zr	86,69	-0,13	2,23	80,01	5,3	68,11	0,075
4	0,000	0,250	0,250	0,000	0,000	0,500	Zr	83,06	-0,44	1,48	78,62	14,6	59,58	0,137
5	0,000	0,000	0,500	0,000	0,250	0,250	Zr	84,60	-0,33	2,06	78,42	4,4	63,43	0,105
6	0,000	0,250	0,250	0,000	0,500	0,000	Zr	85,29	0,21	4,44	71,96	2,3	62,85	0,110
7	0,058	0,308	0,058	0,115	0,365	0,096	Zr	85,62	-0,07	3,35	75,57	2,9	65,09	0,094
8	0,250	0,000	0,000	0,000	0,250	0,500	Ti	80,40	-0,52	7,51	57,87	52,5	48,59	0,272
9	0,250	0,250	0,000	0,000	0,500	0,000	Zr	86,90	0,35	5,39	70,73	2,3	65,81	0,089

Tabla B-1: (Continuación).

Experi- mento	Alúmina 1	Alúmina 3	Alúmina 2	Silicato de circonio 1	Silicato de circonio 2	ZnO	Tipo de frita	L*	a*	b*	Wi	Brillo 60°	%R a 460nm	K/S (460nm )
10	0,308	0,058	0,058	0,115	0,115	0,346	Zr	83,98	-0,41	2,03	77,88	6,7	62,36	0,114
11	0,000	0,000	0,000	0,500	0,500	0,000	Zr	87,13	0,09	2,16	80,65	6,2	69	0,070
12	0,115	0,115	0,115	0,231	0,231	0,192	Zr	86,30	-0,34	4,06	74,11	4,0	65,76	0,089
13	0,000	0,000	0,250	0,000	0,250	0,500	Ti	79,64	-0,36	6,71	59,50	44,9	47,81	0,285
14	0,058	0,058	0,308	0,115	0,365	0,096	Zr	86,52	0,16	4,86	71,94	2,3	65,61	0,090
15	0,250	0,250	0,000	0,000	0,000	0,500	Ti	80,54	-0,89	6,93	59,76	18,4	51,81	0,224
16	0,167	0,167	0,167	0,000	0,000	0,500	Zr	81,41	-0,42	0,65	79,46	12,2	57,72	0,155
17	0,000	0,500	0,000	0,250	0,250	0,000	Ti	90,38	0,5	8,26	65,60	2,2	70,01	0,064
18	0,000	0,250	0,000	0,000	0,250	0,500	Zr	85,48	-0,74	1,98	79,54	32,5	63,01	0,109
19	0,058	0,058	0,308	0,365	0,115	0,096	Zr	86,23	0,32	5,61	69,41	2,4	64,85	0,095
20	0,250	0,000	0,250	0,000	0,500	0,000	Ti	92,01	0,05	5,46	75,63	1,2	75,47	0,040
21	0,058	0,058	0,058	0,115	0,365	0,346	Zr	87,13	-0,59	3,04	78,02	25,2	66,04	0,087
22	0,058	0,058	0,058	0,615	0,115	0,096	Ti	88,62	-0,7	6,16	70,14	2,5	68,82	0,071
23	0,250	0,250	0,000	0,500	0,000	0,000	Ti	90,68	0,11	6,51	71,15	2,2	72,21	0,053
24	0,058	0,058	0,308	0,115	0,365	0,096	Ti	89,27	-0,50	5,15	73,83	2,2	71,55	0,057
25	0,000	0,500	0,000	0,000	0,250	0,250	Ti	87,99	-1,36	11,12	54,62	2,3	63,35	0,106
26	0,500	0,000	0,000	0,000	0,500	0,000	Zr	87,11	-0,01	3,64	76,19	2,2	67,61	0,078
27	0,167	0,167	0,167	0,000	0,000	0,500	Ti	77,88	-0,19	6,37	58,77	18,0	46,93	0,300
28	0,250	0,000	0,000	0,000	0,750	0,000	Ti	91,25	0,08	5,53	74,66	2,2	74,3	0,044
29	0,250	0,000	0,000	0,750	0,000	0,000	Ti	90,98	-0,04	5,75	73,73	2,2	74,09	0,045
30	0,058	0,058	0,058	0,115	0,615	0,096	Zr	85,81	-0,14	2,72	77,65	3,8	65,99	0,088
31	0,000	0,500	0,000	0,250	0,000	0,250	Ti	87,03	-1,37	10,3	56,16	2,2	62,39	0,113
32	0,308	0,058	0,058	0,115	0,365	0,096	Ti	90,21	-0,47	6,15	71,76	2,2	71,66	0,056



Tabla B-1: (Continuación).

Experi- mento	Alúmina 1	Alúmina 3	Alúmina 2	Silicato de circonio 1	Silicato de circonio 2	ZnO	Tipo de frita	L*	a*	b*	Wi	Brillo 60°	%R a 460nm	K/S (460nm )
33	0,500	0,000	0,000	0,000	0,000	0,500	Zr	83,37	-0,47	0,53	81,77	22,0	59,99	0,133
34	0,000	0,500	0,000	0,250	0,000	0,250	Zr	84,97	-0,38	2,66	77,00	4,5	64,29	0,099
35	0,500	0,000	0,000	0,000	0,250	0,250	Ti	84,69	-0,81	5,73	67,51	2,4	61,77	0,118
36	0,500	0,000	0,000	0,000	0,000	0,500	Ti	77,43	-0,25	6,50	57,93	18,3	46,26	0,312
37	0,250	0,250	0,000	0,500	0,000	0,000	Zr	85,85	0,27	5,36	69,77	2,3	63,79	0,103
38	0,000	0,500	0,000	0,000	0,500	0,000	Ti	90,57	0,28	7,79	67,20	2,2	70,56	0,061
39	0,000	0,000	0,500	0,000	0,500	0,000	Ti	91,47	0,21	5,38	75,33	2,2	74,22	0,045
40	0,308	0,058	0,058	0,115	0,115	0,346	Ti	82,59	-0,84	7,81	59,16	7,1	54,95	0,185
41	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	Zr	86,96	-0,05	1,7	81,86	4,9	69,44	0,067
42	0,500	0,000	0,000	0,250	0,250	0,000	Zr	86,55	0,03	2,90	77,85	2,2	77,98	0,031
43	0,000	0,250	0,000	0,250	0,000	0,500	Zr	83,22	-0,21	1,28	79,38	28,5	58,81	0,144
44	0,000	0,500	0,000	0,000	0,000	0,500	Ti	82,74	-0,91	6,67	62,73	13,6	56,14	0,171
45	0,000	0,500	0,000	0,250	0,250	0,000	Zr	84,88	0,31	4,15	72,43	2,5	62,93	0,109
46	0,000	0,000	0,000	0,500	0,000	0,500	Zr	85,81	-0,28	1,06	82,63	37,4	64,69	0,096
47	0,115	0,115	0,115	0,231	0,231	0,192	Ti	86,70	-0,86	6,71	66,57	2,5	64,73	0,096
48	0,058	0,308	0,058	0,115	0,115	0,346	Zr	85,51	-0,38	3,31	75,58	5,9	64,02	0,101
49	0,000	0,000	0,000	0,000	0,750	0,250	Ti	87,49	-0,67	5,47	71,07	31,9	64,64	0,097
50	0,500	0,000	0,000	0,000	0,500	0,000	Ti	91,44	-0,05	4,99	76,47	2,2	75,19	0,041
51	0,000	0,250	0,250	0,500	0,000	0,000	Zr	84,66	0,37	4,15	72,21	2,2	62,81	0,110
52	0,000	0,000	0,000	0,250	0,250	0,500	Ti	79,61	-0,03	4,53	66,03	64,4	49,48	0,258
53	0,058	0,308	0,058	0,365	0,115	0,096	Zr	84,98	0,08	4,15	72,53	2,8	64,34	0,099
54	0,000	0,000	0,500	0,250	0,000	0,250	Ti	85,88	-0,8	7,23	64,19	2,4	61,9	0,117
55	0,000	0,000	0,000	0,000	0,500	0,500	Zr	88,34	-0,56	1,83	82,86	46,3	68,32	0,073

Tabla B-1: (Continuación).

Experi- mento	Alúmina 1	Alúmina 3	Alúmina 2	Silicato de circonio 1	Silicato de circonio 2	ZnO	Tipo de frita	L*	a*	b*	Wi	Brillo 60°	%R a 460nm	K/S (460nm )
56	0,000	0,000	0,500	0,000	0,000	0,500	Zr	83,17	-0,49	0,66	81,19	17,7	60,66	0,128
57	0,058	0,058	0,058	0,115	0,615	0,096	Ti	87,36	-0,44	5,66	70,37	2,8	67,34	0,079
58	0,000	0,250	0,000	0,250	0,000	0,500	Ti	78,74	-0,08	6,63	58,85	44,4	47,3	0,294
59	0,250	0,000	0,250	0,500	0,000	0,000	Ti	91,45	0,07	6,4	72,25	2,2	74,32	0,044
60	0,000	0,000	0,250	0,000	0,250	0,500	Zr	86,21	-0,57	1,93	80,43	32,4	63,72	0,103
61	0,000	0,000	0,000	0,500	0,500	0,000	Ti	90,20	-0,26	6,04	72,08	2,4	70,92	0,060
62	0,308	0,058	0,058	0,365	0,115	0,096	Zr	84,03	0,25	3,16	74,55	2,3	62,58	0,112
63	0,058	0,058	0,058	0,615	0,115	0,096	Zr	86,34	-0,08	4,06	74,16	3,5	65,91	0,088
64	0,000	0,250	0,250	0,000	0,000	0,500	Ti	82,12	-0,95	7,85	58,57	16,8	54,3	0,192
65	0,000	0,000	0,250	0,250	0,000	0,500	Ti	76,18	0,47	6,36	57,09	38,8	42,76	0,383
66	0,000	0,500	0,000	0,000	0,250	0,250	Zr	85,34	-0,31	3,22	75,67	3,7	64,99	0,094
67	0,000	0,250	0,000	0,750	0,000	0,000	Zr	84,4	0,4	4,88	69,76	2,4	61,9	0,117
68	0,250	0,000	0,250	0,000	0,000	0,500	Ti	79,29	-0,66	7,79	55,92	19,3	48,73	0,270
69	0,000	0,250	0,000	0,000	0,750	0,000	Zr	86,34	0,39	4,83	71,85	2,8	65,2	0,093
70	0,000	0,000	0,500	0,250	0,000	0,250	Zr	83,95	-0,22	1,93	78,17	4,1	63,5	0,105
71	0,000	0,250	0,000	0,000	0,250	0,500	Ti	82,00	-0,96	7,56	59,32	49,8	51,9	0,223
72	0,000	0,000	0,500	0,250	0,250	0,000	Zr	86,16	0,12	4,06	73,98	2,3	65,61	0,090
73	0,000	0,500	0,000	0,000	0,000	0,500	Zr	84,28	-0,51	1,93	78,49	10,7	61,86	0,118
74	0,058	0,058	0,308	0,365	0,115	0,096	Ti	90,03	-0,41	5,95	72,18	2,2	71,89	0,055
75	0,058	0,308	0,058	0,115	0,365	0,096	Ti	89,86	-0,59	7,80	66,46	1,2	69,88	0,065
76	0,000	0,000	0,000	0,000	0,500	0,500	Ti	80,48	-0,13	4,98	65,54	64,6	50,66	0,240
77	0,000	0,000	0,500	0,500	0,000	0,000	Zr	86,31	0,05	3,24	76,58	2,2	66,73	0,083
78	0,000	0,000	0,500	0,500	0,000	0,000	Ti	91,58	-0,11	4,74	77,36	2,2	76,02	0,038

Tabla B-1: (Continuación).

Experi- mento	Alúmina 1	Alúmina 3	Alúmina 2	Silicato de circonio 1	Silicato de circonio 2	ZnO	Tipo de frita	L*	a*	b*	Wi	Brillo 60°	%R a 460nm	K/S (460nm )
79	0,250	0,000	0,250	0,500	0,000	0,000	Zr	87,07	0,05	4,08	74,83	2,2	67,16	0,080
80	0,250	0,000	0,000	0,000	0,250	0,500	Zr	86,87	-0,50	1,36	82,79	36,8	66,05	0,087
81	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	Ti	90,37	-0,35	5,95	72,53	2,4	72,56	0,052
82	0,500	0,000	0,000	0,000	0,250	0,250	Zr	85,61	-0,35	2,20	79,01	4,7	65,87	0,088
83	0,000	0,000	0,000	0,750	0,000	0,250	Zr	88,80	-0,22	2,82	80,34	28,7	68,61	0,072
84	0,000	0,000	0,250	0,000	0,750	0,000	Ti	91,78	-0,16	4,55	78,13	2,3	76,52	0,036
85	0,058	0,058	0,058	0,365	0,115	0,346	Zr	86,36	-0,53	2,91	77,63	23,3	64,08	0,101
86	0,000	0,250	0,250	0,000	0,500	0,000	Ti	89,54	0,68	5,93	71,75	2,2	70,86	0,060
87	0,000	0,250	0,000	0,000	0,750	0,000	Ti	90,4	0,29	7,68	67,36	2,2	70,51	0,062
88	0,000	0,500	0,000	0,500	0,000	0,000	Ti	90,35	0,63	8,44	65,03	2,2	69,25	0,068
89	0,058	0,308	0,058	0,365	0,115	0,096	Ti	89,20	-0,69	6,84	68,68	2,2	69,63	0,066
90	0,250	0,000	0,000	0,250	0,000	0,500	Ti	78,32	0,09	7,12	56,95	40,7	46,71	0,304
91	0,058	0,058	0,308	0,115	0,115	0,346	Zr	85,34	-0,44	3,19	75,77	7,3	64,17	0,100
92	0,000	0,500	0,000	0,000	0,500	0,000	Zr	85,38	0,54	5,41	69,14	2,4	63,12	0,108
93	0,250	0,000	0,000	0,250	0,000	0,500	Zr	86,94	-0,54	1,65	82,00	34,0	66,22	0,086
94	0,000	0,000	0,500	0,000	0,250	0,250	Ti	85,73	-0,80	5,61	68,90	2,4	63,81	0,103
95	0,000	0,000	0,000	0,500	0,000	0,500	Ti	78,51	0,10	5,10	63,20	66,2	46,84	0,302
96	0,000	0,500	0,000	0,500	0,000	0,000	Zr	84,83	0,67	5,94	67,01	2,5	60,86	0,126
97	0,000	0,000	0,000	0,250	0,250	0,500	Zr	87,77	-0,71	2,25	81,02	44,3	66,52	0,084
98	0,000	0,000	0,250	0,750	0,000	0,000	Zr	86,73	0,05	3,81	75,30	2,6	67,03	0,081
99	0,000	0,000	0,500	0,000	0,500	0,000	Zr	86,43	0,07	3,44	76,10	2,2	66,61	0,084
100	0,000	0,000	0,500	0,250	0,250	0,000	Ti	91,38	0,06	5,36	75,30	2,2	74,72	0,043
101	0,250	0,000	0,000	0,000	0,750	0,000	Zr	87,51	0,22	3,50	77,01	2,6	68,74	0,071

**Tabla B-1:** (Continuación).

Experi- mento	Alúmina 1	Alúmina 3	Alúmina 2	Silicato de circonio 1	Silicato de circonio 2	ZnO	Tipo de frita	L*	a*	b*	Wi	Brillo 60°	%R a 460nm	K/S (460nm )
102	0,500	0,000	0,000	0,250	0,000	0,250	Ti	86,32	-0,26	6,49	66,84	2,2	63,91	0,102
103	0,500	0,000	0,000	0,250	0,000	0,250	Zr	84,82	-0,30	2,81	76,40	4,6	63,68	0,104
104	0,250	0,250	0,000	0,000	0,500	0,000	Ti	91,01	0,19	6,35	71,96	2,2	72,98	0,050
105	0,058	0,308	0,058	0,115	0,115	0,346	Ti	83,77	-1,21	9,29	55,90	6,2	56,53	0,167
106	0,250	0,000	0,250	0,000	0,000	0,500	Zr	80,91	-0,22	-0,17	81,42	15,5	57,57	0,156
107	0,308	0,058	0,058	0,115	0,365	0,096	Zr	85,22	0,01	3,14	75,80	2,5	54,49	0,190
108	0,000	0,000	0,500	0,000	0,000	0,500	Ti	80,38	-0,72	8,86	53,80	18,5	49,19	0,262
109	0,000	0,250	0,000	0,750	0,000	0,000	Ti	90,19	0,17	7,67	67,18	2,2	70,17	0,063
110	0,250	0,000	0,250	0,000	0,500	0,000	Zr	86,66	0,01	2,87	78,05	2,2	68,29	0,074
111	0,250	0,250	0,000	0,000	0,000	0,500	Zr	83,44	-0,54	1,50	78,94	11,9	60,99	0,125
112	0,500	0,000	0,000	0,500	0,000	0,000	Ti	91,28	-0,02	5,19	75,71	2,2	74,54	0,043
113	0,500	0,000	0,000	0,500	0,000	0,000	Zr	86,8	0,06	3,55	76,15	2,2	67,67	0,077
114	0,000	0,000	0,250	0,750	0,000	0,000	Ti	90,95	-0,07	5,10	75,65	2,3	73,86	0,046
115	0,000	0,000	0,000	0,750	0,000	0,250	Ti	85,63	-0,54	5,20	70,02	34,7	60,5	0,129
116	0,000	0,250	0,250	0,500	0,000	0,000	Ti	88,59	0,31	6,87	67,98	2,2	72,26	0,053

**Tabla B-1:** (Continuación).

Experi mento	Alúmina 1	Alúmina 3	Alúmina 2	Silicato de circonio 1	Silicato de circonio 2	ZnO	Tipo de frita	L*	a*	b*	Wi	Brillo 60°	%R a 460nm	K/S (460nm )
117	0,000	0,000	0,250	0,250	0,000	0,500	Zr	84,95	-0,41	1,22	81,29	29,3	62,19	0,115
118	0,250	0,000	0,000	0,750	0,000	0,000	Zr	85,88	0,36	2,16	79,40	2,8	67,02	0,081
119	0,058	0,058	0,058	0,115	0,365	0,346	Ti	83,92	0,09	7,76	60,64	31,8	55,35	0,180
120	0,000	0,000	0,000	0,000	0,750	0,250	Zr	87,94	-0,48	1,94	82,12	33,6	67,71	0,077
121	0,058	0,058	0,308	0,115	0,115	0,346	Ti	83,50	-0,93	8,56	57,82	7,5	56,55	0,167
122	0,058	0,058	0,058	0,365	0,115	0,346	Ti	81,79	-0,54	6,95	60,95	26,8	53,1	0,207
123	0,500	0,000	0,000	0,250	0,250	0,000	Ti	91,70	0,23	5,82	74,25	2,2	74,59	0,043
124	0,308	0,058	0,058	0,365	0,115	0,096	Ti	89,87	-0,37	5,26	74,10	2,2	72,35	0,053

## C. Análisis estadístico de los resultados del DOE MIX Combinado Y DOE factorial.

A continuación se presenta el análisis estadístico realizado para cada variable respuesta. Se muestran las regresiones realizadas en Minitab 16®, la cual arroja los coeficientes de regresión del modelo y se pueden obtener los ajustes del modelo para saber en qué grado la variación de la variable respuesta medida está descrita por la variación de los componentes escogidos y la variable adicional, tipo de frita.

**Tabla C-1:** Regresión para mezclas de la variable índice de blancura

Coeficientes de regresión estimados para WHunter (proporciones del componente)

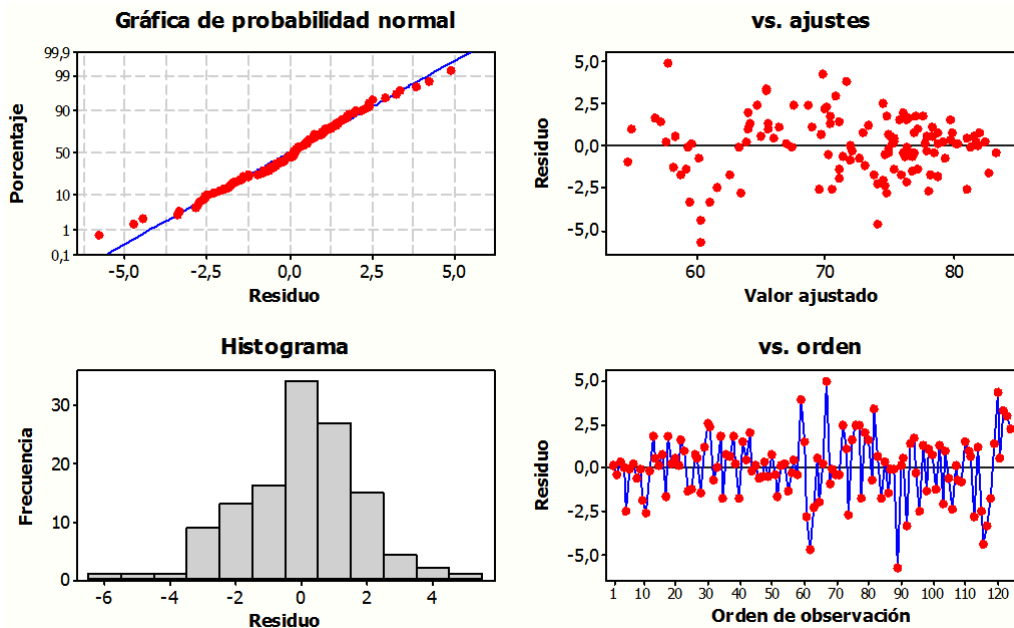
Término	Coef	EE del coef.	T	P	VIF
Alúmina 1	85,97	7,089	*	*	52,230
Alúmina 3	79,32	7,089	*	*	52,230
Alúmina 2	82,75	7,089	*	*	52,230
Silicato de circonio 1	77,13	1,184	*	*	4,077
Silicato de circonio 2	77,94	1,184	*	*	4,077
ZnO	77,51	4,322	*	*	40,726
Alúmina 1*Alúmina 3	-5,69	14,977	-0,38	0,705	1,374
Alúmina 1*Alúmina 2	-14,57	14,977	-0,97	0,334	1,374
Alúmina 1*Silicato de circonio 1	-21,44	13,840	-1,55	0,125	14,651
Alúmina 1*Silicato de circonio 2	-20,38	13,840	-1,47	0,145	14,651
Alúmina 1*ZnO	-47,92	16,064	-2,98	0,004	19,282
Alúmina 3*Alúmina 2	-9,15	14,977	-0,61	0,543	1,374
Alúmina 3*Silicato de circonio 1	-45,65	13,840	-3,30	0,001	14,651
Alúmina 3*Silicato de circonio 2	-42,85	13,840	-3,10	0,003	14,651
Alúmina 3*ZnO	-35,98	16,064	-2,24	0,028	19,282
Alúmina 2*Silicato de circonio 1	-18,48	13,840	-1,34	0,185	14,651
Alúmina 2*Silicato de circonio 2	-12,58	13,840	-0,91	0,366	14,651
Alúmina 2*ZnO	-48,51	16,064	-3,02	0,003	19,282
Silicato de circonio 1*	-2,66	5,702	-0,47	0,642	1,439
Silicato de circonio 2					
Silicato de circonio 1*ZnO	-17,67	8,464	-2,09	0,040	6,114
Silicato de circonio 2*ZnO	-14,39	8,464	-1,70	0,093	6,114
Alúmina 1*Tipo de frita	10,31	7,089	1,45	0,150	52,230
Alúmina 3*Tipo de frita	-7,96	7,089	-1,12	0,265	52,230
Alúmina 2*Tipo de frita	-4,13	7,089	-0,58	0,562	52,230
Silicato de circonio 1*Tipo de frita	-2,59	1,184	-2,18	0,032	4,077
Silicato de circonio 2*Tipo de frita	-3,82	1,184	-3,22	0,002	4,077

ZnO*Tipo de frita	-14,58	4,322	-3,37	0,001	40,726
Alúmina 1*Alúmina 3*Tipo de frita	36,22	14,977	2,42	0,018	1,374
Alúmina 1*Alúmina 2*Tipo de frita	-5,68	14,977	-0,38	0,705	1,374
Alúmina 1*Silicato de circonio 1* Tipo de frita	-15,85	13,840	-1,15	0,255	14,651
Alúmina 1*Silicato de circonio 2* Tipo de frita	-12,88	13,840	-0,93	0,355	14,651
Alúmina 1*ZnO*Tipo de frita	-39,61	16,064	-2,47	0,016	19,282
Alúmina 3*Alúmina 2*Tipo de frita	19,22	14,977	1,28	0,203	1,374
Alúmina 3*Silicato de circonio 1* Tipo de frita	9,89	13,840	0,71	0,477	14,651
Alúmina 3*Silicato de circonio 2* Tipo de frita	10,86	13,840	0,79	0,435	14,651
Alúmina 3*ZnO*Tipo de frita	-1,40	16,064	-0,09	0,931	19,282
Alúmina 2*Silicato de circonio 1* Tipo de frita	15,35	13,840	1,11	0,270	14,651
Alúmina 2*Silicato de circonio 2* Tipo de frita	19,42	13,840	1,40	0,164	14,651
Alúmina 2*ZnO*Tipo de frita	-15,64	16,064	-0,97	0,333	19,282
Silicato de circonio 1* Silicato de circonio 2* Tipo de frita	0,68	5,702	0,12	0,906	1,439
Silicato de circonio 1*ZnO* Tipo de frita	-3,87	8,464	-0,46	0,649	6,114
Silicato de circonio 2*ZnO* Tipo de frita	0,23	8,464	0,03	0,978	6,114

\* NOTA \* Los coeficientes se calculan para las variables de proceso codificadas.

S = 2,18618      PRESS = 917,214  
 R-cuad. = 94,43%      R-cuad. (Pred.) = 86,97%      R-cuad. (ajustado) = 91,65%

**Figura C-1:** Gráfica de residuos para validación de supuestos para índice de blancura



**Tabla C-2:** Regresión para mezclas de la variable Reflectancia Difusa (a 460nm)

Coefficientes de regresión estimados para %R(460nm) (proporciones del componente)

Término	Coef	EE del coef.	T	P	VIF
Alúmina 1	75,66	7,315	*	*	52,230
Alúmina 3	80,14	7,315	*	*	52,230
Alúmina 2	73,40	7,315	*	*	52,230
Silicato de circonio 1	70,44	1,222	*	*	4,077
Silicato de circonio 2	71,22	1,222	*	*	4,077
ZnO	37,94	4,460	*	*	40,726
Alúmina 1*Alúmina 3	-15,44	15,453	-1,00	0,321	1,374
Alúmina 1*Alúmina 2	-16,82	15,453	-1,09	0,280	1,374
Alúmina 1*Silicato de circonio 1	-2,19	14,280	-0,15	0,879	14,651
Alúmina 1*Silicato de circonio 2	-4,77	14,280	-0,33	0,739	14,651
Alúmina 1*ZnO	-12,34	16,575	-0,74	0,459	19,282
Alúmina 3*Alúmina 2	-11,86	15,453	-0,77	0,445	1,374
Alúmina 3*Silicato de circonio 1	-37,65	14,280	-2,64	0,010	14,651
Alúmina 3*Silicato de circonio 2	-33,41	14,280	-2,34	0,022	14,651
Alúmina 3*ZnO	0,16	16,575	0,01	0,992	19,282
Alúmina 2*Silicato de circonio 1	-3,60	14,280	-0,25	0,802	14,651
Alúmina 2*Silicato de circonio 2	-3,59	14,280	-0,25	0,802	14,651
Alúmina 2*ZnO	-7,05	16,575	-0,43	0,672	19,282
Silicato de circonio 1* Silicato de circonio 2	-0,77	5,883	-0,13	0,896	1,439
Silicato de circonio 1*ZnO	6,01	8,734	0,69	0,494	6,114
Silicato de circonio 2*ZnO	18,37	8,734	2,10	0,039	6,114
Alúmina 1*Tipo de frita	1,29	7,315	0,18	0,861	52,230
Alúmina 3*Tipo de frita	0,12	7,315	0,02	0,987	52,230
Alúmina 2*Tipo de frita	12,23	7,315	1,67	0,098	52,230
Silicato de circonio 1*Tipo de frita	2,70	1,222	2,21	0,030	4,077
Silicato de circonio 2*Tipo de frita	2,05	1,222	1,67	0,098	4,077
ZnO*Tipo de frita	-25,10	4,460	-5,63	0,000	40,726
Alúmina 1*Alúmina 3*Tipo de frita	18,27	15,453	1,18	0,240	1,374
Alúmina 1*Alúmina 2*Tipo de frita	18,41	15,453	1,19	0,237	1,374
Alúmina 1*Silicato de circonio 1* Tipo de frita	4,39	14,280	0,31	0,760	14,651
Alúmina 1*Silicato de circonio 2* Tipo de frita	5,17	14,280	0,36	0,718	14,651
Alúmina 1*ZnO*Tipo de frita	18,85	16,575	1,14	0,259	19,282
Alúmina 3*Alúmina 2*Tipo de frita	13,09	15,453	0,85	0,399	1,374
Alúmina 3*Silicato de circonio 1* Tipo de frita	9,80	14,280	0,69	0,494	14,651
Alúmina 3*Silicato de circonio 2* Tipo de frita	7,33	14,280	0,51	0,609	14,651
Alúmina 3*ZnO*Tipo de frita	33,66	16,575	2,03	0,045	19,282
Alúmina 2*Silicato de circonio 1* Tipo de frita	-11,70	14,280	-0,82	0,415	14,651
Alúmina 2*Silicato de circonio 2* Tipo de frita	-11,30	14,280	-0,79	0,431	14,651
Alúmina 2*ZnO*Tipo de frita	1,94	16,575	0,12	0,907	19,282
Silicato de circonio 1* Silicato de circonio 2* Tipo de frita	-3,80	5,883	-0,65	0,520	1,439
Silicato de circonio 1*ZnO* Tipo de frita	4,35	8,734	0,50	0,619	6,114
Silicato de circonio 2*ZnO* Tipo de frita	11,39	8,734	1,30	0,196	6,114

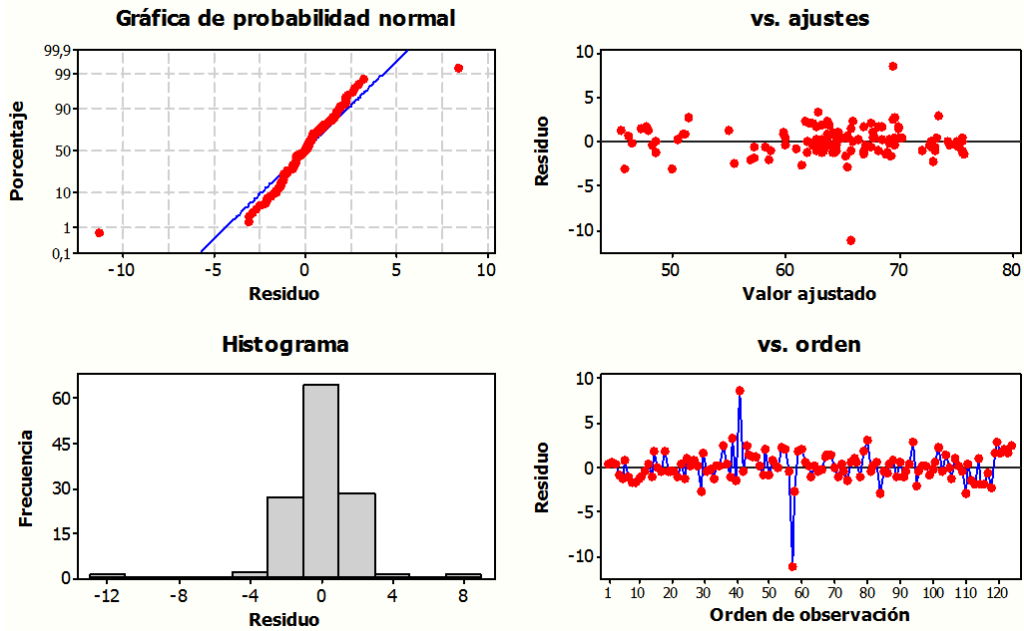


Tipo de fritas

\* NOTA \* Los coeficientes se calculan para las variables de proceso codificadas.

S = 2,25573      PRESS = 798,538  
 R-cuad. = 94,31%      R-cuad. (pred.) = 89,11%      R-cuad. (ajustado) = 91,47%

**Figura C-2:** Gráfica de residuos para validación de supuestos para reflectancia



**Tabla C-3:** Regresión para mezclas de la variable coordinada L\*.

Coefficientes de regresión estimados para L (proporciones del componente)

Término	Coef	EE del coef.	T	P	VIF
Alúmina 1	86,75	2,7817	*	*	52,230
Alúmina 3	93,97	2,7817	*	*	52,230
Alúmina 2	89,31	2,7817	*	*	52,230
Silicato de circonio 1	88,87	0,4647	*	*	4,077
Silicato de circonio 2	88,87	0,4647	*	*	4,077
ZnO	73,40	1,6959	*	*	40,726
Alúmina 1*Alúmina 3	-2,56	5,8766	-0,44	0,664	1,374
Alúmina 1*Alúmina 2	-3,66	5,8766	-0,62	0,535	1,374
Alúmina 1*Silicato de circonio 1	4,91	5,4304	0,90	0,369	14,651
Alúmina 1*Silicato de circonio 2	5,73	5,4304	1,06	0,294	14,651
Alúmina 1*ZnO	1,11	6,3032	0,18	0,860	19,282
Alúmina 3*Alúmina 2	-13,40	5,8766	-2,28	0,025	1,374
Alúmina 3*Silicato de circonio 1	-15,93	5,4304	-2,93	0,004	14,651
Alúmina 3*Silicato de circonio 2	-12,26	5,4304	-2,26	0,027	14,651
Alúmina 3*ZnO	-0,57	6,3032	-0,09	0,928	19,282
Alúmina 2*Silicato de circonio 1	-0,98	5,4304	-0,18	0,857	14,651

Alúmina 2*Silicato de circonio 2	0,38	5,4304	0,07	0,944	14,651
Alúmina 2*ZnO	-1,66	6,3032	-0,26	0,792	19,282
Silicato de circonio 1*	-1,53	2,2372	-0,68	0,496	1,439
Silicato de circonio 2					
Silicato de circonio 1*ZnO	5,49	3,3212	1,65	0,102	6,114
Silicato de circonio 2*ZnO	14,08	3,3212	4,24	0,000	6,114
Alúmina 1*Tipo de frita	3,32	2,7817	1,19	0,236	52,230
Alúmina 3*Tipo de frita	1,49	2,7817	0,54	0,593	52,230
Alúmina 2*Tipo de frita	8,86	2,7817	3,19	0,002	52,230
Silicato de circonio 1*Tipo de frita	2,03	0,4647	4,36	0,000	4,077
Silicato de circonio 2*Tipo de frita	1,78	0,4647	3,84	0,000	4,077
ZnO*Tipo de frita	-11,81	1,6959	-6,97	0,000	40,726
Alúmina 1*Alúmina 3*Tipo de frita	-0,40	5,8766	-0,07	0,946	1,374
Alúmina 1*Alúmina 2*Tipo de frita	7,51	5,8766	1,28	0,205	1,374
Alúmina 1*Silicato de circonio 1*	0,03	5,4304	0,01	0,996	14,651
Tipo de frita					
Alúmina 1*Silicato de circonio 2*	-1,30	5,4304	-0,24	0,811	14,651
Tipo de frita					
Alúmina 1*ZnO*Tipo de frita	6,21	6,3032	0,98	0,328	19,282
Alúmina 3*Alúmina 2*Tipo de frita	-4,23	5,8766	-0,72	0,474	1,374
Alúmina 3*Silicato de circonio 1*	3,99	5,4304	0,74	0,464	14,651
Tipo de frita					
Alúmina 3*Silicato de circonio 2*	3,25	5,4304	0,60	0,551	14,651
Tipo de frita					
Alúmina 3*ZnO*Tipo de frita	18,34	6,3032	2,91	0,005	19,282
Alúmina 2*Silicato de circonio 1*	-11,58	5,4304	-2,13	0,036	14,651
Tipo de frita					
Alúmina 2*Silicato de circonio 2*	-11,13	5,4304	-2,05	0,044	14,651
Tipo de frita					
Alúmina 2*ZnO*Tipo de frita	0,51	6,3032	0,08	0,936	19,282
Silicato de circonio 1*	-0,21	2,2372	-0,09	0,926	1,439
Silicato de circonio 2*					
Tipo de frita					
Silicato de circonio 1*ZnO*	1,32	3,3212	0,40	0,693	6,114
Tipo de frita					
Silicato de circonio 2*ZnO*	4,92	3,3212	1,48	0,142	6,114
Tipo de frita					

\* NOTA \* Los coeficientes se calculan para las variables de proceso codificadas.

S = 0,857808

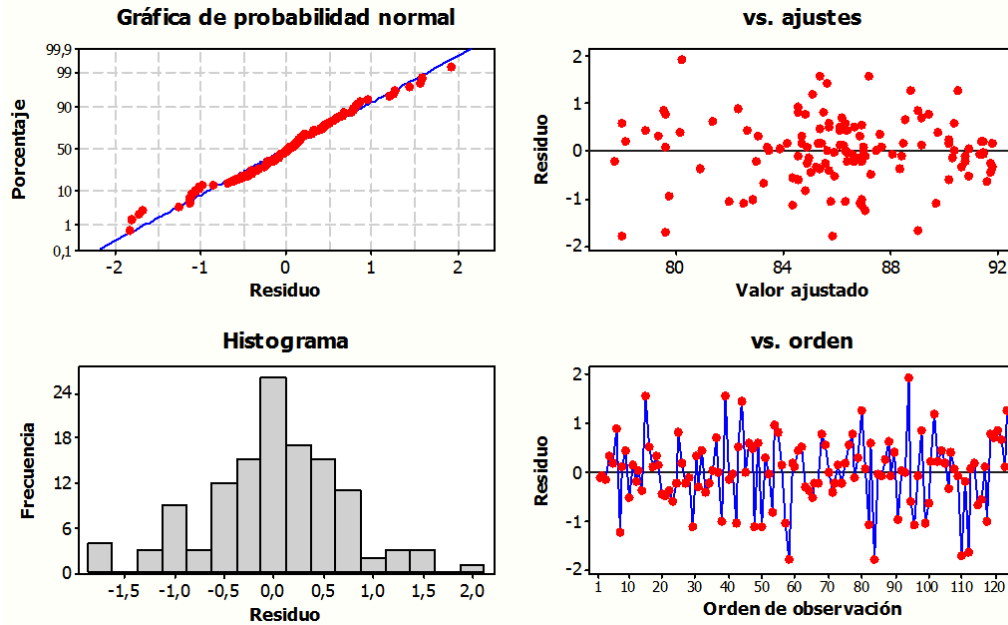
PRESS = 139,625

R-cuad. = 96,16%

R-cuad. (pred.) = 91,11%

R-cuad. (ajustado) = 94,24%

**Figura C-3:** Gráfica de residuos para validación de supuestos para la coordenada L\*.



**Tabla C-4:** Regresión para mezclas de la variable coordenada b\*.

Coefficientes de regresión estimados para b (proporciones del componente)

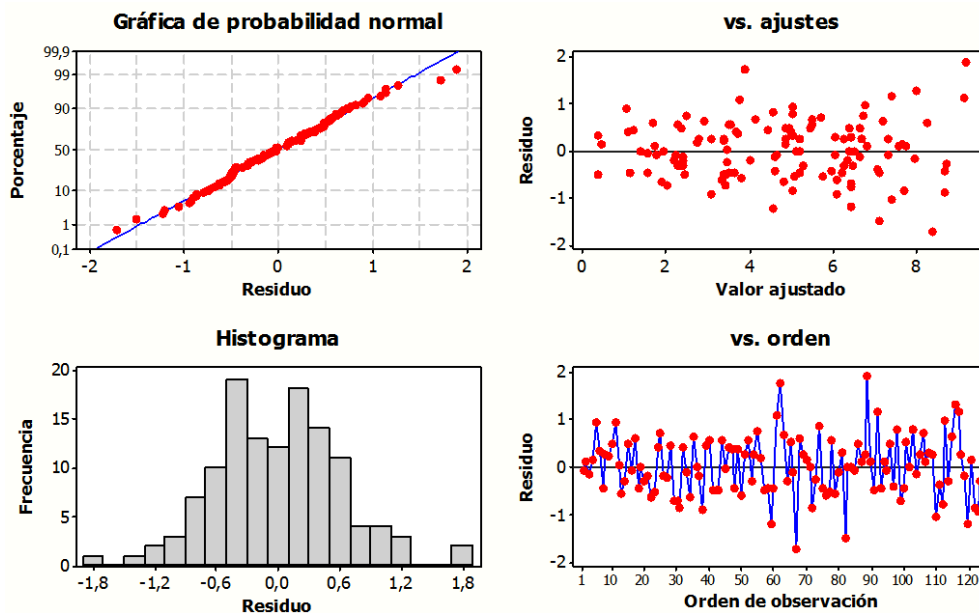
Término	Coef	EE del		T	P	VIF
		coef.				
Alúmina 1	0,26	2,4617		*	*	52,230
Alúmina 3	4,88	2,4617		*	*	52,230
Alúmina 2	2,18	2,4617		*	*	52,230
Silicato de circonio 1	3,91	0,4112		*	*	4,077
Silicato de circonio 2	3,64	0,4112		*	*	4,077
ZnO	-1,37	1,5007		*	*	40,726
Alúmina 1*Alúmina 3	1,04	5,2005	0,20	0,841		1,374
Alúmina 1*Alúmina 2	3,63	5,2005	0,70	0,487		1,374
Alúmina 1*Silicato de circonio 1	8,78	4,8056	1,83	0,071		14,651
Alúmina 1*Silicato de circonio 2	8,70	4,8056	1,81	0,074		14,651
Alúmina 1*ZnO	16,34	5,5780	2,93	0,004		19,282
Alúmina 3*Alúmina 2	-1,42	5,2005	-0,27	0,786		1,374
Alúmina 3*Silicato de circonio 1	9,91	4,8056	2,06	0,042		14,651
Alúmina 3*Silicato de circonio 2	10,20	4,8056	2,12	0,037		14,651
Alúmina 3*ZnO	11,80	5,5780	2,12	0,037		19,282
Alúmina 2*Silicato de circonio 1	5,83	4,8056	1,21	0,228		14,651
Alúmina 2*Silicato de circonio 2	4,32	4,8056	0,90	0,371		14,651
Alúmina 2*ZnO	15,62	5,5780	2,80	0,006		19,282
Silicato de circonio 1*	0,38	1,9798	0,19	0,850		1,439
Silicato de circonio 2						
Silicato de circonio 1*ZnO	7,72	2,9391	2,63	0,010		6,114
Silicato de circonio 2*ZnO	9,49	2,9391	3,23	0,002		6,114
Alúmina 1*Tipo de fritas	-2,33	2,4617	-0,95	0,347		52,230
Alúmina 3*Tipo de fritas	3,15	2,4617	1,28	0,204		52,230
Alúmina 2*Tipo de fritas	4,33	2,4617	1,76	0,082		52,230
Silicato de circonio 1*Tipo de fritas	1,54	0,4112	3,74	0,000		4,077

Silicato de circonio 2*Tipo de frita	1,87	0,4112	4,54	0,000	4,077
ZnO*Tipo de frita	0,92	1,5007	0,61	0,540	40,726
Alúmina 1*Alúmina 3*Tipo de frita	-12,21	5,2005	-2,35	0,021	1,374
Alúmina 1*Alúmina 2*Tipo de frita	4,40	5,2005	0,85	0,400	1,374
Alúmina 1*Silicato de circonio 1* Tipo de frita	5,29	4,8056	1,10	0,274	14,651
Alúmina 1*Silicato de circonio 2* Tipo de frita	3,86	4,8056	0,80	0,424	14,651
Alúmina 1*ZnO*Tipo de frita	15,27	5,5780	2,74	0,008	19,282
Alúmina 3*Alúmina 2*Tipo de frita	-7,81	5,2005	-1,50	0,137	1,374
Alúmina 3*Silicato de circonio 1* Tipo de frita	-1,97	4,8056	-0,41	0,683	14,651
Alúmina 3*Silicato de circonio 2* Tipo de frita	-2,54	4,8056	-0,53	0,599	14,651
Alúmina 3*ZnO*Tipo de frita	6,58	5,5780	1,18	0,242	19,282
Alúmina 2*Silicato de circonio 1* Tipo de frita	-8,98	4,8056	-1,87	0,065	14,651
Alúmina 2*Silicato de circonio 2* Tipo de frita	-10,18	4,8056	-2,12	0,037	14,651
Alúmina 2*ZnO*Tipo de frita	5,38	5,5780	0,97	0,337	19,282
Silicato de circonio 1* Silicato de circonio 2* Tipo de frita	-0,30	1,9798	-0,15	0,882	1,439
Silicato de circonio 1*ZnO* Tipo de frita	1,73	2,9391	0,59	0,558	6,114
Silicato de circonio 2*ZnO* Tipo de frita	1,56	2,9391	0,53	0,596	6,114

\* NOTA \* Los coeficientes se calculan para las variables de proceso codificadas.

S = 0,759112      PRESS = 108,481  
 R-cuad. = 92,67%      R-cuad.(pred.) = 83,18%      R-cuad.(ajustado) = 89,01%

Figura C-4: Gráfica de residuos para validación de supuestos para la coordenada b\*.



**Tabla C-5: Regresión para mezclas de la variable brillo.**

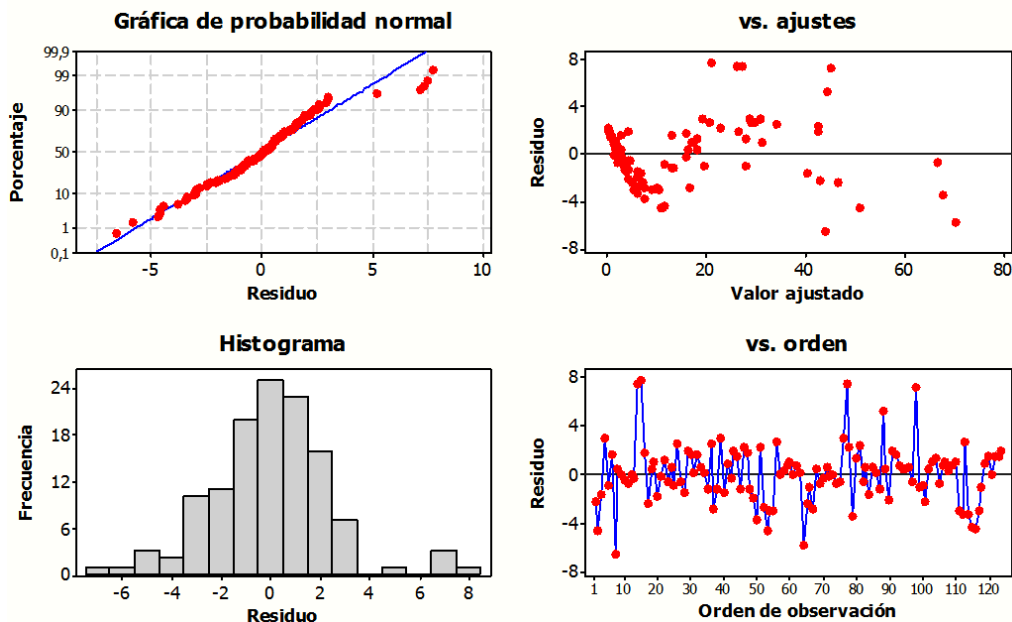
Coefficientes de regresión estimados para Brillo 60° (proporciones del componente)

Término	EE del		T	P	VIF
	Coef	coef.			
Alúmina 1	0,9	9,586	*	*	52,230
Alúmina 3	1,4	9,586	*	*	52,230
Alúmina 2	15,9	9,586	*	*	52,230
Silicato de circonio 1	5,9	1,601	*	*	4,077
Silicato de circonio 2	4,8	1,601	*	*	4,077
ZnO	158,1	5,844	*	*	40,726
Alúmina 1*Alúmina 3	-22,0	20,250	-1,09	0,280	1,374
Alúmina 1*Alúmina 2	-19,9	20,250	-0,98	0,328	1,374
Alúmina 1*Silicato de circonio 1	-5,7	18,713	-0,31	0,760	14,651
Alúmina 1*Silicato de circonio 2	-3,0	18,713	-0,16	0,873	14,651
Alúmina 1*ZnO	-241,2	21,720	-11,10	0,000	19,282
Alúmina 3*Alúmina 2	-14,2	20,250	-0,70	0,484	1,374
Alúmina 3*Silicato de circonio 1	-3,7	18,713	-0,20	0,845	14,651
Alúmina 3*Silicato de circonio 2	-2,0	18,713	-0,11	0,915	14,651
Alúmina 3*ZnO	-262,7	21,720	-12,10	0,000	19,282
Alúmina 2*Silicato de circonio 1	-32,7	18,713	-1,75	0,084	14,651
Alúmina 2*Silicato de circonio 2	-30,8	18,713	-1,64	0,104	14,651
Alúmina 2*ZnO	-279,6	21,720	-12,87	0,000	19,282
Silicato de circonio 1*	-12,3	7,709	-1,59	0,115	1,439
Silicato de circonio 2					
Silicato de circonio 1*ZnO	-106,2	11,445	-9,28	0,000	6,114
Silicato de circonio 2*ZnO	-83,2	11,445	-7,27	0,000	6,114
Alúmina 1*Tipo de frita	-1,0	9,586	-0,10	0,919	52,230
Alúmina 3*Tipo de frita	-7,7	9,586	-0,81	0,421	52,230
Alúmina 2*Tipo de frita	2,2	9,586	0,23	0,822	52,230
Silicato de circonio 1*Tipo de frita	-1,0	1,601	-0,64	0,525	4,077
Silicato de circonio 2*Tipo de frita	-2,4	1,601	-1,52	0,134	4,077
ZnO*Tipo de frita	40,6	5,844	6,94	0,000	40,726
Alúmina 1*Alúmina 3*Tipo de frita	13,7	20,250	0,68	0,500	1,374
Alúmina 1*Alúmina 2*Tipo de frita	7,5	20,250	0,37	0,713	1,374
Alúmina 1*Silicato de circonio 1*	2,8	18,713	0,15	0,882	14,651
Tipo de frita					
Alúmina 1*Silicato de circonio 2*	8,3	18,713	0,45	0,657	14,651
Tipo de frita					
Alúmina 1*ZnO*Tipo de frita	-78,5	21,720	-3,61	0,001	19,282
Alúmina 3*Alúmina 2*Tipo de frita	-0,9	20,250	-0,04	0,964	1,374
Alúmina 3*Silicato de circonio 1*	15,4	18,713	0,82	0,413	14,651
Tipo de frita					
Alúmina 3*Silicato de circonio 2*	19,5	18,713	1,04	0,302	14,651
Tipo de frita					
Alúmina 3*ZnO*Tipo de frita	-55,8	21,720	-2,57	0,012	19,282
Alúmina 2*Silicato de circonio 1*	-1,5	18,713	-0,08	0,937	14,651
Tipo de frita					
Alúmina 2*Silicato de circonio 2*	2,0	18,713	0,11	0,913	14,651
Tipo de frita					
Alúmina 2*ZnO*Tipo de frita	-81,2	21,720	-3,74	0,000	19,282
Silicato de circonio 1*	-1,4	7,709	-0,18	0,860	1,439
Silicato de circonio 2*					
Tipo de frita					
Silicato de circonio 1*ZnO*	-33,2	11,445	-2,90	0,005	6,114
Tipo de frita					
Silicato de circonio 2*ZnO*	-37,2	11,445	-3,25	0,002	6,114
Tipo de frita					

\* NOTA \* Los coeficientes se calculan para las variables de proceso codificadas.

S = 2,95594      PRESS = 1786,36  
R-cuad. = 97,66%    R-cuad. (pred.) = 94,16%    R-cuad. (ajustado) = 96,49%

**Figura C-5:** Gráfica de residuos para validación de supuestos para el brillo.



**Tabla C-6:** Regresión para mezclas de la variable permeabilidad.

Coefficientes de regresión estimados para Permeabilidad (proporciones del componente)

Término	Coef	EE del coef.	T	P	VIF
Alúmina 1	-28,0	190,15	*	*	52,230
Alúmina 3	90,4	190,15	*	*	52,230
Alúmina 2	-88,2	190,15	*	*	52,230
Silicato de circonio 1	185,8	31,76	*	*	4,077
Silicato de circonio 2	213,5	31,76	*	*	4,077
ZnO	133,8	115,92	*	*	40,726
Alúmina 1*Alúmina 3	115,4	401,70	0,29	0,775	1,374
Alúmina 1*Alúmina 2	445,2	401,70	1,11	0,271	1,374
Alúmina 1*Silicato de circonio 1	-57,4	371,20	-0,15	0,877	14,651
Alúmina 1*Silicato de circonio 2	-206,8	371,20	-0,56	0,579	14,651
Alúmina 1*ZnO	861,4	430,86	2,00	0,049	19,282
Alúmina 3*Alúmina 2	746,6	401,70	1,86	0,067	1,374
Alúmina 3*Silicato de circonio 1	-209,5	371,20	-0,56	0,574	14,651
Alúmina 3*Silicato de circonio 2	-266,5	371,20	-0,72	0,475	14,651
Alúmina 3*ZnO	925,6	430,86	2,15	0,035	19,282
Alúmina 2*Silicato de circonio 1	-18,6	371,20	-0,05	0,960	14,651
Alúmina 2*Silicato de circonio 2	11,0	371,20	0,03	0,976	14,651
Alúmina 2*ZnO	1045,9	430,86	2,43	0,017	19,282

Silicato de circonio 1*	246,1	152,92	1,61	0,111	1,439
Silicato de circonio 2					
Silicato de circonio 1*ZnO	888,5	227,03	3,91	0,000	6,114
Silicato de circonio 2*ZnO	865,3	227,03	3,81	0,000	6,114
Alúmina 1*Tipo de frita	148,1	190,15	0,78	0,438	52,230
Alúmina 3*Tipo de frita	-228,1	190,15	-1,20	0,234	52,230
Alúmina 2*Tipo de frita	115,3	190,15	0,61	0,546	52,230
Silicato de circonio 1*Tipo de frita	-5,2	31,76	-0,16	0,871	4,077
Silicato de circonio 2*Tipo de frita	49,6	31,76	1,56	0,122	4,077
ZnO*Tipo de frita	-723,9	115,92	-6,24	0,000	40,726
Alúmina 1*Alúmina 3*Tipo de frita	163,8	401,70	0,41	0,685	1,374
Alúmina 1*Alúmina 2*Tipo de frita	-55,7	401,70	-0,14	0,890	1,374
Alúmina 1*Silicato de circonio 1*	-253,4	371,20	-0,68	0,497	14,651
Tipo de frita					
Alúmina 1*Silicato de circonio 2*	-412,7	371,20	-1,11	0,269	14,651
Tipo de frita					
Alúmina 1*ZnO*Tipo de frita	1540,1	430,86	3,57	0,001	19,282
Alúmina 3*Alúmina 2*Tipo de frita	-178,2	401,70	-0,44	0,658	1,374
Alúmina 3*Silicato de circonio 1*	414,2	371,20	1,12	0,268	14,651
Tipo de frita					
Alúmina 3*Silicato de circonio 2*	324,0	371,20	0,87	0,385	14,651
Tipo de frita					
Alúmina 3*ZnO*Tipo de frita	1925,5	430,86	4,47	0,000	19,282
Alúmina 2*Silicato de circonio 1*	-180,1	371,20	-0,49	0,629	14,651
Tipo de frita					
Alúmina 2*Silicato de circonio 2*	-320,7	371,20	-0,86	0,390	14,651
Tipo de frita					
Alúmina 2*ZnO*Tipo de frita	1458,8	430,86	3,39	0,001	19,282
Silicato de circonio 1*	451,4	152,92	2,95	0,004	1,439
Silicato de circonio 2*					
Tipo de frita					
Silicato de circonio 1*ZnO*	1266,3	227,03	5,58	0,000	6,114
Tipo de frita					
Silicato de circonio 2*ZnO*	1159,4	227,03	5,11	0,000	6,114
Tipo de frita					

\* NOTA \* Los coeficientes se calculan para las variables de proceso codificadas.

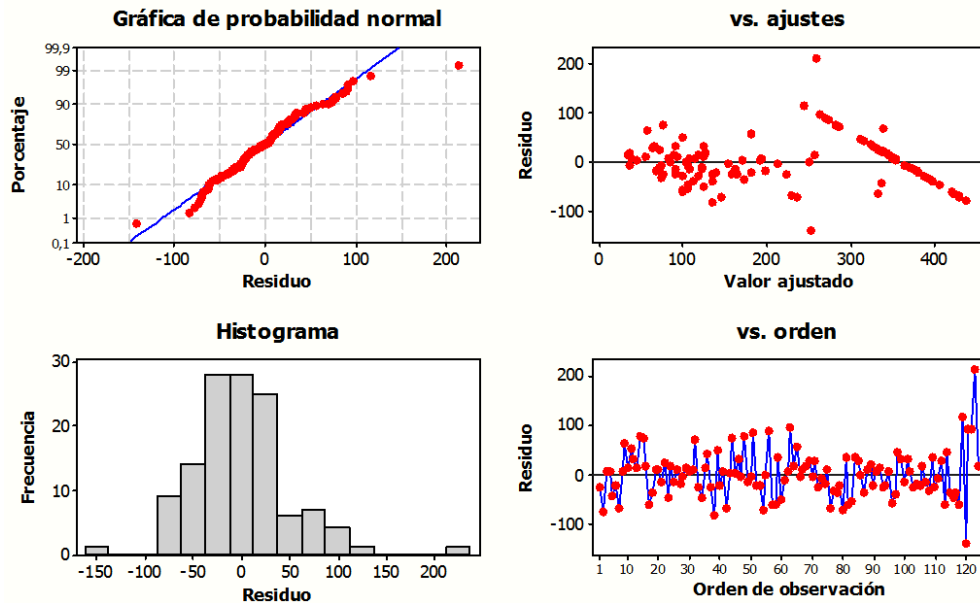
S = 58,6365

PRESS = 623878

R-cuad. = 86,89%

R-cuad. (pred.) = 70,99%

R-cuad. (ajustado) = 80,33%

**Figura C-6:** Gráfica de residuos para validación de supuestos para la permeabilidad.

A continuación se presenta el análisis estadístico realizado para cada variable respuesta, en los diseños factoriales para tamaño de partícula y cristalinidad. Se muestran los análisis de varianza (ANOVA) en Minitab 16®.

**Tabla C-7:** ANOVA para DOE tamaño de partícula- respecto a la %R 460nm**Factorial Fit: %R460 versus Tipo de fritas; Tamaño; Componente**

Estimated Effects and Coefficients for %R460 (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		64,647	0,2975	217,30	0,003
Tipo de fritas	-0,780	-0,390	0,2975	-1,31	0,415
Tamaño	1,140	0,570	0,2975	1,92	0,306
Componente	-8,925	-4,462	0,2975	-15,00	0,042
Tipo de fritas*Tamaño	-0,805	-0,402	0,2975	-1,35	0,405
Tipo de fritas*Componente	6,830	3,415	0,2975	11,48	0,055
Tamaño*Componente	2,960	1,480	0,2975	4,97	0,126

S = 0,841457      PRESS = 45,3152  
R-Sq = 99,74%      R-Sq(pred) = 83,58%      R-Sq(adj) = 98,20%



**Tabla C-8:** ANOVA para DOE tamaño de partícula- respecto al índice de blancura**Factorial Fit: wi versus Tamaño; Componente; Tipo de frita**

Estimated Effects and Coefficients for wi (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		71,501	0,1912	373,86	0,002
Tamaño	-0,267	-0,134	0,1912	-0,70	0,611
Componente	-0,157	-0,079	0,1912	-0,41	0,751
Tipo de frita	10,422	5,211	0,1912	27,25	0,023
Tamaño*Componente	-2,287	-1,144	0,1912	-5,98	0,105
Componente*Tipo de frita	8,303	4,151	0,1912	21,71	0,029
Tamaño*Componente*Tipo de frita	1,623	0,811	0,1912	4,24	0,147

S = 0,540937      PRESS = 18,7272  
R-Sq = 99,92%      R-Sq(pred) = 94,96%      R-Sq(adj) = 99,45%

**Tabla C-9:** ANOVA para DOE tamaño de partícula- respecto a la coordenada L\*.**Factorial Fit: L versus Tipo de frita; Tamaño; Componente**

Estimated Effects and Coefficients for L (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		86,374	0,06875	1256,35	0,001
Tipo de frita	-1,682	-0,841	0,06875	-12,24	0,052
Tamaño	0,538	0,269	0,06875	3,91	0,159
Componente	-5,018	-2,509	0,06875	-36,49	0,017
Tipo de frita*Tamaño	-0,562	-0,281	0,06875	-4,09	0,153
Tipo de frita*Componente	3,172	1,586	0,06875	23,07	0,028
Tamaño*Componente	1,282	0,641	0,06875	9,33	0,068

S = 0,194454      PRESS = 2,42  
R-Sq = 99,95%      R-Sq(pred) = 97,00%      R-Sq(adj) = 99,67%

**Tabla C-10:** ANOVA para DOE tamaño de partícula- respecto a la coordenada b\*.**Factorial Fit: b versus Tipo de fritas; Tamaño; Componente**

Estimated Effects and Coefficients for b (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		4,958	0,03000	165,25	0,004
Tipo de fritas	-4,035	-2,017	0,03000	-67,25	0,009
Tamaño	0,090	0,045	0,03000	1,50	0,374
Componente	-1,620	-0,810	0,03000	-27,00	0,024
Tipo de fritas*Componente	-1,710	-0,855	0,03000	-28,50	0,022
Tamaño*Componente	-0,335	-0,168	0,03000	-5,58	0,113
Tipo de fritas*Tamaño*Componente	0,495	0,247	0,03000	8,25	0,077

S = 0,0848528    PRESS = 0,4608  
R-Sq = 99,98%    R-Sq(pred) = 98,96%    R-Sq(adj) = 99,89%

**Tabla C-11:** ANOVA para DOE tamaño de partícula- respecto al brillo 60°.**Factorial Fit: brillo 60° versus Tipo de fritas; Tamaño; Componente**

Estimated Effects and Coefficients for brillo 60° (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		10,900	0,1668	65,36	0,000
Tipo de fritas	0,400	0,200	0,1668	1,20	0,353
Tamaño	-2,100	-1,050	0,1668	-6,30	0,024
Componente	16,850	8,425	0,1668	50,52	0,000
Tamaño*Componente	-2,250	-1,125	0,1668	-6,75	0,021
Tipo de fritas*Tamaño*Componente	-0,550	-0,275	0,1668	-1,65	0,241

S = 0,471699    PRESS = 7,12  
R-Sq = 99,92%    R-Sq(pred) = 98,79%    R-Sq(adj) = 99,74%

**Tabla C-12:** ANOVA para DOE cristalinidad- respecto a la reflectancia a 460nm.**Factorial Fit: %R 460nm versus Tipo de frita; Componente; Cristalinidad**

Estimated Effects and Coefficients for %R 460nm (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		64,010	0,05000	1280,20	0,000
Tipo de frita	0,125	0,062	0,05000	1,25	0,430
Componente	14,250	7,125	0,05000	142,50	0,004
Cristalinidad	-0,135	-0,067	0,05000	-1,35	0,406
Tipo de frita*Componente	-7,695	-3,848	0,05000	-76,95	0,008
Componente*Cristalinidad	2,365	1,183	0,05000	23,65	0,027
Tipo de frita*Componente* Cristalinidad	-0,270	-0,135	0,05000	-2,70	0,226

S = 0,141421      PRESS = 1,28

R-Sq = 100,00%      R-Sq(pred) = 99,76%      R-Sq(adj) = 99,97%

**Tabla C-13:** ANOVA para DOE cristalinidad- respecto al índice de blancura.**Factorial Fit: wi versus Tipo de frita; Componente; Cristalinidad**

Estimated Effects and Coefficients for wi (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		71,711	0,7286	98,43	0,000
Tipo de frita	9,862	4,931	0,7286	6,77	0,021
Componente	4,672	2,336	0,7286	3,21	0,085
Cristalinidad	0,687	0,344	0,7286	0,47	0,684
Tipo de frita*Componente	-11,758	-5,879	0,7286	-8,07	0,015
Componente*Cristalinidad	2,228	1,114	0,7286	1,53	0,266

S = 2,06067      PRESS = 135,884

R-Sq = 98,41%      R-Sq(pred) = 74,56%      R-Sq(adj) = 94,43%

**Tabla C-14:** ANOVA para DOE cristalinidad- respecto a la coordenada L\*.**Factorial Fit: L versus Tipo de fritas; Componente; Cristalinidad**

Estimated Effects and Coefficients for L (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		85,868	0,1472	583,54	0,000
Tipo de fritas	-1,320	-0,660	0,1472	-4,49	0,046
Componente	7,380	3,690	0,1472	25,08	0,002
Cristalinidad	-0,475	-0,237	0,1472	-1,61	0,248
Tipo de fritas*Componente	-2,945	-1,472	0,1472	-10,01	0,010
Componente*Cristalinidad	1,080	0,540	0,1472	3,67	0,067

S = 0,416203      PRESS = 5,5432  
R-Sq = 99,74%      R-Sq(pred) = 95,83%      R-Sq(adj) = 99,09%

**Tabla C-15:** ANOVA para DOE cristalinidad- respecto a la coordenada b\*.**Factorial Fit: b versus Tipo de fritas; Componente; Cristalinidad**

Estimated Effects and Coefficients for b (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		4,719	0,1611	29,30	0,001
Tipo de fritas	-3,728	-1,864	0,1611	-11,57	0,007
Componente	0,902	0,451	0,1611	2,80	0,107
Cristalinidad	-0,388	-0,194	0,1611	-1,20	0,352
Tipo de fritas*Componente	2,938	1,469	0,1611	9,12	0,012
Tipo de fritas*Componente* Cristalinidad	0,733	0,366	0,1611	2,27	0,151

S = 0,455590      PRESS = 6,642  
R-Sq = 99,14%      R-Sq(pred) = 86,29%      R-Sq(adj) = 97,00%

**Tabla C-16:** ANOVA para DOE cristalinidad- respecto al brillo.**Factorial Fit: Brillo versus Cristalinidad; Componente; Tipo de frita**

Estimated Effects and Coefficients for Brillo (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		11,0750	0,02500	443,00	0,001
Cristalinidad	1,7500	0,8750	0,02500	35,00	0,018
Componente	17,4000	8,7000	0,02500	348,00	0,002
Tipo de frita	0,0000	0,0000	0,02500	0,00	1,000
Cristalinidad*Componente	1,7000	0,8500	0,02500	34,00	0,019
Cristalinidad*Tipo de frita	0,8000	0,4000	0,02500	16,00	0,040
Cristalinidad*Componente* Tipo de frita	0,7500	0,3750	0,02500	15,00	0,042

S = 0,0707107 PRESS = 0,32

R-Sq = 100,00% R-Sq(pred) = 99,95% R-Sq(adj) = 99,99%



## Bibliografía

- [1] A. M. Berto, "Estudio de la formación de fases cristalinas en vidriados blancos de circonio. Factores que influyen sobre su índice de blancura.," Universidad Jaume I, 1994.
- [2] V. Džimbeg-malčić, Ž. Barbarić-mikočević, and K. Itrić, "KUBELKA-MUNK THEORY IN DESCRIBING OPTICAL PROPERTIES OF PAPER ( I )," *Gazette*, vol. 1, no. 1, pp. 117–124, 2011.
- [3] L. Maccarini, M. Celso, C. Otávio, T. Manfredini, and F. Bondioli, "Predição da Cor de Esmaltes Cerâmicos Opacos Utilizando o Modelo de Kubelka-Munk," *Cerâmica*, vol. 9, no. M, pp. 32–36, 2004.
- [4] Roskill, "Zirconium : global industry markets & outlook," 2011.
- [5] "DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral." [Online]. Available: <http://www.dnpm.gov.br/>. [Accessed: 19-May-2012].
- [6] A. (ITC) Barba, V. (Dpto I. Q.-U. J. I. Beltrán, C. (ITC) Feliu, J. (ITC) García, F. (ITC) Ginés, E. (ITC) Sánchez, and V. (ITC) Sanz, *Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas*, 1a ed. Castellón, España: , 1997, p. 291.
- [7] INCONTEC, *Norma Técnica Colombiana NTC 919: Baldosas cerámicas. Definiciones, clasificación, características y rotulado*. Santa fé de Bogotá: , 1999, p. 70.
- [8] S. Pracidelli, "Estudo dos Esmaltes Cerâmicos e Engobes," *Cerâmica*, vol. 13, 2008.
- [9] SACMI and A. española de técnicos Cerámicos, *Tecnología cerámica aplicada. Volumen I*. Castellón, España: , 2004.
- [10] F. J. Bosque, "Engobes. Formulación y modificación," *Aula Debate. Asociación Española Técnicos cerámicos*, pp. 1–23, 2007.

- [11] O. D. A. Filho, "Esmaltes , Esmaltação e Variação de Tonalidade Compatibilidade Corante x Vidrado Compatibilidade Corante x Corante Muitas tonalidades somente podem ser obtidas através," *Cerâmica Industrial*, vol. 4, pp. 40–42, 1999.
- [12] E. Sanches, "Matérias-Primas para a Fabricação de Fritas e Esmaltes Cerâmicos Introdução Matérias-Primas para a Fabricação," *Cerâmica Industrial*, vol. 2, pp. 32–40, 1997.
- [13] R. A. Eppler, "Selecionando Matérias-Primas para Esmaltes," *Cerâmica*, vol. 7, no. v, pp. 14–18, 2002.
- [14] A. Moreno and F. Negre, "Materias primas más relevantes utilizadas en la preparación de esmaltes y engobes cerámicos.," Castellón, España.
- [15] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, 2da ed. Canada: , 1976, p. 1032.
- [16] R. Hevia, N. Centritto, N. de Oliveira, P. Antonio, M. A. Bernardín, and A. Durán, *Introducción a los esmaltes cerámicos*. España: , 2002, p. 224.
- [17] E. Bou, "Materias primas para la industria cerámica." España, pp. 1–26, 2013.
- [18] ©. (X-Rite), "Guía para entender la Comunicación del Color." 2002.
- [19] A. R. Zarubica, M. N. Miljković, M. M. Purenović, and V. B. Tomić, "COLOUR PARAMETERS , WHITENESS INDICES AND PHYSICAL FEATURES OF MARKING PAINTS FOR HORIZONTAL SIGNALIZATION," *Physics, Chemistry and Technology*, vol. 3, pp. 205–216, 2005.
- [20] J. Aparici, A. Moreno, A. Escardino, J. . Amorós, and S. Mestre, "Estudio de la opacificacion en vidriados ceramicos de circonio utilizados en la iabricacion de baldosas de revestimiento por monococcion," in *Qualicer 94*, 1994, pp. 35–46.
- [21] L. M. Schabbach and A. M. Bernardin, "Utilização da Espectrofotometria no Estudo da Influência do Percentual de Zirconita na Opacificação de um Esmalte Transparente," *Cerâmica*, vol. 2, no. 2, pp. 56–58, 2002.
- [22] Dupont, "DuPont <sup>TM</sup> Ti-Pure titanium dioxide." USA, p. 28, 2007.
- [23] F. G. Melchiades, B. T. Rego, S. M. Higa, H. J. Alves, and A. O. Boschi, "Factors affecting glaze transparency of ceramic tiles manufactured by the single firing technique," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, no. 12, pp. 2443–2449, Sep. 2010.
- [24] R. . Shannon and A. . Friedberg, "Titania opacified porcelain enamels," *University of Illinois Bulletin*, vol. 57, no. 44, p. 49, 1960.



- [25] S. Teixeira, E. Fontenele, U. De Carvalho, H. G. Riella, A. M. Bernardin, T. Cerâmica, E. Sul, and S. Paulo, "DESARROLLO DE ESMALTES BLANCOS DE TiO<sub>2</sub> PARA BALDOSAS CERÁMICAS," no. 1, pp. 115–122, 2008.
- [26] S. Teixeira and a Bernardin, "Development of TiO<sub>2</sub> white glazes for ceramic tiles☆," *Dyes and Pigments*, vol. 80, no. 3, pp. 292–296, Mar. 2009.
- [27] I. Atkinson, I. Teoreanu, O. C. Mocioiu, M. E. Smith, and M. Zaharescu, "Structure property relations in multicomponent oxide systems with additions of TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> for glaze applications," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 356, no. 44–49, pp. 2437–2443, Oct. 2010.
- [28] A. Moreno, E. Bou, S. Mestre, and M. C. Navarro, "EFECTO DE LA ADICIÓN DE ANATASA SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS," pp. 1–3, 1971.
- [29] E. Bou, M. J. Orts, C. Moreda, A. Gozalbo, R. Gimeno, and A. Sánchez, "Estudio del efecto fotocromático que presentan los vidriados opacificados por Esfena," in *Qualicer 2012*, 2012, pp. 1–13.
- [30] E. Yatsenko, "MUTUAL INFLUENCE OF THE COMPONENTS OF WHITE SINGLE-LAYER," *Glass and Ceramics*, vol. 66, no. 11–12, pp. 397–401, 2009.
- [31] E. Bou, A. Moreno, A. Escardino, and A. Gozalbo, "Microstructural study of opaque glazes obtained from frits of the system: SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)-CaO-K<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, no. 2–3, pp. 1791–1796, 2007.
- [32] J. Aparisi, A. Escardino, and M. J. Orts, "Obtenção de Recobrimentos Vidrados Brancos e Lisos, para Pavimentos Cerâmicos, a partir de Fritas Isentas de Zircônio," *Qualicer 98*, vol. 6, no. 4, pp. 7–17, 2001.
- [33] K. Pekkan and B. Karasu, "Zircon-free frits suitable for single fast-firing opaque wall tile glazes and their industrial productions," vol. 29, pp. 1571–1578, 2009.
- [34] E. Bou Solsona, "Alternativas al uso del circón como materia prima para preparar recubrimientos vidriados opacos, con el fin de reducir su consumo.," Universidad Jaime I, Castellón, 2005.
- [35] E. Bou, "Influence of alumina characteristics on glaze properties," *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, vol. 49, no. 4, pp. 271–278, 2010.
- [36] P. S. Gonçalves, M. Suster, and S. Flor, "Reformulação de Engobes Visando a Substituição de Zirconita," *Cerâmica Industrial*, vol. 5, no. 1, pp. 48–50, 2000.
- [37] S. Sorlí, M. A. Tena, A. Mestre, M. Llusar, and G. Monrós, "Efeito da Fase Principal Devitrificada sobre a Microestrutura e as Propriedades Mecânicas de Vidrados Cerâmicos," *Cerâmica*, vol. 268, pp. 7–13, 2004.

- [38] H. R.A and R. . McCauley, "Lead, coloring agents, opacifiers in glazes," *Interceramic*, vol. 32, no. 5, pp. 48–50, 1983.
- [39] M. Hanuskova, "El silicato de Zirconio en la industria cerámica.pdf." pp. 64–69.
- [40] J. R. Sopran, F. G. Melchiades, and A. O. Boschi, "La influencia del tamaño medio de partícula de circón sobre su capacidad opacificadora en esmaltes cerámicos," no. 1, pp. 221–223, 2008.
- [41] A. Escardino, A. Moreno, J. . Amorós, A. Gozalbo, J. Aparici, and L. . Sánchez, "Estudio de la formación de fases cristalinas en vidriados blancos de circonio," in *Qualicer 96*, 1996, pp. 173–189.
- [42] C. . Santos, T. L. . Fontana, E. Uggioni, H. . Riella, and A. M. Bernardin, "Obtención de opacidad en los recubrimientos cerámicos: análisis microestructural y espectrofotométrico," in *Qualicer 2004*, 2004, pp. 191–197.
- [43] A. Moreno, E. Bou Solsona, M. . Cabrera, and P. Quereda, "Mecanismo," *Qualicer 98*, p. 3, 1998.
- [44] J. . Amorós, A. Escardino, and A. Moreno, "Zirconium glazes used in fast single.pdf," *British Ceramic Transactions*, vol. 93, no. 6, pp. 224–228, 1994.
- [45] A. Escardino, "Kinetic Model for Crystallization in White Ceramic Glazes," *American ceramic society*, vol. 28, no. 188742, pp. 23–28, 2001.
- [46] I. D. E. Vicente and M. Aro, "NUCLEACIÓN Y CRISTALIZACIÓN EN VIDRIOS," Instituto de cerámica y vidrio, 1992.
- [47] A. Acosta and M. Romero, "Crystallisation of a zirconium-based glaze for ceramic tile coatings," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 23, pp. 1629–1635, 2003.
- [48] O. Castro, D. Hotza, P. De Pós-graduação, E. De Materiais, U. Federal, D. S. Catarina, and F. Sc, "Determinação do Teor Ótimo de Zirconita em Massa de Grés Porcelânico," *Cerâmica*, vol. 11, no. 1, 2006.
- [49] S. Mestre, M. D. Palacios, M. Soriano, L. Rodriguez, P. Rivera, A. S. A. S. A, and C. Real, "Utilização de Resíduos Industriais como Opacificantes em Massas de Grés Porcelânico," *Cerâmica Industrial*, vol. 15, pp. 7–11, 2010.
- [50] E. Quinteiro, A. O. Boschi, F. José, S. Arantes, T. Manfredini, and C. Leonelli, "Importância do Controle da Velocidade de Resfriamento na Obtenção de Vidrados Vitro-Cristalinos," *Cerâmica Industrial*, vol. 7, no. 1, pp. 41–43, 2002.
- [51] P. Agustín, E. Benlloch, and E. Vidrados, "Vidrocristalina : Parte I," *Cerâmica*, vol. 6, no. 2, pp. 17–27, 2001.

- [52] P. Agustín and E. Benlloch, "Vidrados Cerâmicos de Natureza Vitrocristalina . Parte II . Devitrificação e Sinterização das Partículas da Frita Durante a Fase de," *Cerâmica*, vol. 6, no. 3, pp. 33–43, 2001.
- [53] C. Leonelli, "Vidrados Vitro-Cerâmicos para Queima Rápida Características de Vidrado Vitro-cerâmicos," *Cerâmica*, vol. 01, no. 03, pp. 31–34, 1996.
- [54] A. Pedro, N. De Oliveira, O. Rubem, and K. Montedo, "Esmates Vitrocerâmicos : Características e Soluções Técnicas," *Cerâmica*, vol. 12, no. 3, pp. 11–14, 2007.
- [55] Q. Gao, X. Wu, and Y. Fan, "The effect of iron ions on the anatase–rutile phase transformation of titania (TiO<sub>2</sub>) in mica–titania pigments," *Dyes and Pigments*, vol. 95, no. 1, pp. 96–101, Oct. 2012.
- [56] B. Karasu and E. Do, "Compositional modifications to floor tile glazes opacified with zircon," vol. 100, no. 2, pp. 81–85, 2001.
- [57] P. P. Machado, D. Hotza, C. Petter, and P. Bergmann, "Controle de Qualidade para Revestimentos Cerâmicos Através da Análise Colorimétrica de Superfície Vidrada Monocromática Introdução," *Cerâmica*, vol. 2, pp. 51–55, 1997.
- [58] M. C. B and S. Vázquez, "Obtención de los parámetros ópticos de la piel usando algoritmos genéticos y MCML," *Revista mexicana de física*, vol. 57, no. 4, pp. 375–381, 2011.
- [59] X. Li, P. Zhang, J. Yang, and T. Guo, "Influence of particle size distribution of dental opacifier on the color of titanium opaque porcelain," *Journal of Dentistry*, vol. 39, no. 192, pp. 45–50, 2011.
- [60] F. Bondioli, T. Manfredini, and M. Romagnoli, "Color matching algorithms in ceramic tile production," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 26, no. 3, pp. 311–316, Jan. 2006.
- [61] S. Murdock, T. Wise, and R. A. Eppler, "Predicting the Color of a ceramic Glaze," *ceramic bulletin*, vol. 69, no. 2, pp. 228–230, 1990.
- [62] D. R. Eppler and R. A. Eppler, "Analizing the color of reddish glazes," in *Ceramic engineering Science*, 1996, pp. 77–87.
- [63] P. Kubelka and F. Munk, "An Article on Optics of Paint Layers," *Zeits. f. techn. Physik*, 1931.
- [64] D. R. Eppler and R. A. Eppler, "Calculando a Cor do Esmalte a Partir de Padrões de Pigmentos e Opacificantes," *Cerâmica*, vol. 9, no. 4, pp. 24–31, 2004.

- [65] L. M. Schabbach, F. Bondioli, and M. C. Fredel, "Colouring of opaque ceramic glaze with zircon pigments: Formulation with simplified Kubelka–Munk model," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, no. 5, pp. 659–664, May 2011.
- [66] J. . Saunderson, "Calculation of the color of pigmented plastics," *Journal . Opt Soc. Am.*, vol. 32, pp. 727–736, 1942.
- [67] L. M. Schabbach, F. Bondioli, A. M. Ferrari, C. O. Petter, and M. C. Fredel, "Colour in ceramic glazes: Efficiency of the Kubelka–Munk model in glazes with a black pigment and opacifier," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, no. 13, pp. 2685–2690, Oct. 2009.
- [68] L. M. Schabbach, F. Bondioli, and M. C. Fredel, "Colouring of opaque ceramic glaze with zircon pigments: Formulation with simplified Kubelka–Munk model," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, no. 5, pp. 659–664, May 2011.
- [69] L. M. Schabbach, F. Bondioli, A. M. Ferrari, T. Manfredini, C. O. Petter, and M. C. Fredel, "Color in ceramic glazes: Analysis of pigment and opacifier grain size distribution effect by spectrophotometer," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, no. 9, pp. 1777–1781, Jan. 2008.
- [70] B. Campisi, D. Vojnovic, D. Chicco, and R. Phan-Tan-Luu, "Melt granulation in a high shear mixer: optimization of mixture and process variables using a combined experimental design," *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 48, no. 1, pp. 59–70, Jun. 1999.
- [71] G.-H. Chen and X.-Y. Liu, "Sintering, crystallization and properties of MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system glass-ceramics containing ZnO," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 431, no. 1–2, pp. 282–286, Apr. 2007.
- [72] F. G. Melchiades, C. L. Neto, J. A. Helton, and A. O. Boschi, "Formulação de Fritas Cerâmicas com Auxílio da Técnica de Planejamento Estatístico de Experimentos," *Cerâmica industrial*, vol. 14, no. 3, pp. 23–29, 2009.
- [73] S. Teixeira and a Bernardin, "Development of TiO<sub>2</sub> white glazes for ceramic tiles☆," *Dyes and Pigments*, vol. 80, no. 3, pp. 292–296, Mar. 2009.