

# Effect of Deflocculant Type and Iron Oxide on the Color and Absorption of Engobed Ceramic

Daniel Martínez-Cerna, Eng<sup>1</sup>, Gary Ruiz-Alarcón, Eng<sup>2</sup>, Cinthya Alvarado, MSc<sup>3</sup>, and Hernán Alvarado-Quintana, PhD<sup>4</sup>

<sup>1,2,4</sup>Universidad Nacional de Trujillo, Perú, dmartinezc@unitru.edu.pe, alexander2796ra@gmail.com, halvarado@unitru.edu.pe  
<sup>3</sup>Universidad Privada del Norte, Perú, cinthya.alvarado@upn.edu.pe

*Abstract— In this study, the type of deflocculant and the proportion of iron oxide are modified to analyze the color using the CIELab model and the water absorption of the engobe-coated ceramics. The levels investigated for iron oxide were 2.5, 5, and 10%, and for the type of deflocculant: sodium silicate, sodium carbonate, and sodium hexametaphosphate. To establish the optimum percentage of the dispersion agent, deflocculation curves were created, with results of 0.44% for sodium silicate, 0.15% for sodium carbonate, and 0.22% for sodium hexametaphosphate. Engobes were made in an alumina ball mill with a mixing time of 15 minutes. The supports were dip-coated; each support received three layers of coating that were immersed for no more than three seconds. The dried engobed tesserae were fired at 950°C after one week of drying. Color was measured using ASTM D 2244, and the percentage of water absorption was determined using ASTM C 373. The results show that the saturation of the engobes increases with the percentage of iron oxide, but not with brightness, hue, or absorption, which decrease. In addition, sodium silicate shows the most promising results as a deflocculant because it disperses more fine particles on the surface, improving color parameters and decreasing water absorption.*

*Keywords— Color, CIELab model, deflocculation curve, deflocculant, engobe.*

**Digital Object Identifier:** (only for full papers, inserted by LACCEI).  
**ISSN, ISBN:** (to be inserted by LACCEI).  
**DO NOT REMOVE**

# Efecto del Tipo de Defloculante y del Óxido de Hierro sobre el Color y Absorción de Cerámicas Engobadas

Daniel Martínez-Cerna, Eng<sup>1</sup>, Gary Ruiz-Alarcón, Eng<sup>2</sup>, Cinthya Alvarado, MSc<sup>3</sup>, and Hernán Alvarado-Quintana, PhD<sup>4</sup>

<sup>1,2,4</sup>Universidad Nacional de Trujillo, Perú, dmartinezc@unitru.edu.pe, alexander2796ra@gmail.com, halvarado@unitru.edu.pe

<sup>3</sup>Universidad Privada del Norte, Perú, cinthya.alvarado@upn.edu.pe

**Resumen**– En este estudio se modifican el tipo de defloculante y la proporción de óxido de hierro para analizar el color utilizando el modelo CIELab y la absorción de agua de las cerámicas recubiertas de engobe. Los niveles investigados para el óxido de hierro fueron de 2,5, 5 y 10%, y para el tipo de defloculante: silicato sódico, carbonato sódico y hexametáfosfato sódico. Para establecer el porcentaje óptimo del agente de dispersión, se crearon curvas de defloculación, con resultados de 0,44% para el silicato sódico, 0,15% para el carbonato sódico y 0,22% para el hexametáfosfato sódico. Se elaboraron engobes en un molino con bolas de alúmina con un tiempo de mezcla de 15 minutos. Los soportes se recubrieron por inmersión; cada soporte recibió tres capas de recubrimiento que se sumergieron durante no más de tres segundos. Las teselas engobadas secas se cocieron a 950°C tras una semana de secado. La medición del color se realizó utilizando la norma ASTM D 2244, y el porcentaje de absorción de agua se determinó utilizando la norma ASTM C 373. Los resultados muestran que la saturación de los engobes aumenta con el porcentaje de óxido de hierro, pero no con la luminosidad, el tono o la absorción, que disminuyen. Además, el silicato sódico muestra los resultados más prometedores como defloculante porque dispersa más partículas finas en la superficie, mejorando los parámetros del color y disminuyendo la absorción de agua.

**Palabras clave** -- Color, modelo CIELab, curva de defloculación, defloculante, engobe.

## I. INTRODUCCIÓN

Desde la antigüedad, los ladrillos y otras cerámicas arquitectónicas se han utilizado por su bajo coste de fabricación y sus altas cualidades tecnológicas, bastante comparables a las de las piedras naturales [1].

La industria cerámica utiliza diversos engobes y esmaltes para crear pavimentos y revestimientos cerámicos. Dependiendo de su refractariedad, los esmaltes cerámicos pueden tener diversas texturas, como blanco, transparente, mate y satinado. Los engobes se emplean para disimular defectos del sustrato cerámico [2], [3].

La humanidad siempre ha valorado el color por razones estéticas y culturales. Los colorantes y tintes han sido históricamente los bienes más comercializados entre las civilizaciones.

Los pigmentos cerámicos se utilizan con frecuencia en la fabricación de porcelana y cerámica vidriada para embellecer

objetos y colorear pastas y esmaltes. Se producen principalmente mediante la técnica de síntesis en fase sólida a altas temperaturas utilizando reactivos químicamente puros o residuos [4].

La construcción moderna exige materiales ornamentales que cumplan estrictas normas operativas y estéticas. El ladrillo cerámico recubierto con engobe es uno de estos materiales y su popularidad va en aumento, ya que la gama de opciones de revestimiento permite hacer realidad cualquier idea de diseño [5].

En los soportes cerámicos, los engobes se utilizan como contacto entre el soporte y el esmalte. Los engobes, que se componen de materias primas plásticas y no plásticas, tienen composiciones de naturaleza transitoria entre las correspondientes a los soportes y a los esmaltes como resultado [6].

Debido a su excelente durabilidad y estabilidad del color en condiciones adversas como la radiación UV, las altas temperaturas y el ataque químico, los pigmentos inorgánicos se utilizan ahora con frecuencia en la fabricación de porcelana, baldosas cerámicas, esmaltes, pinturas, plásticos, revestimientos interiores y revestimientos exteriores [7].

Los esmaltes cerámicos deben mejorar las cualidades mecánicas del sustrato, especialmente la resistencia al rayado y a la abrasión, además de añadir color y ornamentación. También deben alisar la superficie e impermeabilizarla para facilitar su limpieza, así como aumentar la resistencia química del sustrato a ácidos y bases [8].

Cuando se aplica una barbotina de engobe sobre un soporte poroso, el agua pasa de la suspensión a la baldosa por el efecto de succión capilar producido por los poros de la baldosa; a medida que la suspensión pierde agua, se forma una capa de sólido poroso a través de la cual debe fluir el agua restante de la suspensión hasta que es absorbida totalmente por el soporte. El proceso por el que se produce esta operación puede compararse con la descripción de Darcy de la circulación de un fluido en régimen laminar a través de un lecho poroso [6].

El control reológico y la gestión de las cualidades que influyen en el sistema son herramientas esenciales en el proceso de unión por deslizamiento, ya que al menos uno de sus pasos incluye la creación de un fluido formado por una combinación

de polvo en agua. Hoy en día, el uso de productos químicos es esencial y cada vez más vital para este fin. Los defloculantes son un tipo de aditivo que se utiliza con frecuencia en la industria cerámica para reducir la viscosidad aparente de los engobes durante la producción del aglutinante y para dar fluidez a las suspensiones incluso cuando hay un alto contenido en sólidos. El defloculante es una sustancia química que, cuando se introduce en la suspensión acuosa, tiene el poder de impedir que las partículas coloidales se aglutinen y precipiten como resultado. En la actualidad existen muchos tipos diferentes de defloculantes en el mercado, cada uno con propiedades únicas [9]. Mantener una suspensión completamente distribuida o estable sin provocar ninguna estratificación o aglomeración de los componentes es uno de los retos más difíciles en la creación de engobes cerámicos [10].

El color es un fenómeno tangible de la percepción visual que está relacionado con los cambios en las longitudes de onda del espectro visible y el sentido físico de la vista. Las variaciones de tono, color y valor de los distintos modelos cromáticos pueden describirse estadísticamente. La Comisión Internacional de Iluminación (CIE), que establece normas que permiten describir el color con independencia del dispositivo periférico utilizado, desarrolló el modelo CIELab, basado en cómo el ojo humano interpreta el color a partir de una triple estimulación. El modelo  $L^*a^*b^*$ , a menudo conocido como CIELab, se creó en 1976, cuando ya se habían creado otros modelos. En este modelo se utilizan tres valores para indicar los colores: L, luminosidad, se mide como un porcentaje que va de 0 (que representa el negro) a 100 (que representa el blanco).  $a^*$  rojo,  $a^*$ - verde;  $b^*$ + amarillo,  $b^*$ - azul; y  $a^*$  y  $b^*$  representan las coordenadas cromáticas rojo/verde y amarillo/azul respectivamente, dos gamas de color que van del azul al amarillo y del verde al rojo, respectivamente, con valores que van de -128 a +128. [11], [12]

Se ha encontrado varios antecedentes sobre este campo, así tenemos que en la referencia [11] se sostiene que la variable  $L^*$  (luminosidad) decrece con respecto al porcentaje de cobre agregado al esmalte. Considerando: L+ blanco; y L- negro. El resultado indica que el agregado de óxido decrece la luminosidad. Este hecho se observó en las tres temperaturas que estudiaron.

En la referencia [13] se estudió los defloculantes de pastas más usados en la elaboración de barbotinas donde se determinó que para el silicato de sodio se usan adiciones del 0.2 al 0.4%, para el carbonato de sodio se usan adiciones del 0.1 a 0.3% y para el hexametáfosfato de sodio se usan adiciones alrededor de 0.15%.

En la referencia [14] los autores determinaron que el contenido de óxido colorante influyó de forma proporcional y directa sobre la cromaticidad del color en el decorado de una pieza cerámica con engobe y que cuanto más fina sea la granulometría de la arcilla base utilizada en el engobe la luminosidad fue mucho mayor.

En la referencia [15] los investigadores determinaron que el tono correspondiente del color se intensificó con el aumento de la concentración del pigmento; además se halló que los mayores cambios los experimenta la componente  $L^*$  (luminosidad) la cual disminuye a medida que aumento la concentración de pigmentos.

En la referencia [16] los autores demostraron que hubo influencias significativas del tipo de materia prima, el tipo de defloculante y, principalmente, el tipo de proceso de preparación de las suspensiones cerámicas en la obtención de las curvas de defloculación. Por tanto, para un análisis más preciso del comportamiento reológico de las materias primas, fue necesario realizar la preparación de suspensiones cerámicas mediante el proceso de molienda de laboratorio.

En la referencia [17] los investigadores estudiaron engobes que contenían una base de arcilla cerámica con 1, 5, 10 y 50% en peso de polvo como pigmento. Los engobes calcinados a 900 °C eran de color rojo y gris. Los pigmentos se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD), análisis químico (XRF), granulometría (PSD), análisis termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (DTA), microscopía electrónica de barrido (SEM) y valores CIELab. De la evaluación visual y espectrofotométrica determinaron que los engobes tenían una superficie gruesa, lo que significa que su superficie era muy rugosa, no vítrea, como en el caso de los vidriados. Los resultados del experimento mostraron que no era necesario pre calcinar el pigmento porque la pre-calcinación finalmente no tuvo ningún impacto en el color. Los esmaltes y engobes estuvieron bien integrados con la superficie cerámica y la presencia de defectos no fue visible. El cambio de la proporción de pigmento a esmalte transparente y la proporción de pigmento a arcilla cerámica cambió la intensidad del color final del esmalte y engobe después de la cocción.

En la referencia [18] el autor determinó que los defloculantes sólidos presentaron una mayor estabilidad de la barbotina frente a la tixotropía, además fueron mucho más económicos que los tradicionales mientras que los defloculantes líquidos tuvieron una mayor facilidad para su dosificación, especialmente en molienda continua, también presentan un mayor porcentaje de efectividad del defloculante. Una desventaja que presentaron ambos fue que dependiendo de la composición de la barbotina fue necesario agregar pequeños porcentajes de tripolifosfato de sodio para romper la tixotropía.

En la referencia [19] los investigadores evaluaron la influencia de la temperatura de sinterización sobre la absorción de agua, donde obtuvieron resultados de 28% de absorción de agua a una temperatura de sinterización de 900°C y 25% de absorción de agua a temperatura de 1000°C, demostrando una influencia significativa de la temperatura de sinterización en los procesos de producción de cerámica local sobre la absorción de agua donde a medida que aumentaron la temperatura en un rango de 900 a 1000 °C el porcentaje de absorción disminuyó.

Por lo tanto, este estudio se enfoca en cómo afectan los distintos tipos defloculantes y el porcentaje de pigmento de

óxido de hierro, por un lado, sobre el color del recubrimiento y cuantifica estos efectos en función de los espectros de luz que reflejan las superficies engobadas, medidos en base al modelo CIELab. Por otro lado, sobre la absorción de agua de la superficie de la cerámica engobada.

## II. MATERIAL Y MÉTODOS

### A. Material

El objeto de estudio de esta investigación fue el recubrimiento de engobe sobre un soporte cerámico de arcilla. La aplicación es para cerámica decorativa obtenida por colaje revestida con engobe. Para esto primero se fabricaron 27 teselas de 50.8 mm de diámetro y 10 mm de espesor conformado por el método de colaje de barbotina empleando como materia prima arcilla caolinitica de Huamachuco de la región La Libertad – Perú. Para la preparación de las barbotinas de engobe se utilizó caolín blanco de Huamachuco, feldespato potásico de Yurac – Perú, como pigmento óxido de hierro en polvo, como defloculante se investigaron tres tipos: silicato de sodio, carbonato de sodio y hexametrafosfato de sodio, y para la elaboración de los moldes yeso refinado.

### B. Diseño experimental

Se aplico un diseño experimental bifactorial. Las variables independientes fueron el porcentaje de óxido de hierro ( $a$ ) con tres niveles:  $a_1 = 2.5\%$ ,  $5\%$  y  $10\%$  y el tipo de defloculante ( $b$ ) con tres niveles:  $b_1 =$  silicato de sodio,  $b_2 =$  carbonato de sodio y  $b_3 =$  hexametrafosfato de sodio. Las variables dependientes fueron  $Y_1 =$  el control del color medidos por los parámetros del espacio del color CIELab:  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ; y  $Y_2 =$  la absorción de agua del recubrimiento de engobe expresado en porcentaje. Todos los ensayos se realizaron por triplicado, haciendo un total de 27 probetas. Como la medición del color es un ensayo no destructivo, estas probetas también se utilizaron para el ensayo de absorción de agua.

### C. Procedimiento experimental

Una vez adquiridos los materiales, en el caso de la arcilla se procedió a disgregar los terrones con un martillo luego se procedió a reducir más su granulometría con la ayuda de un rodillo hasta una granulometría fina (malla -200). Posteriormente el material obtenido se almacenó en recipientes herméticos en un ambiente fresco. El polvo obtenido se caracterizó siguiendo los procedimientos establecidos en las normas ASTM. Se realizó su análisis granulométrico (D-422), sus límites de Atterberg (D-4318), su clasificación SUCS (D-2487). Tanto para la arcilla como para el pigmento se realizó un análisis de difracción de rayos X con el fin de identificar sus fases mineralógicas principales. Enseguida se fabricó un molde para obtener por colaje las teselas de 50.8 mm de diámetro y 10 mm de espesor, que sirvieron de soporte para aplicar los engobes a investigar. Estos fueron hechos de yeso fino para aumentar su fuerza de succión capilar que mejora la velocidad de formación de la capa de colado. Luego, se realizaron las curvas de floculación para determinar la cantidad óptima de los

3 defloculantes investigados. Para cada estudio reológico fue necesario 6 vasos de precipitación de capacidad de 1 litro donde se colocó las barbotinas con distintos porcentajes de defloculante, luego pasaron al agitador mecánico por 10 minutos para posteriormente con ayuda de un viscosímetro Anton-Paar modelo Visco QC 100 L.

Después de determinar el punto óptimo de adición de defloculante a las barbotinas, se procedió a prepararlas al 70 % de sólidos, para lo cual se diluyó la arcilla en agua y se añadió el defloculante con la cantidad determinada anteriormente. Luego se procedió al colado de la barbotina en los moldes de yeso. Después de 24 horas se desmoldó las probetas y se procedió a secarlas, primero lentamente (en ambiente natural) y luego en estufa.

Paralelamente se procedió a preparar las barbotinas de engobe. En un molino de bolas de alúmina se mezcló 60 % sólidos (donde el 90% es arcilla y el 10% feldespato) + 40 % agua +  $x\%$  de defloculante en función de los sólidos,  $x =$  defloculante óptimo calculado en las curvas de defloculación. También se agregó el óxido de hierro (pigmento) según el porcentaje correspondiente (2.5, 5 y 10 % en peso de la mezcla). La adición del feldespato (fundente) fue necesaria para que el engobe se adhiriera mejor y se acentúen más los colores.

La mezcla estuvo dentro del molino por un periodo de 15 minutos, este tiempo se fijó para los 3 porcentajes de óxidos que se utilizaron (2.5, 5 y 10%).

Posteriormente se vació la mezcla en un depósito de aluminio para luego mediante el método de inmersión sumergir la cara superior de las probetas (teselas) por un tiempo no mayor de 3 segundos por 3 repeticiones y dejarlas secar por 1 semana.

Una vez secas las teselas se colocaron en un horno eléctrico, y se procedió a la cocción de estas hasta una temperatura de 950 °C, cuando llegó a los 950 °C se mantuvo por un tiempo de 30 minutos.

Para la medición del color se utilizó el modelo CIELAB bajo norma ASTM D 2244 para lo cual fue necesario un colorímetro CS-10 de 8mm con el cual se midió los parámetros  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  en los engobes elaborados anteriormente, con los cuales se pudo determinar la Luminosidad ( $L^*$ ), la saturación ( $C^*$ ) (ecuación 1) y el tono ( $h^*$ ) (ecuación 2).

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (1)$$

$$h^* = \arctg \frac{b^*}{a^*} \quad (2)$$

Asimismo, se consideró el cálculo la diferencia de color  $\Delta E^*$  (ecuación 3).

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (3)$$

El valor  $\Delta E^*$  es siempre positivo y representa el tamaño de la diferencia de color entre la referencia y la muestra, pero no su dirección. El signo algebraico de los componentes determina la dirección de las variaciones de color. Cuando  $L^*$  es positivo, indica que la muestra es más brillante que la referencia con la que se compara, y cuando  $L^*$  es negativo, indica que la muestra

es más oscura que la referencia con la que se compara (en los casos en que la referencia no es blanca).

A continuación, se realizaron las pruebas de absorción de agua siguiendo el procedimiento establecido en la norma ASTM C-373.

Finalmente, se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) Tescan Vega 3 con el fin de observar la superficie de los engobes, ver como los elementos estos están dispersos y evidenciar que no existan grandes aglomeraciones; así como diferenciar la morfología de cuando son engobados crean una capa protectora a diferencia de cuando no lo están. Asimismo, se realizó un análisis de espectroscopia de energía dispersivas (EDS) con un detector Oxford acoplado al SEM que nos revelo la distribución del hierro a través de la superficie de la muestra, así como la composición de este y de los demás elementos existentes.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se ilustra la distribución granulométrica de la arcilla, donde la característica de la curva muestra a la arcilla como un material cohesivo con una graduación continua al no tener más de un punto de inflexión.

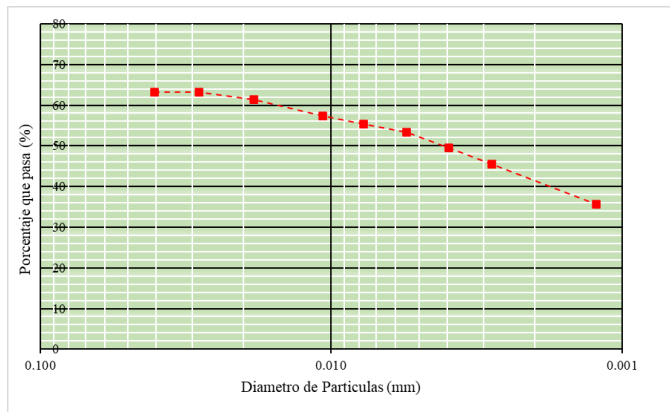


Fig. 1 Distribución granulométrica por hidrometría.

Esto tiene relación con el resultado de la clasificación de suelos, en donde se procedió a evaluar si más de la mitad del material pasa la malla N° 200. Se confirmó que sí, en este caso se determinó que es un suelo de grano fino, luego se procedió a evaluar si el límite líquido era mayor o menor a 50, en este caso el LL fue de 49.5. Como el LP fue de 26.1 se determinó que el IP fue de 23.4. Finalmente, para clasificar el tipo de suelo se utilizó el ábaco Casagrande con lo cual la arcilla se clasificó como CL (Arcilla inorgánica de mediana plasticidad).

Los resultados de la difracción de rayos X de la arcilla se muestran en las Figura 2, donde se verifica la presencia de las fases cristalina de cuarzo, antigorita, moscovita y caolinita.

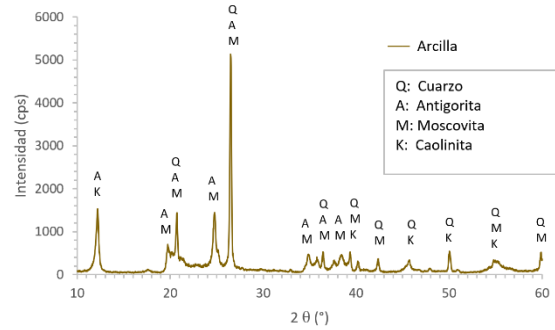


Fig. 2 Difractograma de la arcilla.

La Figura 3 nos presenta los resultados de la difracción de rayos X del pigmento, donde se constata la presencia de las fases cristalina de corindón, magnetita espinela ( $Mg Fe_{0.2} Al_{1.8} O_4$ ) y gahnita. Como la magnetita en el compuesto está en un porcentaje mayor al 50% evidencia la existencia predominante del óxido de hierro, el cual es característico en pigmentos azulados.

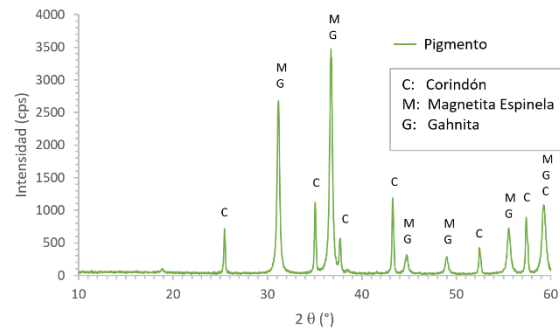


Fig. 3 Difractograma del pigmento.

La Figura 4 nos muestra las curvas de defloculación de los distintos tipos de agentes dispersantes utilizados, se puede observar que los tres incrementan la fluidez de la barbotina, es decir disminuyen su viscosidad sin pérdida de densidad lo cual es ventajoso en los procesos de colada en molde. Se puede observar que el porcentaje óptimo de defloculante para el Silicato de Sodio es 0.40 %, de hexametáfosfato de sodio 0.22 % y del carbonato de sodio 0.15%

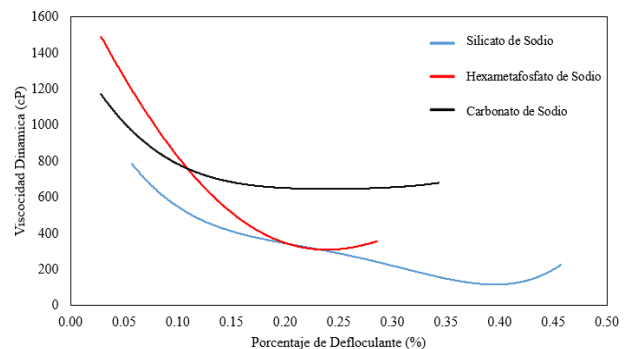


Fig. 4 Curvas de defloculación.

Estos resultados tienen concordancia con la referencia [13] donde en su estudio de barbotinas coladas se determinó que el porcentaje óptimo de silicato de sodio esta entre el 0.2 y 0.4%, el carbonato de sodio entre 0.1 a 0.3 % y hexametáfosfato de sodio esta alrededor de 0.15%.

Si bien los 3 tipos de defloculantes disminuyen la viscosidad se puede observar un mayor efecto en el silicato de sodio y hexametáfosfato de sodio; esto se debe a que el carbonato de sodio es un defloculante de tipo catiónico alcalino el cual promueve el intercambio catiónico entre el mismo y la partícula de arcilla, el nuevo catión incrementa el potencial zeta de la partícula, de esta manera la partícula de arcilla forma una capa externa de cationes de sodio que tienen una gran barrera de repulsión, en tal estado las partículas de arcilla se repelen entre sí y no se agregan. Un resultado similar, aunque con un camino ligeramente distinto ocurre para el silicato de sodio y hexametáfosfato de sodio que son defloculantes de tipo polianiónico, este tipo de defloculante suministra cationes para la capa externa (como el defloculante catiónico), pero también se introduce en la capa interna. Aquí la mitad del defloculante polianiónico reemplaza aniones en la partícula de arcilla, es un intercambio aniónico efectivo en términos de defloculación porque los polianiones de diversas cargas negativas reemplazan los simples grupos hidroxilo con carga negativa unitaria. El resultado global es que la carga negativa aumenta y por ello hay un lugar adicional para los cationes de la capa exterior; así la carga de la capa externa es mayor y el potencial zeta también.

En las curvas de defloculación también se puede observar hay un límite de defloculación. El efecto completo de defloculación se alcanza cuando todos los cationes intercambiables se han reemplazado por otros de mayor alcance en su barrera de repulsión, en ese momento la barbotina está totalmente defloculada y el potencial zeta de la arcilla alcanza su valor máximo. La adición de más defloculante tiene efecto floclante, es decir el efecto opuesto, abra una sobrepoblación de cationes reduciendo el potencial zeta, disminuyendo el efecto de defloculación en la barbotina a esto se le denomina "over-doping".

En la Figura 5 se puede observar los resultados de luminosidad obtenidos, donde se puede denotar que a medida que el porcentaje de óxido aumenta la luminosidad decrece; este hecho se observa para los 3 tipos de defloculantes estudiados.

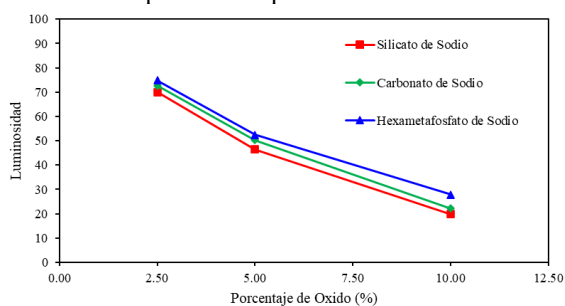


Fig. 5 Resultados de Luminosidad.

Los valores más bajos de luminosidad se obtienen al 10% de porcentaje de óxido esto tiene concordancia con la referencia [11] cuyos autores hallaron que los valores de la componente  $L^*$  disminuyen a medida que se aumenta el porcentaje de óxido.

En la Figura 6 se presentan los resultados de saturación (\*C). Se puede observar que a medida que se incrementa el porcentaje de óxido la saturación aumenta. Esto se debe a que al incrementar el porcentaje de óxido los engobes tienen una mayor capacidad de absorber y reflejar la luz obteniendo colores más intensos; la saturación representa la intensidad cromática o pureza de un color, obteniendo los mejores resultados para los engobes elaborados con silicato de sodio.

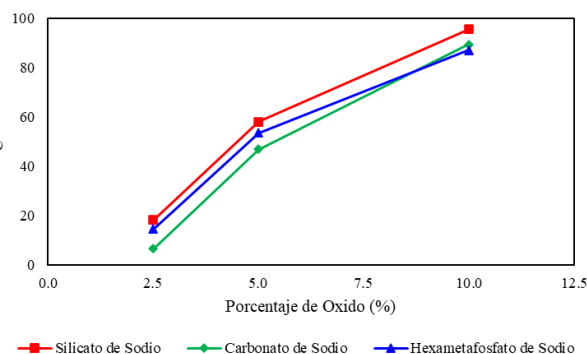


Fig. 6 Resultados de Saturación.

La Figura 7 nos muestra los resultados de Tono (\*h), el cual hace referencia a la propiedad de diferenciar el color; este se diferencia a través del ángulo que indica; si el color es rojo será 0°, amarillo 90°, verde 180° o azul 270° (Figura 8). En los resultados de tono se puede observar que a medida que se aumenta el porcentaje de óxido el tono tiene valores más cercanos a 270° indicándonos que estamos en el rango azul según el modelo CIE Lab; esto lo confirmamos con la referencia [15] cuyos investigadores determinaron que el tono correspondiente del color se intensifica con el aumento de la concentración de pigmento.

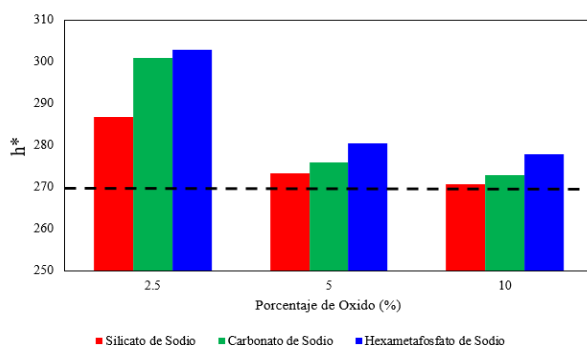


Fig. 7 Resultados de Tono.



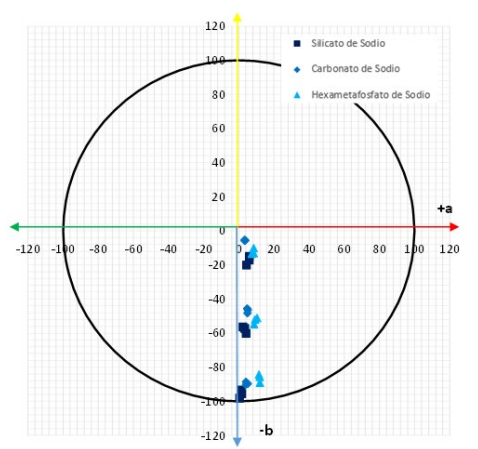


Fig. 8 Dispersión de las coordenadas  $a^*$  y  $b^*$ .

La Figura 9 nos muestra los resultados de diferencia de color de los engobes elaborados, estos fueron evaluados en las 3 combinaciones posibles: silicato de sodio y carbonato de sodio, hexametáfosfato de sodio y silicato de sodio, carbonato de sodio y hexametáfosfato de sodio. Según la escala de diferencia de color elaborada por CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) la divide en: no visible ( $\Delta E^* < 0,2$ ), muy leve ( $\Delta E^*: 0,2-0,5$ ), leve ( $\Delta E^*: 0,5-1,5$ ), notable ( $\Delta E^*: 1,5-3,0$ ), muy notable ( $\Delta E^*: 3,0-6,0$ ), grande ( $\Delta E^*: 6,0-12,0$ ), muy grande ( $\Delta E^* > 12,0$ ). A medida que el valor aumenta, las diferencias son más notorias. Mediante esta clasificación podemos determinar que al utilizar distintos tipos de defloculantes las diferencias de color se clasifican como grandes, siendo notorias mediante una inspección visual.

Entonces puede confirmarse que no solo el porcentaje de óxido afecta el color (luminosidad, aturación y tono) también lo hace el tipo de defloculante, donde los defloculantes de tipo polianiónico como el silicato de sodio y hexametáfosfato de sodio; que tienen un mayor poder de dispersión de las partículas a diferencia de los defloculantes de catión alcalino (carbonato de sodio) tienen los mejores resultados en cuanto a luminosidad, saturación y tono.

Los engobes tienen varias funciones como el de poder opacificante, con el objetivo de ocultar la coloración del soporte, la impermeabilización es otra función del engobe pues impide las diferencias de coloración del soporte debido a la absorción de humedad (mancha de agua).

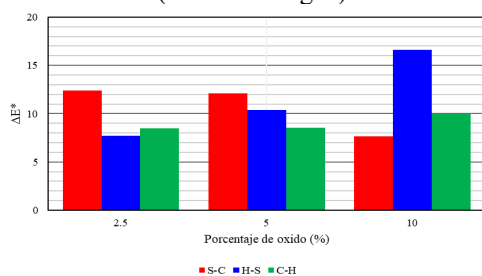


Fig. 9 Diferencia de color ( $\Delta E^*$ ).

Por la razón anterior se busca disminuir el porcentaje de absorción; sin alterar las demás propiedades del engobe.

En la Figura 10 se muestran los resultados de absorción de agua. Se puede observar que a medida que se incrementa el porcentaje óxido, la absorción de agua tiende a disminuir. En la referencia [19] obtuvieron resultados de 28% de absorción de agua a una temperatura de sinterización de 900°C los cuales no utilizaron defloculantes en su proceso por ello obtuvieron un porcentaje de absorción más elevado al hallado en esta investigación. La gráfica también ilustra que los porcentajes de absorción más bajos se obtienen para el silicato de sodio el cual provoca una fusión combinada del engobe y la superficie del soporte produciendo una buena adherencia, evidenciando que a medida que se utiliza defloculantes con mayor poder de dispersión evita que se aglomeren las partículas finas, manteniéndolas en suspensión lo que hace que la absorción disminuya.

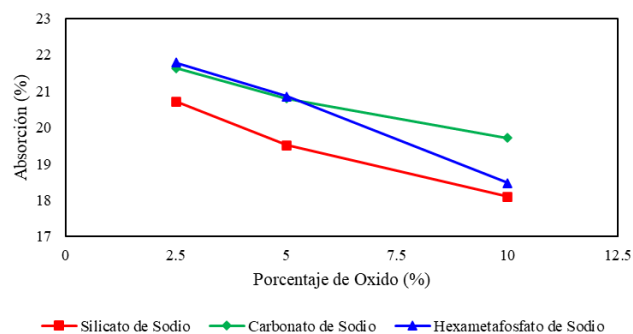


Fig. 10 Absorción de agua

En la Figura 11 se muestran las imágenes SEM de los soportes sin engobar, se puede evidenciar una superficie porosa de forma irregular, con poros superfluos representados como puntos oscuros. La presencia de poros superfluos en la superficie de la muestra sin engobar genera una apariencia rugosa y poco atractiva. También, se puede observar la presencia de cuarzo residual teniendo concordancia con el análisis DRX que se le hizo a la arcilla donde se encontró que había un 33% de cuarzo en su composición.

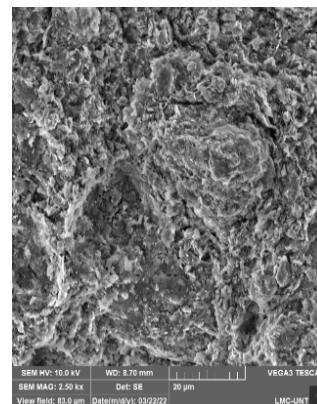


Fig. 11 Imágenes SEM de los soportes sin engobar a 2500x

En la Figura 12 (a) se puede notar como el engobe actúa como una capa que recubre las imperfecciones porosas observadas en la Figura 11, mejorando significativamente la apariencia óptica de la pieza. En cambio, el engobe actúa como una capa fina que recubre estos poros, creando una superficie más lisa y uniforme. Esto se traduce en una mejora considerable de la apariencia óptica de la pieza cerámica. En la Figura 12 (b) se puede observar de manera ampliada la vitrificación que ocurrió, las zonas blanquecinas son las fases vítreas del engobe.

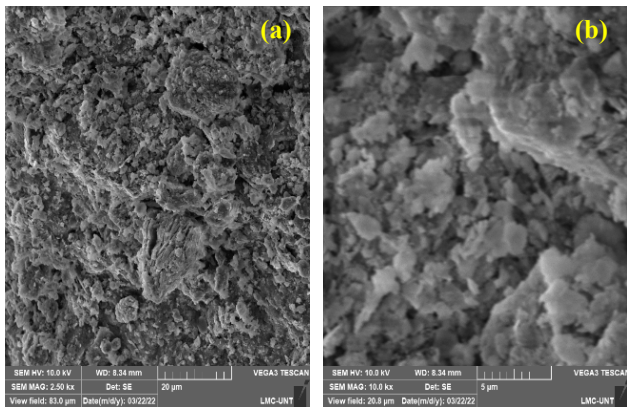


Fig. 12 Imágenes SEM de los soportes engobados (a) 2500x (b) 10000x

En la Figura 13 se muestra el análisis EDS del soporte engobado en la que se puede ver la presencia de aluminio, hierro y silicio como elementos predominantes, asimismo cómo estos elementos se distribuyen, los cuales se encuentran presentes en forma de óxidos (Tabla 1). La presencia de FeO como el segundo óxido predominante confirma la coloración azul pues el ion ferroso  $Fe^{2+}$  es quien imparte esta coloración según la referencia [20].

TABLA I  
COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA SUPERFICIE DEL ENGOBE MEDIANTE EDS

Oxido	Porcentaje (%)
$Al_2O_3$	91.32
FeO	4.16
$SiO_2$	3.87
MgO	0.43
$Na_2O$	0.22

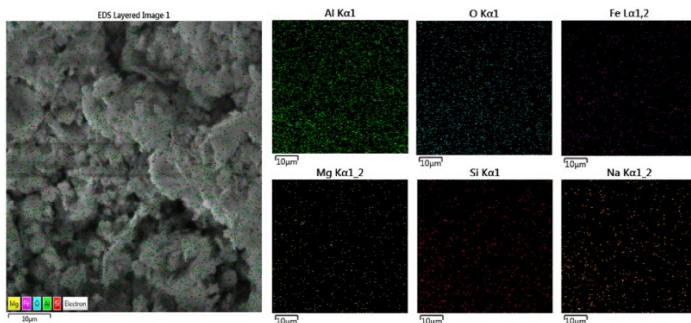


Fig. 13 Mapa EDS de la superficie del engobe

#### IV. CONCLUSIONES

Se logró evaluar y describir el efecto en el color y absorción de engobes bajo modelo CIELab variando el tipo de defloculante y porcentaje de óxido de hierro.

Se ha comprobado experimentalmente que el tipo de defloculante (silicato de sodio, carbonato de sodio y hexametáfosfato de sodio) y porcentaje de óxido de hierro (2.5, 5 y 10 %) influyen significativamente sobre el color (luminosidad, coordenadas cromáticas, tono y saturación) y absorción.

A mayor porcentaje de óxido de hierro mayor será la saturación de los engobes, a diferencia de la luminosidad, tono y absorción quienes disminuyen.

El silicato de sodio presenta los resultados más prometedores, como el tipo de defloculante que dispersa más partículas finas sobre la superficie obteniendo una mejor coloración (luminosidad, saturación y tono) en la superficie de los engobes; así como una menor absorción de agua.

Se determinó el porcentaje óptimo de defloculante para los engobes, el cual fue de 0.44% para silicato de sodio, 0.15% para carbonato de sodio y 0.22 % para hexametáfosfato de sodio.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Privada del Norte y a la Universidad Nacional de Trujillo por su apoyo para la publicación de esta investigación y por proporcionar los recursos necesarios para su realización.

#### REFERENCIAS

- [1] A. De Bonis et al., "Different shades of red: The complexity of mineralogical and physico-chemical factors influencing the colour of ceramics," *Ceram Int*, vol. 43, no. 11, pp. 8065–8074, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.03.127.
- [2] M. Hernández and O. Restrepo, "Estudio del efecto de la temperatura en el tono de esmaltes pigmentados sobre gres," *Scientia et Technica Año XIII*, vol. 36, pp. 431–436, Sep. 2007.
- [3] H. Camacho, A. García, and L. Fuentes, "Estudio de los factores que gobiernan la coloración de los esmaltes cerámicos," *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 44, no. 1, pp. 13–20, 2005.
- [4] T. I. Dimitrov, T. H. Ibrevá, and I. G. Markovska, "Synthesis and Investigation of Ceramic Pigments in the System  $MnO \cdot ZnO \cdot SiO_2$ ," *Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika)*, vol. 76, no. 5–6, pp. 216–218, Sep. 2019, doi: 10.1007/s10717-019-00168-5.
- [5] O. Khomenko, B. Datsenko, N. Sribniak, O. Zaichuk, and M. Nahorny, "Development of the technology for obtaining engobed construction articles with the 'antiquity' effect," *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, vol. 5, no. 6–101, pp. 6–13, 2019, doi: 10.15587/1729-4061.2019.180367.
- [6] A. Moreno, E. Bou, M. C. Navarro, and J. García, "Cerámica y Vidrio Influencia de los materiales plásticos sobre las características de los engobes. I Tipo de material arcilloso," *Boletín de la Sociedad Española de Cerámico y Vidrio*, vol. 39, no. 5, pp. 617–621, 2000.
- [7] B. He, Y. Du, H. Xu, J. Ma, C. Cheng, and M. Du, "Synthesis of Ceramic Pigments with Chromium Content from Leather Waste," *Transactions of the Indian Ceramic Society*, vol. 80, no. 2, pp. 103–109, 2021, doi: 10.1080/0371750X.2021.1887766.



- [8] R. Hevia, N. Centritto, A. Novaes, A. Bernardin, and A. Durán, *Introducción a los esmaltes cerámicos*, Segunda edición. Castellón - España: Faenza Editrice Ibérica S.I., 2018.
- [9] M. Link, S. R. Bragança, and C. P. Bergmann, “Influência da Razão SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O do Silicato de Sódio na Defloculação de Suspensões Aquosas Empregadas na Conformação por Colagem de Barbotinas,” *Cerâmica Industrial*, vol. 18, no. 1, pp. 25–28, 2013, doi: 10.4322/cerind.2014.033.
- [10] J. Chen et al., “Synthesis and coloring properties of novel Ni-doped tialite pigments,” *Ceram Int*, vol. 47, no. 23, pp. 33242–33251, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.08.225.
- [11] M. Acebedo, M. Serra, and N. Rendtorff, “Una herramienta sencilla de medición del color en un esmalte cerámico y sus posibilidades,” 2013.
- [12] J. R. McGrath, M. Beck, and M. E. Hill, “Replicating Red: Analysis of ceramic slip color with CIELAB color data,” *J Archaeol Sci Rep*, vol. 14, pp. 432–438, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.jasrep.2017.06.020.
- [13] E. Çelik and A. Tulga, “Do repeated firings affect the color properties of porcelain-fused-metal restorations that are fabricated differently?,” *Color Res Appl*, vol. 44, no. 3, pp. 473–478, Jun. 2019, doi: 10.1002/col.22360.
- [14] K. Y. Frolenkov, T. N. Balk, G. S. Parshin, and O. V. Glazkov, “Spectral characteristics of radiation reflected diffusely by the surface of a ceramic tile,” *Glass and Ceramics*, vol. 67, pp. 281–285, 2010, doi: <https://doi.org/10.1007/s10717-011-9280-5>.
- [15] T. Kameda, K. Ohkuma, N. Sano, Y. Shin, and K. Terada, “Modification of metallic materials for a white appearance without coating and plating,” *Orthodontic Waves*, vol. 72, no. 3, pp. 87–98, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.odw.2013.03.001.
- [16] K. T. L. Barizon et al., “Ceramic materials for porcelain veneers. Part I: Correlation between translucency parameters and contrast ratio,” *Journal of Prosthetic Dentistry*, vol. 110, no. 5, pp. 397–401, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.prosdent.2013.06.008.
- [17] F. Gonuldas, K. Yilmaz, and C. Ozturk, “The effect of repeated firings on the color change and surface roughness of dental ceramics,” *Journal of Advanced Prosthodontics*, vol. 6, no. 4, pp. 309–316, 2014, doi: 10.4047/jap.2014.6.4.309.
- [18] S. Turgut, B. Bağış, F. M. Korkmaz, and E. Tamam, “Do surface treatments affect the optical properties of ceramic veneers?,” *Journal of Prosthetic Dentistry*, vol. 112, no. 3, pp. 618–624, 2014, doi: 10.1016/j.prosdent.2014.04.001.
- [19] G. Fehmi, Ç. Ersan, and Ö. Caner, “Influence of repeated firings on the color parameters of two different all-ceramic materials,” *Color Res Appl*, vol. 43, no. 4, pp. 606–611, Aug. 2018, doi: 10.1002/col.22219.
- [20] W. Dong et al., “Synthesis of new Cr-doped CaTiO<sub>3</sub> yellow pigments by a simple solvothermal method,” *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 125, no. 2, pp. 71–74, Feb. 2017, doi: 10.2109/jcersj2.16154.