

INVESTIGACIÓN SOBRE EL EFECTO DE LAS PROPORCIONES DE ALCALINOS Y ALCALINOTÉRREOS EN EL DESARROLLO DE COLOR DE LA TINTA CERÁMICA A BASE DE MALAYAITA

Sumeyra Guven⁽¹⁾, Umit Engin Anil⁽¹⁾, Fahriye Altindal⁽¹⁾, Suleyman Onder Varisli⁽¹⁾, Bunyamin Ozturk⁽¹⁾, Selcuk Bulut Yazan⁽¹⁾, Ferhat Kara⁽²⁾

⁽¹⁾Akcoat R&D Center, Ceramic Coatings Division, 2nd IZ, 54300, Sakarya, Turquía

⁽²⁾Eskisehir Technical University, Departamento de Ciencia e Ingeniería de los Materiales, 26555, Eskisehir, Turkiye

RESUMEN

En este estudio, se investigó el desarrollo del color rosa cambiando sistémicamente las proporciones de alcalinos y alcalinotérreos del esmalte desarrollado ($\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{MgO}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{BaO}$), y caracterizando las variaciones composicionales. Las coordenadas cromáticas (L^* , a^* , b^*) de las composiciones se midieron con un espectrofotómetro según el espacio CIELab. Las fases cristalinas se examinaron por difracción de rayos X (DRX) para comprender sus efectos sobre el comportamiento cromático. Las evaluaciones microestructurales y composicionales de las probetas se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de energía dispersiva (EED). Según los resultados, se observó una mejora en la intensidad del color rosa cuando la relación alcalino/alcalinotérreo disminuyó de 0,89 a 0,38. Puede decirse que el desarrollo del color rosa en relación con el valor a^* (rojizo) puede estar relacionado con la cantidad de las fases de malayaita, casiterita (SnO_2) y los cristales de $\text{BaO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en forma de barra que aparecen en la microestructura.

1. INTRODUCCIÓN

El término 'pigmento' tiene su origen en la palabra latina 'pigmentum', que se traduce como 'color' o 'pintura'. Este término también se emplea para describir los agentes colorantes utilizados en la pintura, ya sea en forma seca o líquida [1,2]. En la fabricación de productos cerámicos tradicionales, los pigmentos colorantes inorgánicos complejos (PCIC) se utilizan para colorear el esmalte o la pasta en suspensión. Estos pigmentos cerámicos están formados por óxidos complejos de metales de transición y se fabrican mediante un proceso de calcinación [3]. Los PCIC son especialmente valiosos en aplicaciones de alta temperatura, donde la estabilidad del color y la resistencia a los ataques químicos son requisitos esenciales. Por lo tanto, son muy adecuados para su uso en la producción de materiales cerámicos.[4-6].

En el sector de las baldosas cerámicas, la tecnología de impresión digital por chorro de tinta se ha revelado como el método de decoración más innovador de los últimos tiempos [5,6]. Las tintas cerámicas digitales son una mezcla de pigmento inorgánico finamente molido, disolventes de base orgánica y otros aditivos (dispersantes, electrolitos, etc.). Las tintas cerámicas se aplican sobre la superficie de la baldosa antes de la cocción mediante un cabezal de impresión. [6-10]

Los pigmentos inorgánicos con estructura de malayaita se emplean en la industria cerámica para conseguir diversos tonos de rosa, púrpura y rojo. Este tipo de pigmento tiene en su composición $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2\text{-CaO-SiO}_2$, y proporciona tonos rojizos. [11,12]. La Malayaita pertenece a la familia de los pigmentos alocromáticos y el color proviene de un dopante que se encuentra en una matriz incolora. El cromo es responsable del desarrollo del color debido a que entra en la estructura octaédrica en forma de Cr (III) [13,14]. Existen algunos estudios que investigan el mecanismo que subyace a la pérdida de color de este pigmento en determinados tipos de esmaltes. [15,16].

En la bibliografía se pueden encontrar muchos estudios sobre las interacciones entre los pigmentos cerámicos y los esmaltes. Sin embargo, las investigaciones sobre cómo las composiciones de los esmaltes y las fritas afectan al comportamiento cromático de la tinta cerámica rosa para impresión digital son limitadas.

En este trabajo, se investigó el desarrollo de color de la tinta cerámica rosa cambiando sistemáticamente las proporciones alcalino/ alcalinotérreo del esmalte desarrollado. Las fases cristalinas se examinaron mediante el método de difracción de rayos X (DRX) para comprender el efecto del mecanismo cromático. Las variaciones de las coordenadas cromáticas se evaluaron con un espectrofotómetro y se utilizó un microscopio electrónico de barrido (MEB) para corroborar la formación de cristales en la microestructura del esmalte.

2. MATERIALES Y EXPERIMENTAL

Se utilizaron caolín de calidad industrial (Caolín, Bulgaria), arcilla (Etili, Turquía), albita (Matel, Turquía), alúmina de elevada pureza (99%, Eti, Turquía), cuarzo (Esan, Turquía), circón (Bitossi, Italia), wollastonita (Imerys, Francia), magnesita (Akınsır, Turquía), carbonato de bario (Enpar, Turquía), una frita opaca comercial (Akcoat, Turquía) y una tinta rosa cerámica comercial (Akcoat, España) para preparar un esmalte opaco. La composición en óxidos de la frita y de las demás materias primas se muestra en la Tabla 1. El gráfico DRX de la tinta rosa a base de $(\text{Cr})\text{CaO.SnO}_2.\text{SiO}_2$ (malayaita) se muestra en la Figura 1 y los valores de la distribución de tamaños de partícula pueden verse en la Tabla 2.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	ZrO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	BaO	PPC
Frita opaca	48-53	17-20	4-6	0-2	10-12	0,00	14-16	0,00	0,00	
Caolín	52,4	32,6	0,15	0,22	0,00	1,09	0,22	0,19	0,00	13,2
Arcilla	51,8	26,6	0,27	0,00	0,00	1,49	0,15	1,17	0,00	18,4
Feldespatos-Na	70,3	17,5	0,88	0,00	0,00	0,00	10,9	0,00	0,00	0,41
Circón	34,7	2,48	0,00	0,00	62,6	0,00	0,24	0,00	0,00	0,00
Cuarzo	99,3	0,42	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14
Alúmina	0,07	99,2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,64	0,00	0,00	0,06
Wollastonita	46,22	0,1	51,9	1,12	00,0	0,00	0,00	0,00	0,00	1,45
Carbonato de bario	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,31	0,08	76,87	0,81
Magnesita	3,15	0,15	2,09	44,7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	48,1

Tabla 1. Contenido en óxidos (% en peso) de la frita y de las materias primas

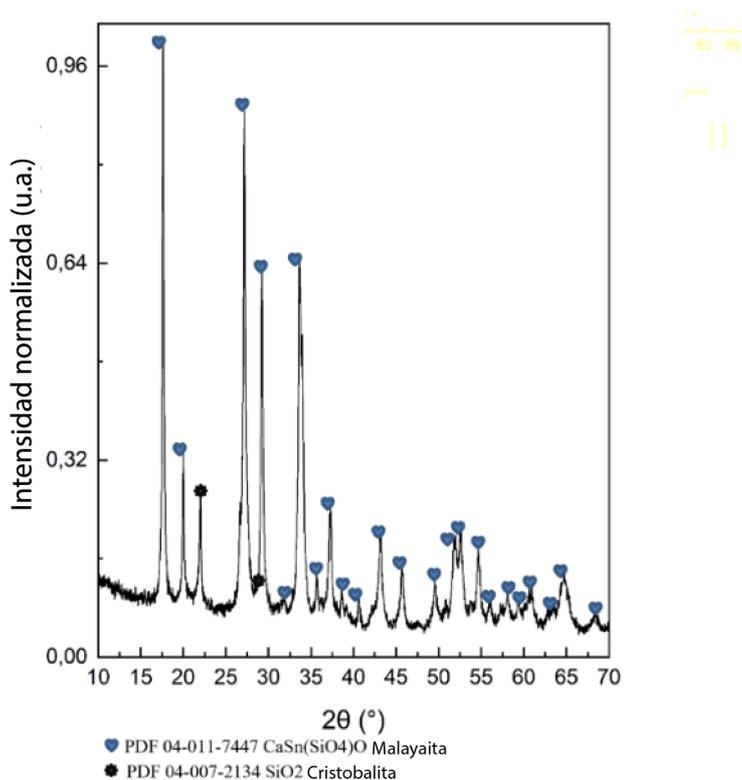


Figura 1: Patrones de DRX de la tinta rosa a base de malayaita

	D ₁₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)
Tinta rosa basada en (Cr)CaO.SnO ₂ .SiO ₂	0,241	0,366	0,547

Tabla 2. Distribución de tamaños de partícula de la tinta rosa a base de malayaita

2.1. DISEÑO DE LA COMPOSICIÓN

Se diseñaron esmaltes para investigar el efecto de los óxidos alcalinos/alcalinotérreos en el desarrollo de color. En las composiciones se disminuyó sistemáticamente el contenido de Na_2O y se aumentaron las proporciones de óxidos alcalinotérreos en un intervalo limitado para mantener constante la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Los nombres de las composiciones se eligieron para reflejar la disminución y el aumento de los óxidos, como se muestra en la Tabla 3.

	Na_2O	CaO	MgO	BaO	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Alcalino/Alcalinotérreo
STD	0,41	0,41	0,05	0,00	6,70	0,89
NC1	0,34	0,50	0,05	0,00	6,84	0,62
NC2	0,28	0,57	0,05	0,00	6,99	0,45
NC3	0,23	0,64	0,05	0,00	7,17	0,33
NM1	0,36	0,43	0,10	0,00	6,75	0,68
NM2	0,29	0,43	0,15	0,00	6,82	0,50
NM3	0,25	0,46	0,20	0,00	6,89	0,38
NB1	0,35	0,42	0,05	0,06	6,75	0,66
NB2	0,29	0,43	0,04	0,13	6,81	0,48
NB3	0,24	0,43	0,04	0,20	6,88	0,36

Tabla 3. Relaciones de Seger de las composiciones diseñadas

2.2. PREPARACIÓN DE LAS COMPOSICIONES

Las composiciones de esmalte se molturaron vía húmeda con bolas de alúmina durante 20 minutos para obtener un tamaño de partícula inferior a $45\ \mu\text{m}$. Se añadió un 3% en peso de tinta rosa a base de malayaita a la suspensión de esmalte. Las muestras de suspensión de esmalte se secaron a $200\ ^\circ\text{C}$ durante 10 minutos en un secador a escala de laboratorio. Las muestras se secaron y se tamizaron a través de un tamiz de $500\ \mu\text{m}$. El polvo se utilizó para formar probetas circulares mediante una prensa de laboratorio de $40\ \text{mm}$ de diámetro y se cocieron con ciclo rápido (60 min. de frío a frío) a una temperatura máxima de $1190\ ^\circ\text{C}$ en un horno eléctrico de laboratorio (Nabertherm). Las coordenadas cromáticas de las muestras se midieron con un espectrofotómetro (Konica Minolta, CM 700d) con D65 y 10° según el espacio CIELab. El análisis XRD con radiación $\text{CuK}\alpha$, intervalo de escaneo (2θ) de 10° - 70° (Bruker D8 Advanced) se realizó en polvos obtenidos de las probetas cocidas. Las evaluaciones microestructurales y composicionales de las probetas se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, FEI Quanta FEG 450) con un rango de aumentos entre 25kX y 80kX, y mediante espectroscopía de energía dispersiva (EDS). Las muestras se recubrieron con oro por pulverización catódica y las señales se recogieron mediante electrones retrodispersados.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El color rosa se caracteriza por tener valores altos de a^* y bajos de b^* en el sistema CIELab [2]. El valor de a^* varió linealmente en función de los cambios de las proporciones de alcalinos y alcalinotérreos en comparación con la muestra patrón. El Na_2O es el principal óxido que disminuye, mientras que los demás aumentan. Los resultados muestran que el efecto de cada óxido alcalinotérreo sobre el desarrollo del color es diferente. El CaO , el BaO y el MgO proporcionan un valor a^* más alto que el STD. El comportamiento del desarrollo de color del CaO y el BaO es similar, como se muestra en la Figura 2, aunque la proporción de BaO es inferior a la de CaO en NB3. La Figura 2 muestra los valores L^* , a^* , b^* y los tonos de color representativos de cada composición.

	L	a^*	b^*	Tonos de color
STD	83,80	6,03	1,79	
NC.1	77,47	12,97	2,02	
NC.2	74,81	15,02	1,91	
NC.3	74,22	15,82	1,97	
NM.1	79,48	10,24	1,25	
NM.2	80,72	9,34	0,87	
NM.3	81,03	8,48	0,72	
NB.1	77,27	12,88	1,41	
NB.2	75,39	13,77	1,21	
NB.3	72,13	15,66	1,39	

Figura 2. Valores colorimétricos de los esmaltes desarrollados

Se utilizó el análisis por DRX para determinar la estructura cristalina del esmalte y comprender así la evolución del color de la tinta. Se analizó la tercera muestra de cada composición para ver claramente el efecto de la variación del óxido.

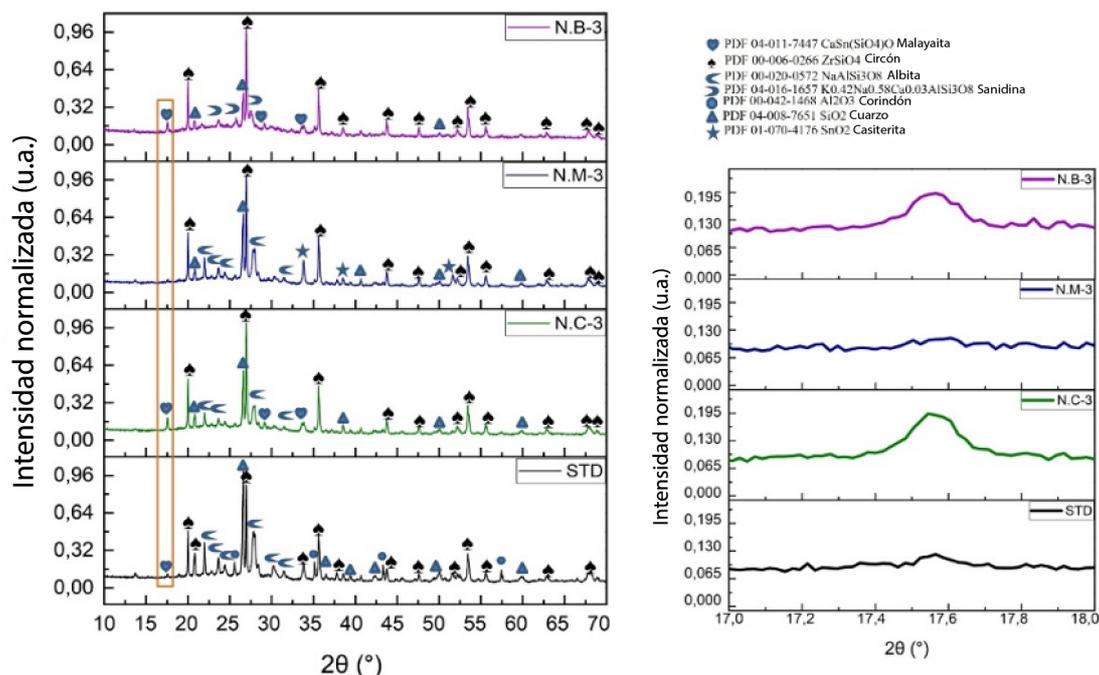


Figura 3: Patrones de DRX de las composiciones del Grupo-1 con un 3% en peso de tinta rosa

Como se muestra en la Figura 3, el circón, el cuarzo y el corindón son fases comunes a todas las composiciones. La fase malayaita se observa en todas las composiciones excepto en la composición que contiene magnesio. A medida que disminuye la cantidad de Na_2O en las composiciones, aumenta la cantidad de CaO y la relación alcalino/alcalinotérreo disminuye de 0,89 a 0,33, la intensidad de la fase malayaita aumenta con respecto al estándar. Los patrones de DRX ampliados de la Figura 3(b) muestran una diferencia de intensidad de pico entre las composiciones con bajo contenido en Na_2O respecto a la muestra STD. Se observa que el valor a^* aumenta al observar los valores ópticos. Se sabe que la adición de Ca influye favorablemente en el desarrollo de la coloración rosa [15]. Cuando se examinan las imágenes MEB de la Figura 4.a, se observa que en la composición STD hay cristales de malayaita de tamaño inferior a 1 micra. En la microestructura de NC3 de la Figura 4.b, se observan partículas de malayaita similares en la zona pobre en albita. La diferencia de intensidad de color entre STD y NC3 puede explicarse con los resultados de los análisis puntuales EDX de la Tabla 4 y la Tabla 5, respectivamente. El porcentaje tanto de Ca como de Sn en los cristales de malayaita de NC3 es mayor que en los de la estructura de la STD y no se detectó Na . En NC3, se observan fácilmente granos de albita en forma de aguja de casi 1 micra de tamaño. Las partículas de malayaita podrían estar protegidas del ataque alcalino en la región con falta de Na , por lo que su contenido en Ca y Sn puede ser suficiente para mantener la intensidad del color en comparación con la estructura de la STD.

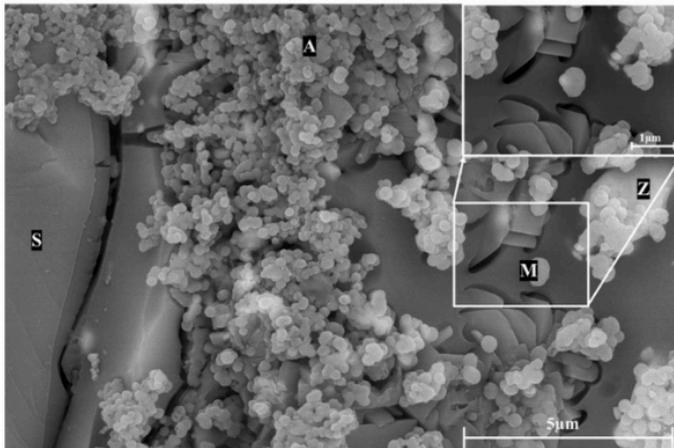


Figura 4.a: Imagen MEB de electrones retrodispersados de la composición estándar (S: Cuarzo, A: Albita, Z: Circón, M: Malayaita)

Elemento	Cristal de malayaita
O K	40,26
Na K	6,63
Al K	13,56
Si K	29,09
Sn K	1,32
Ca L	9,14

Tabla 4: Porcentaje en peso de cada elemento según el EDX.

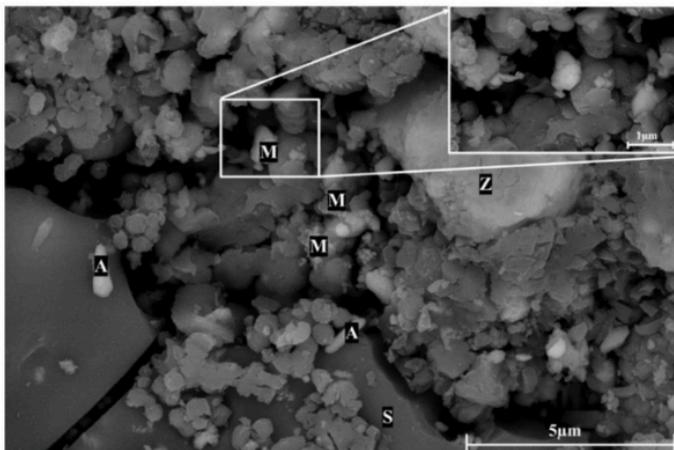


Figura 4.b: Imagen MEB de electrones retrodispersados de la composición NC.3 (S: Cuarzo, A:Albita, Z:Circón, M:Malayaita)

Elemento	Cristal de malayaita
O K	41,72
Al K	13,94
Si K	13,25
Sn K	2,10
Ca L	28,99

Tabla 5: Porcentaje en peso de cada elemento según el EDX.

La muestra NM3 presenta la fase Casiterita (SnO_2) en lugar de la malayaita, al observar las muestras NC3 y NB3. Esta situación puede explicarse porque la temperatura de cocción es lo suficientemente alta como para que el MgO se convierta en un fundente y no sólo en un modificador. El aumento de la cantidad de MgO provoca la disolución de las materias primas con la disminución de la viscosidad [18]. Es posible que el MgO haya deteriorado la fase malayaita en la estructura del pigmento y haya provocado la formación únicamente de la fase casiterita [8]. La imagen MEB de NM3 en la Figura 5 muestra que los cristales de la estructura están cubiertos por una estructura vítrea. Los resultados del análisis puntual EDX de la Tabla 6 confirman la presencia de la fase casiterita. La presencia de albite y MgO en la composición puede haber aumentado la cantidad de fase vítrea. Por lo tanto, los cristales permanecieron incrustados en la fase vítrea. La casiterita violeta dopada con cromo es un pigmento de cromo utilizado en la industria cerámica para colorear esmaltes y tiene valores a^* y b^* más bajos que el pigmento rosa malayaita dopado con cromo. Cuando se examinan las composiciones que contienen MgO, se observa que los valores a^* y b^* son más bajos. Esto apoya la idea de la formación de la fase casiterita a medida que aumenta la cantidad de MgO [9].

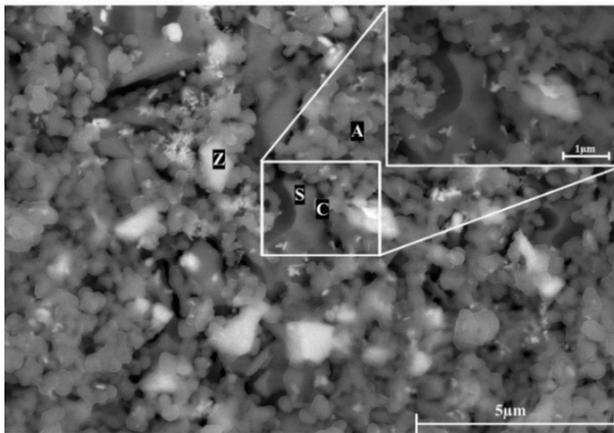


Figura 5: Imagen MEB de electrones retrodispersados de la composición NM.3 (S:Cuarzo, A:Albita, Z:Circón, C:Casiterita)

Elemento	Cristal de casiterita
O K	33,92
Na K	1,71
Al K	15,21
Si K	27,90
Sn K	21,25

Tabla 6: Porcentaje en peso de cada elemento según el EDX.

A medida que disminuye la cantidad de Na₂O en las composiciones y aumenta la cantidad de BaO y la relación alcalino/alcalinotérreo disminuye de 0,89 a 0,36, la intensidad de la fase malayaita aumenta con respecto a la del estándar, como se muestra en la Figura 3(b).

La muestra NB-3 presenta claramente las estructuras en forma de barra (BaO-CaO-Al₂O₃-SiO₂) y de malayaita de la imagen MEB en la Figura 6. Se pueden encontrar algunos estudios que revelan la formación de Pabstita (BaSnSi₃O₉) en el caso de esmaltes ricos en bario y pobres en calcio que afectan negativamente al color [19].

Sin embargo, no se observó ninguna estructura de Pabstita en la NB3, lo que podría deberse a que la proporción de CaO es superior a la de BaO, lo que impide la formación de dicha fase. El análisis puntual EDX de la Tabla 7 confirma que el Ba no forma compuestos con el Sn.

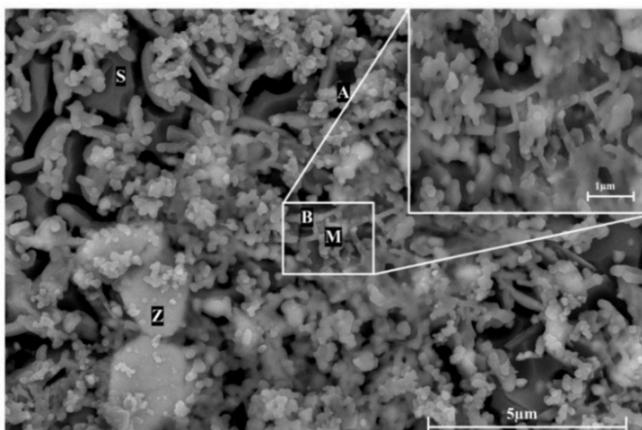


Figura 6: Imagen MEB de electrones retrodispersados de la composición NB.3 (S:Cuarzo, A:Albita, Z:Circón, M:Malayaita, B:Bario-Calcio-Alúmina-Sílice)

Elemento	Cristal de Bario-Calcio-Alúmina-Sílice
O K	35,36
Na K	3,03
Al K	13,45
Si K	18,11
Zr K	6,27
K K	0,16
Ca K	13,92
Ba K	9,71

Tabla 7: Porcentaje en peso de cada elemento según el EDX.

4. CONCLUSIONES

- Al disminuir la relación alcalino/alcalinotérreo, el valor a^* y la coloración rosada aumentan al aumentar los alcalinotérreos Ca y Ba en la composición.
- El aumento de la cantidad de CaO y BaO incrementó la intensidad del pico de la malayaita en el análisis DRX y contribuyó al tono rojizo.
- Al disminuir la cantidad de Na₂O en la composición y aumentar la de MgO, se observó que el MgO hacía que el cristal de malayaita se disolviera y se formara la fase Casiterita, produciendo un color violeta como el del pigmento de casiterita dopado con Cr, con un valor bajo de a^* y b^* .

BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. Enríquez, J.J. Reinoso, V. Fuertes, J.F. Fernandez, Advances and challenges of ceramic pigments for inkjet printing, *Ceramics International* 48 (2022) 31080–31101. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.155>
- [2] I. Klöckl, *Handbook of Colorants Chemistry Volume 1: Dyes and Pigments Fundamentals*, Walter de Gruyter GmbH, Berlín, 2023
- [3] Seabright, C.A.: *Ceramic Pigments*, US Patent., 2, 407-441 (1948)
- [4] E. B. Faulkner, R. J. Schwartz, *High Performance Pigments*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009.
- [5] P.M.T. Cavalcante, M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo, G. Baldi, Colour performance of ceramic nano-pigments, *Dyes and Pigments* 80 (2009) 226–232. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2008.07.004>
- [6] E. Enríquez, J.J. Reinoso, V. Fuertes, J.F. Fernandez, Advances and challenges of ceramic pigments for inkjet printing, *Ceramics International* 48 (2022) 31080–31101. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.155>
- [7] Z. Pan, Y. Wang, H. Huang, Z. Ling, Y. Dai, S. Ke, Recent development on preparation of ceramic inks in ink-jet printing, *Ceramics International*, 41 (2015) 12515-12528. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.124>
- [8] G. Ferrari, P. Zannini, Thermal behavior of vehicles and digital inks for inkjet decoration of ceramic tiles, *Thermochimica Acta*, 639 (2016) 41-46. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.07.002>
- [9] G.L. Güngör, A. Kara, D. Gardini, M. Blosi, M. Dondi, C. Zanelli, Ink-jet printability of aqueous ceramic inks for digital decoration of ceramic tiles, *Dyes and Pigments* 127 (2016) 148-154. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.12.018>
- [10] J.H. Kim, H.G. Noh, U.S. Kim, W.S. Cho, J.H. Choi, Y.O. Lee, Recent Advances in the Ink-Jet Printing Ceramic Tile Using Colorant Ceramic-Ink, *Journal of the Korean Ceramic Society*, 50 (2013) 498–503. doi:10.4191/kcers.2013.50.6.498.
- [11] M. Dondi, M. Blosi, D. Gardini, C. Zanelli, Ceramic pigments for digital decoration inks: An overview, *Qualicer* (2012) 1-12.
- [12] H.S. Lee, B.H. Lee, Synthesis of Sphene (CaSnSiO₅)-Pink Pigments with CrCl₃, *Journal of the Korean Ceramic Society*, 46 (2009) 405-412, 2009. 10.4191/KCERS.2009.46.4.405
- [13] V. Harisanov, R.S. Pavlov, I.T. Marinova, V. Kozhukharova, J.B. Carda, Influence of crystallinity on chromatic parameters of enamels coloured with malayaite pink pigments, *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003) 429–435. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00090-0](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00090-0)
- [14] S.T. Blachere, Chrome-Tin Pink Glazes, *American Ceramic Society Bulletin*, 68 (1989) 81-84. <https://doi.org/10.1002/9780470310526.ch9>
- [15] C. J. Byrne, S.G. Kutney, R.A. Pipoly, The Effect of Glaze Composition on the Color and Stability of Chrome Tin Pink Pigments, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 15 (1994) 206-223.
- [16] A. Escardino, S. Mestre, A. Barba, M. Monzo, P. Jodar, L. Diaz, Estability of the pink pigment (Cr)CaSnSiO₅. Interaction with ceramic materials, *Qualicer* (2002) 271-282.
- [17] V. Harisanov, R.S. Pavlov, I.T. Marinova, V. Kozhukharova, J.B. Carda, Influence of crystallinity on chromatic parameters of enamels coloured with malayaite pink pigments, *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003) 429–435. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00090-0](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00090-0)
- [18] Kronberg, T., Hupa L., "The Impact of Wollastonite and Dolomite on Chemical Durability of Matte Fast-Fired Raw Glazes", *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40: 3327-3337. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.033>
- [19] C. Zanelli, G.L. Güngör, A. Kara, M. Blosi, D. Gardini, G. Guarini, M. Dondi, Micronizing ceramic pigments for inkjet printing: Part II. Effect on phase composition and color, *Ceramics International*, 41 (2015) 6507-6517. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.158>