

## Esmaltes rojos de cobre.

### El cobre como cromóforo

El óxido de cobre, adicionado en los esmaltes de alta temperatura puede desarrollar una amplia gama de colores. Se emplea principalmente para obtener colores verdes y rojos. En determinadas condiciones y composiciones, pueden obtenerse también rosas, azules, negros y lustres metálicos <sup>(1)</sup>. Mezclado con otros colores ayuda a cambiar la tonalidad de estos.

El óxido de cobre se disuelve con facilidad en los silicatos fundidos y es muy sensible a la atmósfera del horno, por lo que el color obtenido suele variar en función de esta:

- En los vidriados fundidos en **atmósfera oxidante** suele estar presente el catión  $\text{Cu}^{2+}$  que, según su coordinación, dará color azul o verde:
  - En vidriados de baja temperatura, con cantidades importantes de plomo, da tonalidades entre verde hierba claro a verde oscuro, según la cantidad de cobre introducida.
  - Con Pb y B da colores del verdes que van de verde azulado al verde turquesa.
  - En vidriados con alcalinos y boro da también colores entre el verde azulado y el verde turquesa.
  - En vidriados con porcentajes elevados de alcalinos desarrolla colores entre el azulado claro y el azul turquesa oscuro.
  - También puede obtenerse un azul turquesa en vidriados alcalinos opacificados con  $\text{SnO}_2$ .
  - Con Ti y Mg vira hacia el pardo.
- En atmósfera oxidante o **débilmente reductora**, el ion  $\text{Cu}^{2+}$  es estable en el vidriado fundido, pero en los esmaltes fundidos en **atmósfera parcialmente reductora** parte del  $\text{Cu}^{2+}$  pasa a  $\text{Cu}^+$  que es incoloro, lo cual diluye el color que dependerá ahora de la relación entre ambos iones. Sin embargo, en **condiciones reductoras enérgicas** se llega a la formación de cobre elemental (cobre metálico) que se dispersa en el vidrio en partículas coloidales que dan los conocidos colores rojo de cobre <sup>(2)(3)(4)</sup> (figura 1). Es conveniente que estas cocciones sean lo más largas posibles. Según el tipo de rojo de cobre que se quiera obtener, se comienza la reducción entre 850 y 1000 °C y se mantiene durante 30 o 40 minutos. Después se continúa cociendo en atmósfera oxidante durante 10 o 15 minutos más y se van repitiendo los ciclos de reducción-oxidación (reducción intermitente) hasta llegar a la temperatura final <sup>(5)</sup>. Se pueden provocar reducciones localizadas añadiendo a la composición sobre un 2 % de carburo de silicio de una granulometría lo más fina posible <sup>(4)</sup>.



Figura 1. Jarras de gres con esmalte rojo de cobre (alturas 47 cm, 56 cm y 61 cm).  
Autor: Rafa Galindo.

Se obtienen rojos de cobre de diferentes tonalidades y aspectos en función de la composición del esmalte y del ciclo de cocción, que según su aspecto reciben diferentes denominaciones <sup>(1)</sup> <sup>(5)</sup>, de las cuales la más conocida es “*rojo sangre de toro*” (figura 2). Los “*sangre de toro*” son esmaltes generalmente brillantes, ya que las superficies mates dan raras veces coloraciones rojas de cobre, aunque son posibles reducciones parciales en estas superficies como se puede ver en la figura 3.

J. Britt <sup>(1)</sup> divide los rojos de cobre en tres grupos: **rojos sangre de toro**, **rojos flambeados** (de aspecto moteado con rayas blancas azules y púrpuras, que se desarrolla durante el enfriamiento de los rojos de cobre bajos en alúmina) y **rojos melocotón** (rojo con manchas verdes simulando la piel del melocotón maduro).



Figura 2. Jarra de gres con esmalte rojo sangre de toro (altura 32 cm).  
Autor: Rafa Galindo.



Figura 3. Plato de gres con esmalte de cobre con reducción parcial (diámetro 36 cm).  
Autor: Rafa Galindo.

### Recomendaciones para la formulación de esmaltes rojos de cobre para gres artístico (1280 °C)

Las fórmulas de carga de los esmaltes rojos de cobre suelen ser más complejas que las del resto de esmaltes de gres, por lo que no resulta fácil encontrar **elementos comunes**, o **consideraciones de tipo general**, para todas ellas:

- Unas cuantas materias primas suelen estar presentes en la mayoría de composiciones de rojos de cobre: feldespato potásico o sódico, carbonato cálcico, cuarzo y caolín que están presentes en casi todos los esmaltes de alta temperatura; y además, colemanita (o una frita borácica), óxido de estaño y, por supuesto, óxido o carbonato de cobre <sup>(1)</sup>. Pueden sustituirse los feldespatos por nefelina.
- El porcentaje de caolín suele ser bajo <sup>(1)</sup>, y el de los óxidos fundentes más alto de lo habitual en esmaltes de esta temperatura.
- La reducción a cobre metálico es más fácil en esmaltes de viscosidad baja <sup>(6)</sup>, por lo que el boro o los alcalinos facilitan la formación de este color, y en cambio, los óxidos que aumentan la viscosidad, como la alúmina, la dificultan. Los esmaltes feldespáticos brillantes con cobre suelen dar buenos resultados en reducción enérgica.
- La tonalidad del rojo obtenido se modifica principalmente con las cantidades añadidas de óxido de estaño y alcalinos. Puede añadirse un segundo óxido colorante, en bajas proporciones, para modificar el color rojo. Por ejemplo, pueden obtenerse colores púrpura a partir de rojos de cobre combinado con cantidades muy bajas de CoO (próximas al 0,1 %).
- Pequeños porcentajes de titanio (anatasa o rutilo) producen una fragmentación del color en algunos rojos de cobre (figura 2) y vidriados lechosos.
- Pequeños porcentajes de óxido de estaño (1 a 2 %) estabilizan el color frente a una reoxidación demasiado rápida <sup>(7)</sup> y ayudan a obtener colores rojos brillantes <sup>(4)</sup>. Ocasionalmente, también puede desempeñar este papel pequeñas cantidades de óxido de hierro.

- Se obtienen buenas coloraciones con adiciones de CuO entre 0,5 y 2 %. Cantidades superiores de cobre hacen que el color vire al verde. Por arriba del 5 % puede desaparecer completamente el rojo <sup>(1)</sup>.
- Puede intensificarse la coloración con una adición de entre el 1 % y el 2% de carbonato de litio <sup>(1)</sup>.

Como se ha comentado, estos esmaltes necesitan una atmósfera reductora en el horno para desarrollar el color rojo. Obtener una reducción en un horno de leña es relativamente sencillo y para ello basta con cerrar parcialmente la entrada de aire del exterior. También es sencillo obtener una atmósfera reductora en un horno de gas, para lo que hay que disminuir la entrada de aire a los quemadores. En muchos modelos, esto es sencillo y basta con taponar la entrada de aire mediante una anilla corredera de la que van provistos. Has que tener en cuenta que cuando se somete el horno a condiciones reductoras, la combustión es incompleta y, por tanto, se genera, aparte de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>, monóxido de carbono, que es un gas incoloro, inodoro y sumamente tóxico.

La reducción en hornos eléctricos es mucho más difícil. Puede hacerse durante el enfriamiento, una vez apagadas las resistencias y antes de llegar a la temperatura de reblandecimiento del esmalte, es decir, cuando el esmalte es aún un líquido muy viscoso, introduciendo algún combustible vegetal en el interior.

Existe también la alternativa de lograr una reducción local introduciendo en la composición alguna materia prima fuertemente reductora, como el carburo de silicio finamente molido o introducir la pieza en una caceta (saggar) hermética, acompañada de algún combustible vegetal (serrín, etc.).

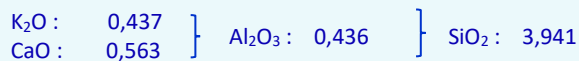
#### Algunas fórmulas

Todas las fórmulas que se presentan a continuación han sido cocidas en un horno de leña y en un ciclo de cocción de 8 horas, 30 minutos, en atmósfera reductora. Tal como se ha comentado con anterioridad, estos esmaltes son muy sensibles a la atmósfera del horno y a las condiciones de cocción, por lo que los resultados podrían diferir bastante en otros tipos de cocción.

La fórmula más sencilla de rojo de cobre se puede encontrar en el conocido manual de J. Llorens Artigas <sup>(8)</sup>. Es la siguiente:

Materia prima	Fórmula de carga (%)
Feldespató potásico	62,7
Cuarzo	20,6
Carbonato cálcico	14,7
Óxido de cobre	2

La fórmula Seger, sin cromóforo, es:



Es una fórmula bastante atípica por su sencillez, pero que, sin embargo, da un esmalte poco viscoso de una cierta acidez y brillo, con un rojo intenso (figura 4).



Figura 4. Prueba de esmalte rojo de cobre.  
Referencia: (8).

En la misma línea, uno de mis rojos de cobre de fórmula más "sencilla" es el siguiente:

Materia prima	Fórmula de carga (%)
Nefelina	76,6
Cuarzo	10,0
Carbonato cálcico	5,0
Dolomita	5,0
Óxido de cinc	3,0
Óxido de cobre	0,5

La fórmula Seger, sin cromóforo, es:

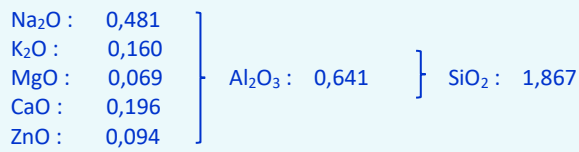


Figura 5. Prueba de esmalte rojo de cobre.  
Autor: Rafa Galindo.



Una variante de este esmalte incorpora bario y estaño (figura 6):

Materia prima	Fórmula de carga (%)
Nefelina	72,0
Cuarzo	9,6
Carbonato cálcico	4,8
Dolomita	4,8
Óxido de cinc	2,9
Carbonato de bario	2,9
Óxido de estaño	2,4
Óxido de cobre	0,6

La fórmula Seger, sin cromóforo, es:

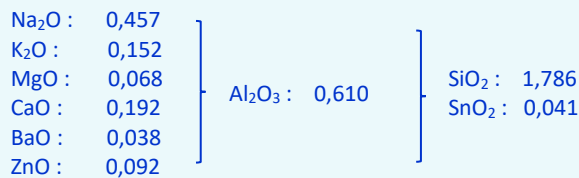


Figura 6. Jarra con esmalte rojo de cobre (altura 32 cm)  
Autor: Rafa Galindo.

Para Claude Vittel "los rojos más hermosos se obtienen con vidriados bastante ácidos y poco o nada borácicos" (2). Otro ejemplo de esto (los anteriores tampoco tienen boro) es el siguiente esmalte:

Materia prima	Fórmula de carga (%)
Feldespato potásico	39,4
Cuarzo	24,7
Carbonato cálcico	8,3
Caolín	3,2
Dolomita	8,5
Carbonato de bario	12,1
Óxido de estaño	2,9
Óxido de cobre	1,0

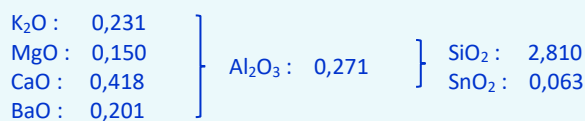


Figura 7. Jarra con esmalte rojo de cobre (altura 27 cm)  
Autor: Rafa Galindo.  
Referencia del esmalte (9)

En este esmalte (figura 7) se observa una característica bastante común a la mayoría de esmaltes rojos sangre de toro y es la tendencia a concentrarse el esmalte en el borde de la base y a presentar un aspecto transparente verdoso en los bordes y en zonas con poca capa.

El siguiente esmalte (figura 8) es una variante del "Carol's red", un esmalte rojo melocotón publicado por John Britt en su libro "The complete guide to high-fire glazes. Glazing and firing at cone 10" <sup>(1)</sup> en el que se ha sustituido el carbonato de cobre por el óxido y se ha aumentado la proporción de este. Se obtiene un rojo oscuro uniforme en cocción con leña a 1280 °C en atmósfera reductora.

Materia prima	Fórmula de carga (%)
Feldespato potásico	26,8
Nefelina	5,1
Carbonato cálcico	12,4
Cuarzo	26,8
Caolín	8,2
Talco	3,1
Dolomita	3,1
Carbonato de bario	13,3
Óxido de estaño	1,0
Óxido de cobre	1,2

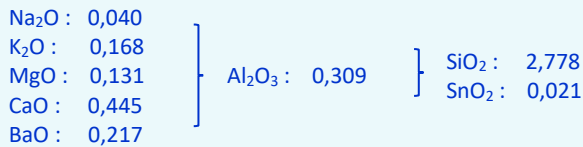


Figura 8. Prueba de esmalte blanco brillante.  
Autor: Rafa Galindo.

Por otra parte, es posible conseguir efectos de manchas rojas de cobre, como en las jarras de la figura 10, esmaltando con un esmalte blanco brillante, de base (figura 9), y manchando a pincel con este mismo esmalte coloreado con un 4 % de óxido de cobre.

El esmalte base es:

Materia prima	Fórmula de carga (%)
Feldespato potásico	38,1
Cuarzo	9,5
Carbonato cálcico	14,3
Carbonato de bario	19,0
Óxido de cinc	9,5
Óxido de estaño	9,5

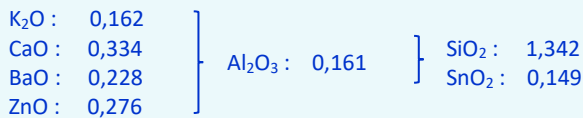


Figura 9. Prueba de esmalte blanco brillante.  
Autor: Rafa Galindo.



Figura 10. Jarras con esmalte blanco brillante y manchas de esmalte rojo de cobre (alturas 22 y 42 cm)  
Autor: Rafa Galindo.

Por supuesto, este mismo esmalte, con una proporción menor de óxido de cobre, da también unos bellos rojos en atmósfera reductora.

#### Bibliografía

- (1) BRITT, J. *"The complete guide to high-fire glazes. Glazing and firing at cone 10"*. Pgs 89-97. Lark Ed. 1ª Ed. New York, 2007.
- (2) VITTEL, C. *"Cerámica (pastas y vidriados)"*. Pgs. 119-122. Ed. Paraninfo. Madrid, 1986.
- (3) FERNANDEZ NAVARRO, J. M. *"El vidrio"*. Colección Textos Universitarios. Vol VI. 2ª Ed. Pgs. 492-493. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Madrid, 1991.
- (4) PARMELEE, C.W. *"Ceramic glazes"*. Pg. 463-470. Ed. Cahners Publishing Company, Inc. 3ª Ed. Massachusetts, 1973.
- (5) LARENA, M. *"Características de los rojos de cobre"*. Infocerámica, 23 de Marzo de 2017. Disponible en <http://www.infoceramica.com/2017/03/caracteristicas-de-los-rojos-de-cobre/> [Consulta 24/04/2020].
- (6) MATTHES, W.E. *"Vidriados cerámicos"*. Pg 157. Ed. Omega. Barcelona, 1990.
- (7) MATTHES, W.E. *"Vidriados cerámicos"*. Pgs 341-345. Ed. Omega. Barcelona, 1990.
- (8) LLORENS ARTIGAS, J. *"Fomulario y prácticas de cerámica"*. 5ª Edición. Pg. 248. Ed. Gustavo Gili, Barcelona, 1980.