Vehículos *KERA-ECO* para decoración cerámica

CARLOS DAVID DÍEZ

Kerafrit, S.A.

Este producto fue presentado a los premios Alfa de Oro concedidos por la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio en CEVISAMA 2013

El uso y consumo masivo e indiscriminado de los recursos naturales, la degradación de los bienes ambientales, y los perjuicios que la contaminación causa a las personas y agentes económicos, plantean cruciales problemas a la sociedad del siglo XXI. Parafraseando a Ronald Coase, Premio Nobel de Economía en 1991, la falta de un sistema de derechos de propiedad y su cumplimiento sobre algunos bienes ambientales conlleva una utilización no óptima de los mismos.

Por ello, en los últimos años se está haciendo mucho hincapié en la preservación del medio ambiente y en consecuencia se están aunando muchos esfuerzos para que nuestro planeta no siga degradándose debido a la acción del hombre.

El objetivo del presente estudio está basado en el análisis y desarrollo de vehículos orgánicos para decoración cerámica acordes con la preservación del medio ambiente.

El informe se divide en tres apartados:

- Situación actual de los vehículos que se comercializan para serigrafía, huecograbado, e inyección.
- Desarrollo de proyecto.
- Productos desarrollados.

Palabras clave: ecología, medioambiente, vehículos, Inkjet, huecograbado, serigrafía.

The use and indiscriminate massive consumption of natural resources, degradation of environmental assets, and the damage that pollution causes to individuals and businesses, pose critical problems for society of XXI century. To paraphrase Ronald Coase, Economics Nobel Award in 1991, the deficiency of a system of property rights and application of some environmental goods carries a suboptimal use thereof.

Therefore, in recent years there is a strong emphasis on environmental preservation and consequently many are joining efforts to make our planet continues to deteriorate due to the action of humans.

The objective of this project is based on the analysis and development of organic mediums for ceramic decoration in keeping with the preservation of the environment.

The report is divided into three sections:

- Current status of mediums commercialized for screen printing, engraving and inkjet.
- Project development.
- Products developed.

Keywords: ecology, environment, mediums, inkjet, engraving, flat screenprinting.

1. SITUACIÓN ACTUAL

Como todos sabemos en los últimos años la nueva tecnología de decoración cerámica Inkjet ha tenido un crecimiento muy significativo. Concretamente desde principios de 2011 a mediados de 2012 el número de máquinas instaladas ha pasado de 538 a 1422, es decir, ha crecido más de 160 %.

La implantación de esta nueva tecnología en cuanto a consumo de vehículos todavía está muy lejos de la decoración por medio de serigrafía y huecograbado.

Haciendo un análisis de la producción mundial de azulejos y analizando los consumos promedio de tinta, determinamos que los consumos actuales de vehículo son los siguientes (ver tabla 1):

TABLA 1. CONSUMO DE VEHÍCULO EN EL MUNDO

	consumo Tn./año	%
Vehículo para serigrafía	30.000	33,7
Vehículo para huecograbado	55.000	61,8
Vehículo para inyección	4.000	4,5
Total Tn./año	89.000	

Por tanto, estamos seguros que durante un largo periodo de tiempo el consumo de vehículos para serigrafía y huecograbado seguirá presente.

Debido a las tecnologías de decoración cerámica tan diferentes entre los vehículos para serigrafía y huecograbado e inyección, decidimos hacer una separación en dos grupos:

1.1. Serigrafía y huecograbado

Las formulaciones convencionales de vehículos para serigrafía y huecograbado generalmente se basan en derivados del óxido de etileno. A continuación se muestra una serie de características basadas en: identificación de riesgos químicos, etiquetaje, manipulación, información ecológica, propiedades físicas y químicas y legislación vigente:

- Generan grandes valores de DQO (Demanda Química de Oxígeno). Este parámetro mide la cantidad de materia orgánica susceptible de ser oxidada por medios químicos en una muestra líquida. Se utiliza para medir el grado de contaminación y se expresa en mg O₂/litro, es decir, cuantos menos contaminantes orgánicos tengamos, menor consumo de oxígeno y por tanto menor valor de DQO.
- Están identificados como productos Xn, R22 que indican que son nocivos por ingestión según la clasificación europea anterior (67/548/CEE).
- El etiquetado de los formulados clásicos deben llevar casi en su totalidad el pictograma mostrado en la figura 1 según la nueva normativa (EC No. 1272/2008):

Figura 1. Pictograma para el etiquetado de los formulados clásicos según la nueva normativa (EC No. 1272/2008): nocivo por ingestión, inhalación y en contacto con la piel (H302, H312, H315, H317, H319, H332, H334, H335 y H336).

- Estos formulados no se ven afectados como mercancías peligrosas según las reglas internacionales sobre transporte [IMDG (*International Maritime Dangerous Goods*), IATA (*International Air Transport Association*) y ADR (*European Agreement concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Road*)].
- Dichos productos tienen las propiedades físico-químicas que se muestran en la tabla 2:

TABLA 2. VALORES FÍSICO-QUÍMICOS DE VEHÍCULOS ESTÁNDARES

	ρ (g/l)	η (cps)	pH	t. s. (Dynas/cm ²)
Para serigrafía	1.010-1.120	100-6000	7-10	n. a.
Para huecograbado	1.050-1.120	60-110	8-10	36-39

Características de los vehículos:

- Para serigrafía:** Son vehículos basados en derivados del citado óxido de etileno combinados principalmente con espesantes sintéticos o naturales en base acuosa que proporcionan tanto al producto como a la pasta serigráfica las siguientes propiedades: lubricidad, retardo o ausencia de evaporación, reología adecuada, buen fijado y regulación de secado.
- Para huecograbado:** Son vehículos análogos a los de serigrafía, en cuanto a aditivos lubricantes; los tensoactivos y espesantes son de naturaleza totalmente diferentes a los de serigrafía.

En ambos casos, la constante DQO suele ser análoga debido a que la principal materia orgánica son los mencionados derivados del óxido de etileno.

1.2. Inyección

Son vehículos de naturaleza totalmente diferente a los empleados en formulación de vehículos para serigrafía y huecograbado.

2. PROYECTO DESARROLLADO

Consiste en el desarrollo de una gama de vehículos para decoración mediante serigrafía, huecograbado e inyección que ayudará a la preservación del planeta.

El estudio se divide en tres apartados:

2.1. Vehículos para serigrafía

En este primer apartado se buscaron componentes comunes a toda la tipología de vehículos para serigrafía que redujeran considerablemente los valores de DQO.

Tras la búsqueda y obtención de varios de estos componentes con valores de DQO aptos para la sostenibilidad del medio ambiente, se hicieron varios descartes debido a la incompatibilidad o propiedades inadecuadas para el sistema.

Las materias primas seleccionadas para tal fin fueron sometidas a los siguientes estudios: curva reológica, vapor de presión, tensión superficial, humectación del sustrato, TACK, estabilidad de la tinta, estabilidad bacteriológica,...

Tras varios exhaustivos ensayos se escogió una combinación de estos componentes con bajos valores de DQO que mezclados con polímeros sintéticos aportaran comportamientos del mismo orden que las formulaciones tradicionales.

2.2. Vehículos para huecograbado

Este objetivo fue el más tedioso debido principalmente a la baja viscosidad de los mismos. Se hicieron más de 200 composiciones diferentes. Cuando se conseguía obtener un vehículo estable, daba problemas de sedimentación de tintas, cuando las tintas se mantenían en perfecta suspensión, el vehículo se separaba o no descargaba,... con lo cual se hizo un barrido de composiciones hasta obtener: estabilidad del vehículo en el tiempo, buena descarga de tinta, máxima suspensión de los sólidos y un secado óptimo.

2.3. Vehículos para inkjet

La premisa inicial fue recabar toda la información sobre regulación medioambiental existente hasta el momento para este tipo de formulados, con el fin de proponer al mercado compuestos orgánicos con el máximo compromiso medioambiental.

Según normativa sobre solventes 1999/13/EC y sobre etiquetaje EC. No. 1272/2008, restringimos el empleo de materias primas solo a las que cumplieran con el requisito NOT VOC (*Not Volatile Organic Compounds*).

3. PRODUCTOS DESARROLLADOS

Siguiendo con la estructura de presentación del estudio, proponemos al mercado los siguientes productos comparados con los existentes en el mercado (de ahora en adelante productos estándares).

Se dividió el estudio en tres apartados:

3.1. Vehículos para serigrafía

Estos productos han sido testados durante más de un año en diferentes clientes, diferentes condiciones climatológicas, diferentes zonas geográficas alrededor del mundo,... con la única necesidad de ajuste habitual en cualquier planta productiva basada solamente en: modificación de secado y viscosidad, obteniendo decoraciones estables durante todas las producciones realizadas.

Por ello, se propone:

- a) Productos con valores de DQO muy inferiores a los estándares (ver tabla 2).

TABLA 2. MEDIDA DE DQO EN DIFERENTES VEHÍCULOS

	VEH. STD 1	VEH. STD 2	VEH. STD 3	VEH. STD 4	KERA-ECO VP
DQO (mgO ₂ /l)	529.000	845.000	876.000	651.000	<50.000

- b) Productos con reología análoga a los estándares (ver figura 2).

Figura 2. Reología comparativa de vehículos serigráficos.

- c) Productos con etiquetaje totalmente sostenible debido a la no toxicidad tanto en personas, como medioambiente, lo cual implica la no inserción de ningún pictograma ni frases de riesgo.

3.2. Vehículos para huecograbado

Estos productos han sido testados durante más de un año en diferentes clientes, diferentes condiciones climatológicas, diferentes zonas geográficas alrededor del mundo,... con la única necesidad de ajuste habitual en cualquier planta productiva basada solamente en: modificación de secado y viscosidad; en algunos casos debido a la particular incisión de los rodillos ha sido necesario la adición de un aditivo especial. En todos los

casos, se han obtenido decoraciones estables durante todas las producciones realizadas.

Se propone:

- a) Productos con valores de DQO muy inferiores a los estándares (ver tabla 3):

TABLA 3. MEDIDA DE DQO EN DIFERENTES VEHÍCULOS

	VEH. STD 1	VEH. STD 2	VEH. STD 3	VEH. STD 4	KERA-ECO VH
DQO (mgO ₂ /l)	668.000	629.000	844.000	576.000	<50.000

- b) Las características físico-químicas son similares a los productos estándares siendo la tensión superficial un parámetro clave para obtener buena descarga y estabilidad de producto (ver tabla 4):

TABLA 4. PARÁMETROS FÍSICOS

	STD VH 1	STD VH 2	KERA-ECO VH
η (") Copa Ford 4 mm	13	16	14
r (g/l)	1.090	1.070	1.115
α (dynas/cm)	36,3	39,5	38,5

- c) Los productos tienen una reología análoga a los estándares (ver figura 3).

Figura 3. Reología comparativa de vehículos para huecograbado.

- d) En las figuras 4 y 5, se ve claramente la evolución de separación y sedimentación medida en cm. de diferentes

Figura 4. Evolución de separación de tintas de huecograbado en el tiempo.

vehículos para huecograbado estándares comparados con nuestros desarrollos. En todos los casos se han preparado en una relación de sólidos (25 % base serigráfica/75 % pigmento) 100/100 vehículo.

Figura 5. Evolución de sedimentación de tintas de huecograbado en el tiempo.

- e) Productos con etiquetaje totalmente sostenible debido a la no toxicidad tanto en personas, como medioambiente, lo cual implica la no inserción de ningún pictograma ni frases de riesgo.

3.3. Vehículos para Inkjet

Estos productos han sido testados durante varios meses, obteniendo:

- a) Óptima distribución granulométrica sin aparición de aglomerados tras la molienda (ver tabla 5 y figura 6):

TABLA 5. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA DE UNA TINTA PREPARADA CON VEHÍCULO KERA-ECO

Diámetro de partícula (nm)		% Volumen < D_i	% Volumen en intervalo $[D_{i+1}, D_i]$
D_{i+1}	D_i		
	955	100,0	
955	825	100,0	0,00
825	712	99,9	0,10
712	615	99,6	0,30
615	531	98,1	1,50
531	459	93,9	4,20
459	396	84,6	9,30
396	342	67,6	17,00
342	295	43,9	23,70
295	255	21,5	22,40
255	220	7,7	13,80
220	190	2,0	5,70
190	164	0,3	1,70
164	142	0,0	0,30
142	122	0,0	0,00
$d_{10} = 225 \text{ nm}$		$d_{50} = 305 \text{ nm}$	$d_{90} = 430 \text{ nm}$

Figura 6. Distribución de tamaño de partícula de una tinta preparada con vehículo KERA-ECO.

- b) Estabilidad de sólidos en el tiempo (ver figura 7):

Figura 7. Variación de la separación-sedimentación (Backscattering) de una tinta preparada con vehículo KERA-ECO en función de la altura para diferentes tiempos.

- c) Las tintas preparadas con estos vehículos tienen una reología análoga a las preparadas con los vehículos estándares (ver figura 8).

Figura 8. Reología comparativa de una tinta marrón con diferentes vehículos.

- d) Productos con etiquetaje totalmente sostenible debido a la no toxicidad tanto en personas, como medioambiente, lo cual implica la no inserción de ningún pictograma ni frases de riesgo.

4. CONCLUSIONES

Esta propuesta integral de vehículos para toda la tipología de decoraciones, está basada en el máximo compromiso medioambiental y se caracteriza por lo siguiente:

- Se consiguen las mismas condiciones reológicas de un vehículo de serigrafía tradicional, huecograbado e inyección.
- Se consigue la misma tensión superficial en un vehículo de huecograbado comparado con los estándares de mercado.
- Se minimiza en aplicación por huecograbado la transferencia de color entre rodillos debido al aumento de adherencia de las tintas.
- Se reproducen las mismas condiciones de secado que un vehículo estándar para serigrafía y huecograbado.
- La utilización de estos nuevos productos no supone cambios importantes en cuanto a manipulación y uso.
- Se obtiene mejor suspensión de sólidos en el tiempo debido a la incorporación de estas nuevas materias primas.
- Este desarrollo reduce considerablemente respecto de las formulaciones estándares los valores de DQO, superior al 70 %, lo que supone un salto cuantitativo en la mejora del medio ambiente y un ahorro económico en el coste de gestión de los residuos contaminantes en las aguas residuales.

- Con este nuevo concepto de formulación se aumenta el rango de trabajo ya que las tintas son menos sensibles a los cambios de temperatura y por tanto a la viscosidad, sobre todo en tintas de huecograbado.
- Los costes de formulación son similares a los productos con formulación tradicional, por tanto, se pueden utilizar sin aumentar los costes finales del producto cerámico.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. ATC. *Tecnología de fabricación de azulejos*. 1990.
2. SACMI IMOLA. *Tecnología cerámica aplicada*. 2004.
3. MORALES GÜETO, Juan. *Tecnología de los materiales cerámicos*. 2005.
4. MONFORT, E.; CELADES, I.; MALLOL, G. *Cuestiones básicas sobre medioambiente para un técnico del sector cerámico*. Instituto de Tecnología Cerámica-AICE. Castellón, 1999.
5. ASH, Michael and Irene. *Lubricants*. Synapse Information Resources, Inc. 2001.
6. BLASCO ALBERTO, Javier. *Curso de reología aplicada*. Universidad de Zaragoza. 2006.
7. LANSLOW, A. R. *Lubrication and Lubricant selection*. 2004.
8. GUNDERSON, R. C. and HART, A. W. *Synthetic Lubricants*, Reinhold. New York, USA. 1962.
9. MORTIER, R. M. and ORSULLIK, S. T. *Chemistry and technology of lubricants*. 1992.
10. UNIVERSIDAD DE NAVARRA. *Análisis de aguas potables y residuales*. 2007.
11. HOUGEN, Watson and Ragatz. *Principios de los procesos químicos*. Editorial Reverté, S.A. España 1972. Tomo I. Balances de Materia y Energía.