

VEHÍCULOS PARA DECORACIÓN CON BAJO IMPACTO MEDIOAMBIENTAL

C. David Díez

Kerafrit, S.A.

España

1. INTRODUCCIÓN

Nuestra empresa muy concienciada con el medio ambiente y habiendo obtenido la Autorización Ambiental Integrada, se hizo la siguiente pregunta: ¿Será posible el desarrollo de vehículos para decoración con más bajo impacto medioambiental? Dicha pregunta se trasladó al departamento de I+D+i quien empezó a trabajar en el desarrollo de esta nueva gama de vehículos.

El principal contaminante en la formulación de los vehículos es el aumento del parámetro DQO (Demanda Química de Oxígeno). La demanda química de oxígeno mide la cantidad de oxígeno consumido por las materias primas existentes en el agua y oxidables en condiciones definidas. De hecho, la medida corresponde a una estimación de la materia oxidable presente en el agua, cualquiera que sea su origen orgánico o mineral. La DQO está en función de las características de la materia presente, de sus proporciones respectivas, de las posibilidades de oxidación, etc., por lo que es evidente que la reproducibilidad de los resultados y su interpretación serán satisfactorias en tanto en cuanto el protocolo de trabajo esté bien definido y se lleve a cabo con total escrupulosidad.

Como síntesis a esta exigente pero determinante forma de cuantificar la contaminación en las aguas diríamos que la DQO se utiliza para medir el grado de contaminación y se expresa en $\text{mg O}_2/\text{l}$. Con lo cual, cuanto menos contaminantes orgánicos tengamos, menos consumo de oxígeno, con la consecuente disminución de DQO y por tanto contribución al no calentamiento global.

Cabe añadir que en los últimos años la gestión medioambiental dentro de las empresas ha dejado de ser una obligación legal que en algunos casos no se cumplía para convertirse en un elemento imprescindible dentro de la propia organización, debido principalmente a la degradación del planeta.

Como inciso mencionar que, expertos en salud ambiental y cardiólogos de la Universidad de California del Sur, han demostrado que la contaminación ambiental de las grandes ciudades afecta a la salud cardiovascular. Se ha comprobado que existe una relación directa entre el aumento de las partículas contaminantes del aire de la ciudad y el engrosamiento de la pared interna de las arterias (la "íntima media"), que es un indicador comprobado de la arteriosclerosis.

Normas estrictas de aire limpio contribuirían a una mejor salud con efectos a gran escala.

Otro concepto que oímos con mucha frecuencia es el ozono, la capa de ozono, pero ¿qué es la capa de ozono? Cualquiera de nosotros sabe que el ozono nos protege de las radiaciones ultravioleta del sol. Pero ¿realmente qué es? El ozono es una molécula de oxígeno formada por tres átomos de oxígeno mientras que el oxígeno común está formado por dos átomos. Todavía vamos más allá, nos atrevemos a decir que sin este gas, nuestra vida y la de los organismos que nos rodean estarían condenada a la desaparición.

Por tanto, el ozono es de vital importancia para nuestra supervivencia, de ahí que sea necesario protegerlo y es el motivo de nuestro estudio.

2. PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO

Sensibilizados con la contaminación medioambiental, y esperanzados en que servirá como ejemplo, planteamos el trabajo con el objetivo de desarrollar vehículos para decoración cerámica con reducción drástica de los valores de DQO. El reto era difícil, dado que además de desarrollar esta nueva gama de vehículos para serigrafía, flexografía y huecograbado, debía tener un coste acorde con la situación actual del mercado.

3. DESARROLLO DEL TRABAJO

Trazamos unas pautas de trabajo que nos obligaba a cumplir el primer objetivo para pasar al segundo y que a continuación se detalla.

3.1. Primer objetivo.

Debido a la dificultad en la obtención del valor de DQO se tomó como laboratorio de referencia para este análisis al laboratorio IPROMA acreditado por la Entidad Nacional de Acreditación (ENAC) según la norma EN-17025.

Este análisis se hizo según el método EA/011-m.

Tomamos una serie de vehículos para serigrafía y otros para huecograbado y analizamos el valor de DQO (Demanda Química de Oxígeno) de cada materia prima. En este análisis sobre treinta diferentes materias primas, vimos que el valor de DQO más alto correspondía a los glicoles, en concreto en estas fórmulas aparecían cuatro glicoles, es decir, derivados del óxido de etileno.

Los glicoles ($\text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$) se denominan sistemáticamente etan-1,2-diol. Se trata del diol más sencillo, nombre que también se emplea para cualquier polioliol. Su nombre deriva del griego glicos (dulce) y se refiere al sabor dulce de esta sustancia. Por esta propiedad ha sido utilizado en acciones fraudulentas intentando incrementar la dulzura del vino sin que el aditivo fuera reconocido por los análisis que buscaban azúcares añadidos. Sin embargo es tóxico y produce disfunción renal.

El glicol es una sustancia ligeramente viscosa, incolora e inodora con un elevado punto de ebullición y un punto de fusión de aproximadamente $-12\text{ }^\circ\text{C}$ (261 K). Se mezcla con agua en cualquier proporción.

En la industria del poliuretano flexible estos productos tienen una denominación general y son llamados "Poliol".

También se utiliza como aditivo anticongelante para el agua en los radiadores de motores de combustión interna, es principal compuesto de líquidos de frenos de vehículos y también es usado en procesos químicos como la síntesis de los poliuretanos, de algunos poliésteres, como producto de partida en la síntesis del dioxano, la síntesis del glicolmonometiléter o del glicoldimetiléter, como disolvente, etc.

El glicol se obtiene industrialmente a partir de etileno mediante oxidación con oxígeno en presencia de óxido de plata como catalizador e hidrólisis del óxido de etileno generado en la primera etapa. Otra forma de sintetizarlo es mediante tratamiento con una solución fría, diluida y básica de permanganato de potasio, llevándose a cabo con una estereoquímica sin (hidroxilación con permanganato).

En el sector cerámico que el que nos ocupa, los glicoles más utilizados en vehículos son los siguientes:

- Serigrafía → DEG (Dietilenglicol) o PEG-400 (Polietilenglicol-400).
- Huecograbado → MEG (monoetilenglicol).

Con lo cual se deduce que cuanto más porcentaje de glicol hubiera en la fórmula final, mayor valor de DQO tendría el producto final.

Por tanto, una vez caracterizados todos los glicoles, empezamos a buscar alternativas menos contaminantes basadas en nuestra propia experiencia.

En la tabla 1 se muestra la comparativa de los glicoles más habituales y un resumen de las alternativas más significantes.

MATERIA PRIMA	DQO (mg O ₂ /l)
GLICOL 1	576.000
GLICOL 2	840.000
GLICOL 3	629.000
GLICOL 4	596.000
ALTERNATIVA 1	No medible
ALTERNATIVA 2	100.000
ALTERNATIVA 3	8.000
ALTERNATIVA 4	53.000

Tabla 1. Análisis DQO.

A la vista de los resultados se ve claramente la gran diferencia entre los glicoles estándares y las alternativas. De todas las alternativas testadas hay tres que son válidas para continuar con el trabajo, con lo cual dábamos por cerrado y cumplido el primer objetivo y pasábamos al segundo.

3.2. Segundo objetivo.

Consistía en formular vehículos para serigrafía y huecograbado partiendo del objetivo primero.

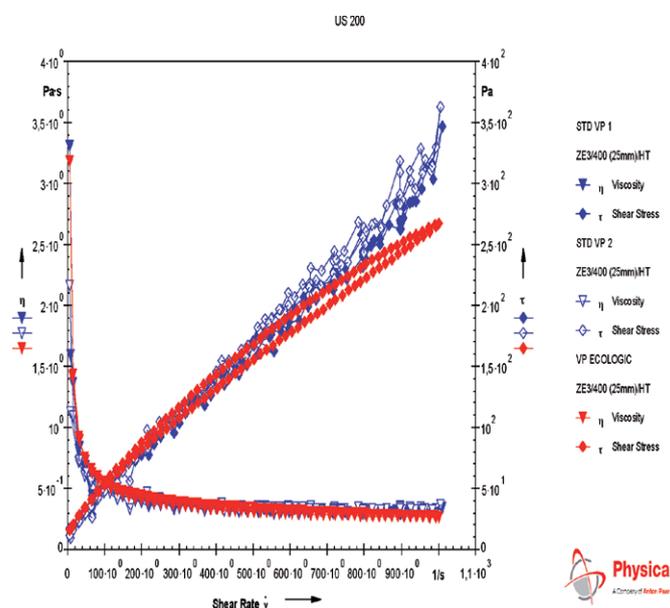
Los glicoles Empezamos a sustituir los glicoles de forma gradual por las diferentes alternativas, sin olvidarnos que el producto final debía mantener de forma análoga las características que aportan los glicoles (reología correcta, mejora de suspensión de sólidos, baja presión de vapor, humectante del sustrato y del polvo cerámico, antiespumante,...). Al final vimos que la alternativa 4 es la que más y mejor se asemejaba a un vehículo para decoración cerámica con garantías de reproducibilidad y estabilidad en el tiempo.

A continuación se muestran con detalle el desarrollo del vehículo para serigrafía y huecograbado:

3.2.1. Vehículos para serigrafía (tradicionales y autofijantes).

Nos fijamos como meta a alcanzar el obtener vehículos que empastados con serigrafía y pigmento en una relación sólidos/vehículo de 100/70-90 respectivamente nos diera una reología pseudoplástica con el fin obtener buena definición, ausencia de evaporación en pantalla para evitar obturación de la misma y tonos, y absorción en pieza acorde al tipo de producto a fabricar.

Para realizar la curva reológica, se empleó el reómetro Mod. MC1 de Physica con el husillo ZE4 y a 25° C de temperatura.



Gráfica 1. Comparativa reológica.

En la gráfica 1 se aprecia con total claridad que los dos vehículos estándares tomados como referencia y nuestra propuesta tienen la misma reología, es decir, un comportamiento reológico pseudoplástico que aporta una buena definición.

Para la medición de los parámetros de la siguiente tabla, se utilizaron los siguientes equipos:

- Picnómetro homologado y calibrado de 100 ml.
- Viscosímetro Brookfield. Mod. ST-2001 de Selecta. Spin 2, 30 rpm.
- Copa Ford homologada y calibrada con orificio de 6 mm.
- pHmetro. Mod. Basic 20 de Crison.

		% SUSTITUCIÓN GLICOL					
PRODUCTO	PARÁMETROS	0	10	30	50	70	100
	Densidad (g/l)	1.097	1.100	1.119	1.128	1.137	1.145
	η (cPs)	350	345	329	322	315	308
	η CP6 (")	53	53	52	50	49	47
	pH	8.1	8.2	8.4	8.5	8.7	8.9
TINTA SERIGRÁFICA	Densidad (g/l)	1.605	1.613	1.621	1.628	1.635	1.647
	η CP6 (")	26	28	30	39	44	50

Tabla 2. Parámetros físicos.

En la tabla 2 se observa que a medida que se reemplazaba la nueva combinación de materias primas por el glicol, la densidad y el pH del producto aumentaban y la viscosidad disminuía, pero en tinta la viscosidad aumentaba. Lo cual no suponía ningún problema añadido ya que se podía corregir con relativa facilidad, reduciendo el porcentaje de espesantes.

3.2.2. Vehículos para huecograbado.

Este objetivo fue el más tedioso, se hicieron más de 200 composiciones diferentes y cuando conseguíamos obtener un vehículo estable, nos daba problemas de sedimentación de tintas, cuando las tintas se mantenían en perfecta suspensión, el vehículo no era estable o las tintas no descargaban,... con lo cual fuimos haciendo un barrido de composiciones con los correspondientes análisis hasta obtener: estabilidad del vehículo en el tiempo, descarga óptima, máxima suspensión de sólidos y un secado correcto.

En la siguiente tabla con valores obtenidos a 25° C se muestran los parámetros físicos de dos vehículos estándares del mercado y nuestro desarrollo. Para ello se utilizaron los siguientes equipos:

- Picnómetro homologado y calibrado de 100 ml.
- Viscosímetro Brookfield. Mod. ST-2001 de Selecta. Spin 1, 100 rpm.
- Copa Ford homologada y calibrada con orificio de 4 mm.
- Analizador de Tensión Superficial. Mod. DST-100 de iFi.
- Termómetro de mercurio.

	STD VH 1	STD VH 2	VH ECOLOGIC
Densidad (g/l)	1.090	1.070	1.115
η Brookfield cPs	72	105	83
η CP4 (")	13	16	14
α (dynas/cm)	36,3	39,5	38,5

Tabla 3. Parámetros físicos.

En la tabla precedente se observa que la nueva formulación mantiene valores intermedios entre los dos vehículos estándares en viscosidad y tensión superficial y que son fácilmente adaptables a las exigencias técnicas del cliente.

Para la determinación de separación y sedimentación de las tintas se utilizó lo siguiente:

- Probetas de vidrio.
- Termómetro de mercurio.

Inicialmente se puso en las probetas una longitud de 10 cm. de tinta a 25° C.

En la siguiente tabla se muestran los valores físicos de las tintas preparadas en una relación de sólidos/vehículo 100/100 respectivamente donde los sólidos se han preparado de la siguiente forma (25/75 base serigráfica/pigmento) y medidos a 25° C.

	VH STD 1	VH STD 2	VH ECOLOGIC
Densidad (g/l)	1.705	1.698	1.718
η Brookfield cPs	280	335	305
η CP4 (")	19	23	20

Tabla 4. Caracterización de las tintas.

		VH STD 1	VH STD 2	VH ECOLOGIC
1 día	Separación	0 cm.	0 cm.	0 cm.
	Sedimentación	Inexistente	Inexistente	Inexistente
1 semana	Separación	1 cm.	1.5 cm.	0 cm.
	Sedimentación	Inexistente	Inexistente	Inexistente
2 semanas	Separación	2 cm.	2 cm.	0.5 cm.
	Sedimentación	Ligero endurec.	Ligero endurec.	Inexistente
1 mes	Separación	3 cm.	3 cm.	1 cm.
	Sedimentación	Endurecimiento	Ligero endurec.	Inexistente
2 meses	Separación	4.5 cm.	3.5 cm.	1 cm.
	Sedimentación	Duro	Endurecimiento	Inexistente
6 meses	Separación	5 cm.	4 cm.	1 cm.
	Sedimentación	Duro	Endurecimiento	Inexistente

Tabla 5. Evolución de separación-sedimentación de tintas.

En la tabla 4 se observa que con nuestro desarrollo la viscosidad de la tinta está más próxima cercana al valor más bajo preparado con un vehículo estándar y por tanto sería más factible la separación y sedimentación por el efecto de la gravedad, pero en la tabla 5 se ve la evolución de sedimentación y separación medida en cm. donde nuestro desarrollo aporta una mayor estabilidad en separación y sedimentación en el tiempo.

Con el segundo objetivo conseguido, faltaba obtener el tercero que aunque pequeño por el porcentaje de participación en fórmula, no menos importante en cuanto a resultados, este objetivo consistía en la eliminación de burbujas y microespuma que nos creaba el nuevo concepto de formulación. Este hándicap nos supuso más de dos meses de infinidad de pruebas hasta encontrar el camino adecuado para la eliminación de burbujas y microespuma.

Conseguido el tercer objetivo, empezamos a hacer pruebas en clientes tanto de nacional como de exportación y tras varios meses y pequeños ajustes, obtuvimos el resultado que pretendíamos.

Considerando como nuestro principal objetivo la reducción drástica de contaminantes orgánicos en las aguas residuales, ya que afecta a los recursos naturales del agua, creemos que es el momento de hacer pública nuestra investigación.

A continuación, en la tabla 6 se muestran los resultados de DQO de algunos vehículos con formulación STD representativos del mercado frente a nuestra investigación llamada **ECOLOGIC**:

	VH STD 1	VH STD 2	VH STD 3	VH STD 4	VH ECOLOGIC
DQO (mg O ₂ /l)	668.000	629.000	844.000	576.000	<250.000

Tabla 6. Medida de DQO de diferentes vehículos.

En ella se observa que nuestro desarrollo reduce en el peor de los casos a la mitad el valor de DQO y llegamos a reducciones del 70%.

NOTA: Tenemos desarrollos con buen funcionamiento con valores de DQO inferiores a 80.000 mg O₂/l, pero que están muy en el límite de estabilidad y de un rango amplio de trabajo.

4. CONCLUSIONES

Tras analizar la gráfica 1 y las diferentes tablas, obtenemos las siguientes conclusiones:

1. Reproducimos en un vehículo de serigrafía la misma reología, manteniendo los demás parámetros análogos.

2. Igualamos en un vehículo de huecograbado, los parámetros de viscosidad (tanto en producto como en tinta) y tensión superficial.
3. Mejoramos sustancialmente en un vehículo de huecograbado la suspensión de sólidos en el tiempo.
4. Minimizamos en aplicación por huecograbado la transferencia de color entre rodillos debido al aumento de adherencia de las tintas.
5. Con este nuevo concepto de formulación aumentamos el rango de trabajo.
6. Y el objetivo principal de nuestra investigación, se consigue sobradamente, es decir, se comprueba que la DQO se reduce de manera drástica en nuestro desarrollo **ECOLOGIC** respecto de otros vehículos del mercado. 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.
7. La línea de investigación adoptada que nos ha dado tan buenos resultados, solo es la punta del iceberg, y por tanto nos da pie para continuar trabajando en la mejora y conservación del medio ambiente.

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.
- [8] 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.