

**Título:** Influencia de las variables de proceso sobre las tonalidades obtenidas en baldosas decoradas por ink-jet

**Acrónimo:** SHADE

**Referencia:** IMDEEA/2019/22

**Participantes:** ITC-AICE



<b>Entregable</b>	<b>E6.2</b> Informe con los resultados correspondientes a las emisiones de COVs de cada uno de los componentes de las baldosas
<b>PT Asociado</b>	<b>Paquete de trabajo 6.</b> Puesta a punto de un procedimiento para determinar la emisión de COVs a escala piloto.
<b>Tareas asociadas</b>	<i>6.2. Estudio de emisiones (COVs) en horno monostrato de rodillos a escala piloto</i>
<b>Fecha</b>	Octubre 2019
<b>Nivel de diseminación</b>	PU

# Índice

<b>1. Antecedentes</b> .....	<b>2</b>
<b>2. Introducción</b> .....	<b>2</b>
<b>3. Metodología</b> .....	<b>2</b>
<b>4. Desarrollo experimental</b> .....	<b>3</b>
<b>5. Resultados y discusión</b> .....	<b>3</b>
5.1. Mufla eléctrica .....	3
5.2. Horno de combustión a escala piloto .....	8
<b>6. Conclusiones</b> .....	<b>10</b>
<b>7. Bibliografía</b> .....	<b>10</b>

## 1. Antecedentes

El presente entregable recoge los resultados correspondientes a las emisiones de COVs en horno monoestrato de rodillos a escala piloto, correspondientes a la actividad 6.2. Dicha actividad se ha desarrollado en el paquete de trabajo 6 del proyecto SHADE. El paquete de trabajo lleva por título "Puesta a punto de un procedimiento para determinar la emisión de COVs a escala piloto".

El objetivo del paquete de trabajo 6 es desarrollar un método de ensayo para evaluar la emisión de compuestos orgánicos asociados a las composiciones de baldosas cerámicas, que permita conocer su comportamiento bajo condiciones similares a los procesos industriales.

La finalidad del ensayo es poder estudiar la influencia de diferentes variables de procesado en instalaciones a escala piloto.

## 2. Introducción

En los últimos años, la utilización de materias primas de naturaleza orgánica para la fabricación de baldosas cerámicas ha crecido sustancialmente, incorporándose tanto en la composición del soporte como en la de los materiales de decoración. El uso de compuestos orgánicos en las composiciones del soporte se justifica por la necesidad de asegurar determinadas características claves, como deformabilidad y resistencia mecánica en crudo, muy importantes en los grandes formatos producidos actualmente. En el caso de los materiales de decoración, las nuevas tecnologías de impresión digital requieren del empleo de solventes orgánicos para poder ser aplicados a través de los cabezales ink-jet (Dondi, Blosi, Gardini, & Zanelli, 2012)(VV.AA.,2018).

Uno de los problemas ambientales derivados de la utilización de dichos materiales de naturaleza orgánica es la emisión de compuestos orgánicos volátiles (COVs), principalmente durante la etapa de cocción de las baldosas cerámicas (Gomar, Monfort, Escrig, Martínez, & Rueda, 2012). El impacto atmosférico de los COVs está asociado a su consideración como precursores de ozono troposférico y, también, por originar olores, que en algunas ocasiones pueden generar molestias, tanto en el interior como en el entorno de las instalaciones y, por lo tanto, precisa de una adecuada solución desde un punto de vista científico y técnico (Ferrari & Zannini, 2017).

## 3. Metodología

La determinación de COVs se ha realizado de forma que se mantengan inalteradas las condiciones de emisión. Para ello, se han utilizado procedimientos de muestreo en continuo "in situ", con extracción en caliente y en húmedo, lo que permite reproducir a escala piloto las emisiones generadas a nivel industrial.

Se ha diseñado un sistema de medida compacto y portátil que permite realizar el seguimiento de las emisiones de forma automática. Este sistema permite determinar la concentración másica total de especies gaseosas orgánicas mediante dos principios de medida:

- Detector de ionización de llama (FID), según la norma UNE-EN 12619:2013
- Espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR), según la especificación técnica CEN/TS 17337:2019

Ambos principios de medida se utilizan en paralelo acoplados a un sistema de extracción que permiten conocer la concentración másica de COVs expresados como COVT (compuestos orgánicos volátiles totales) y cuantificar especies gaseosas individuales, incluidos compuestos orgánicos sencillos, como por ejemplo el formaldehído (CHOH) o el hexano (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>).

En el entregable E6.1, se ha recogido el trabajo desarrollado hasta definir una metodología de medida adecuada a los contaminantes de interés y de naturaleza orgánica emitidos durante el proceso de cocción de baldosas cerámicas a escala de laboratorio.

## 4. Desarrollo experimental

El trabajo experimental se ha desarrollado en dos escenarios diferenciados:

- Mufla discontinua eléctrica
- Horno de rodillos continuo de combustión a escala piloto

Ambos sistemas de calentamiento presentan diferencias en cuanto a la composición de la atmósfera en contacto con las piezas procesadas, debido a la presencia de agua procedente de la combustión de gas natural, y las asociadas al movimiento de los gases. Así, en el caso de la mufla la atmósfera es estática y el movimiento de los gases se debe únicamente a la convección natural generada por el gradiente de temperatura existente en su interior. Por su parte, en el horno de combustión piloto, existe convección forzada asistida por un ventilador de extracción de los gases generados en su interior que circulan en contracorriente respecto a la alimentación de las piezas de acuerdo con la curva de presión estática del horno.

En ambos casos, se han utilizado baldosas cerámicas procedentes de líneas de producción industrial conformadas por prensado y decoradas mediante tecnología ink-jet. Dichas piezas se han sometido a ciclos térmicos que han alcanzado temperaturas máximas de 700 °C.

## 5. Resultados y discusión

### 5.1. Mufla eléctrica

En primer lugar, se ha estudiado la emisión generada por diferentes **tipologías de baldosa** (azulejo, gres o gres porcelánico). En este caso, se ha realizado un tratamiento térmico de las piezas conformadas, pero sin ningún tipo de aplicación adicional. En este caso se han analizado tanto los COVT como el CHOH (formaldehído).

En la *Figura 1* se muestran los resultados correspondientes al gres porcelánico. Se observa la evolución de la emisión con el tratamiento térmico. La emisión va aumentando hasta alcanzar un pico máximo a una temperatura diferente en función del tipo de compuesto medido. El formaldehído presenta su pico en 232 °C con un valor de 38 mg/Nm<sup>3</sup>, mientras que el pico correspondiente al COVT se sitúa en 328 °C con un valor de 6 mg/Nm<sup>3</sup>. Después del pico máximo, la emisión disminuye paulatinamente, hasta prácticamente desaparecer a partir de los 450 °C.

La ausencia de aplicaciones superficiales contrasta con la elevada emisión que presenta el gres porcelánico para el caso del formaldehído. Esta emisión puede estar relacionada con el uso de aditivos que utilizan compuestos de naturaleza orgánica en su composición.

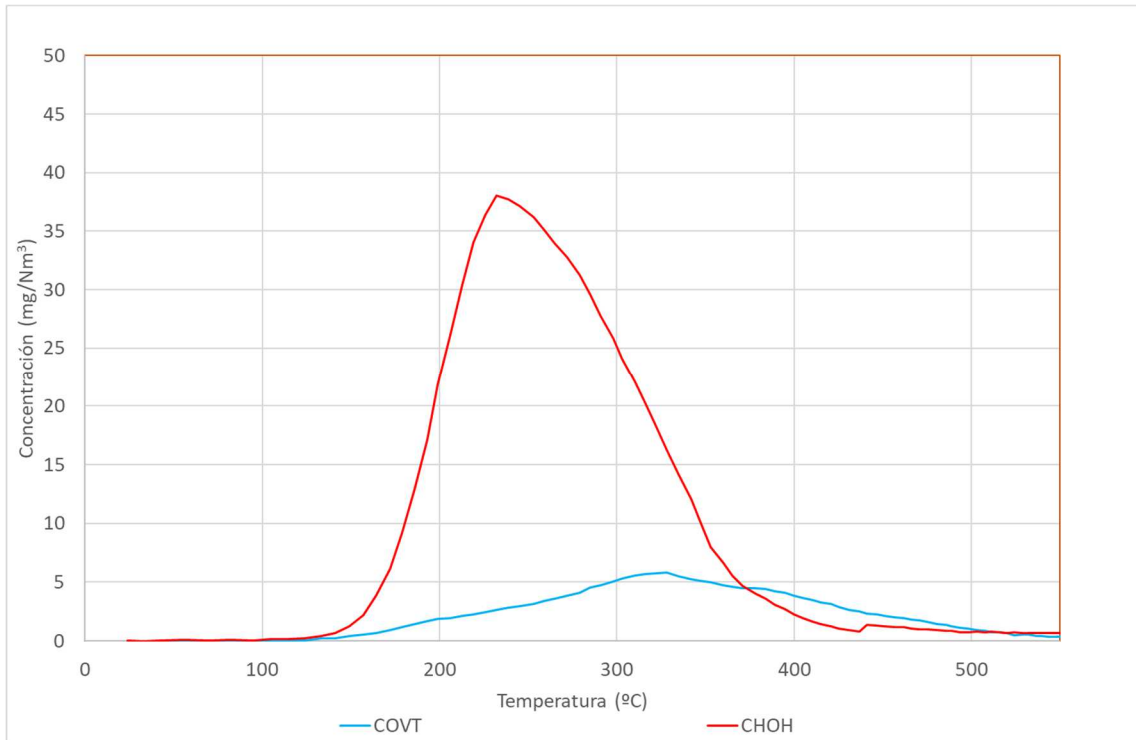


Figura 1. Emisión de COVT y CHOH en mufla eléctrica correspondiente a gres porcelánico.

También se han ensayado otros tipos de composiciones cerámicas y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 2 y Figura 3.

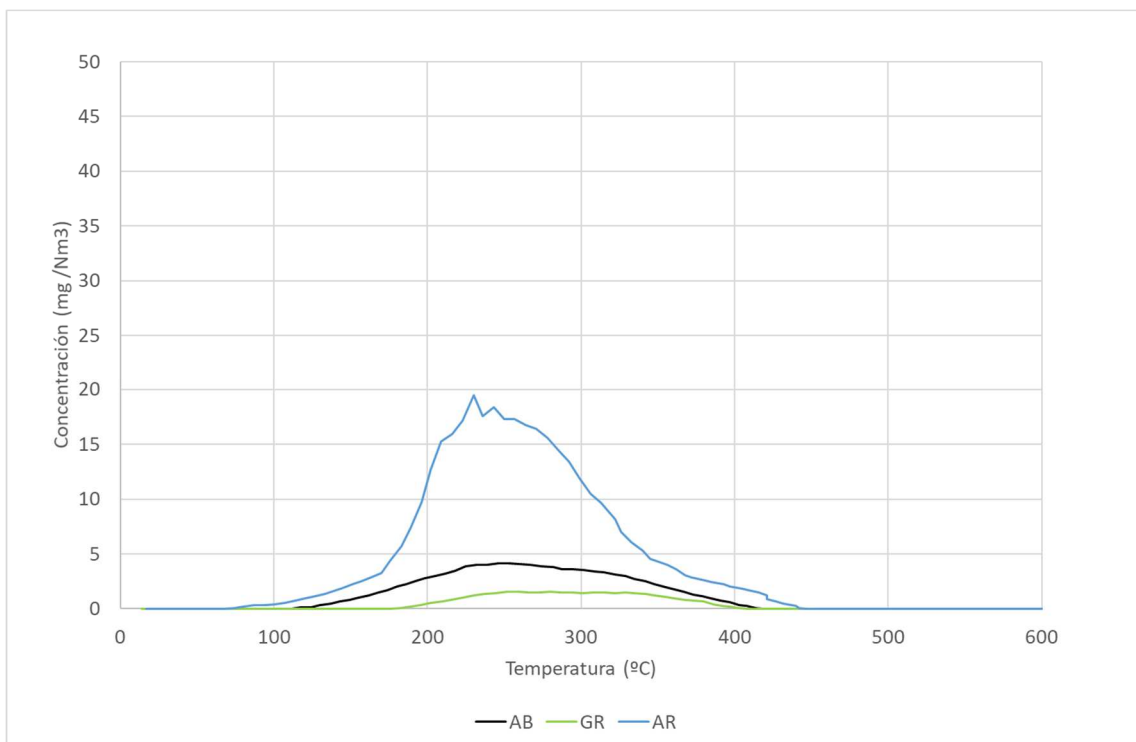
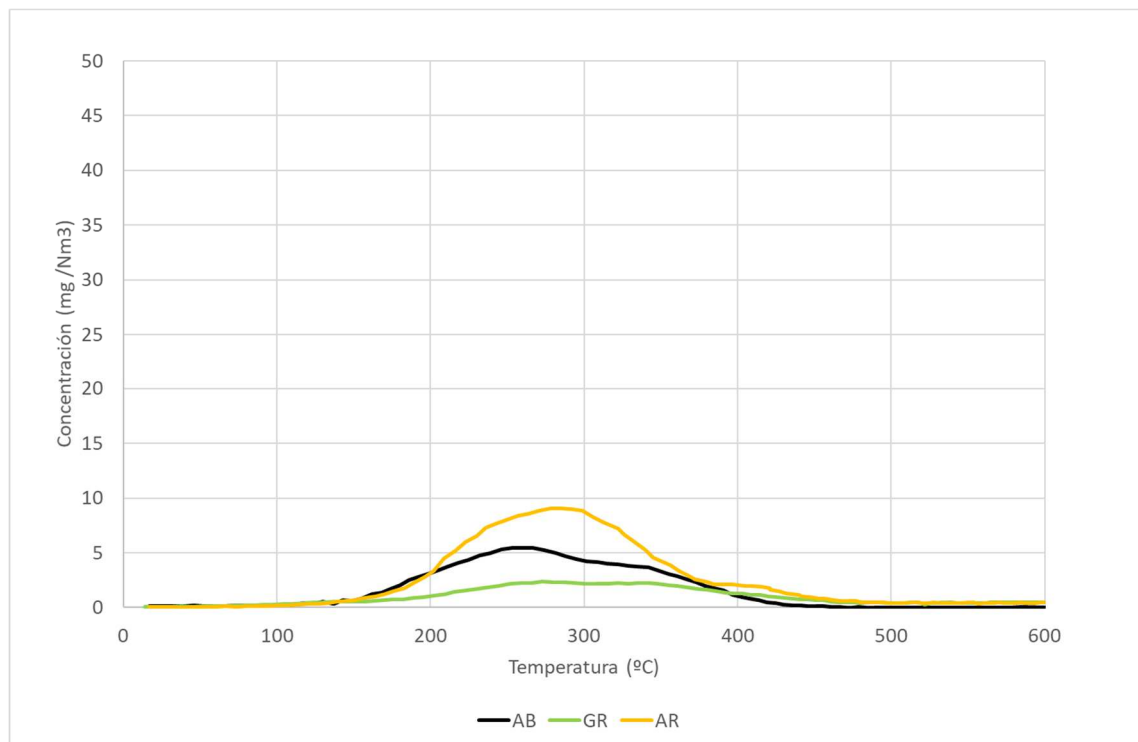


Figura 2. Emisión de COVT en mufla eléctrica correspondiente a azulejo rojo (AR), azulejo blanco (AB) y gres rojo (GR).

En la *Figura 2* se observa que la forma de la emisión es similar a la que presenta el gres porcelánico y presenta valores de emisión del mismo orden. Únicamente el azulejo rojo (AR) presenta valores superiores relacionados, posiblemente, con el uso de aditivos de naturaleza orgánica.



*Figura 3. Emisión de CHOH en mufla eléctrica correspondiente a azulejo rojo (AR), azulejo blanco (AB) y gres rojo (GR).*

De igual forma, en la *Figura 3* para el caso del CHOH, se observa que la forma de la emisión es similar a la que presenta el gres porcelánico, pero con valores de emisión sustancialmente inferiores para esta tipología de baldosas.

Posteriormente, se ha realizado el estudio relativo a la tipología de tinta y a la cantidad aplicada de la misma. Para ello, se han utilizado dos tipos de tintas diferentes, la primera formulada en el ITC con base de parafina (A) y la segunda de origen comercial con base de éster (B). Para cada tinta se han ensayado dos gramajes diferentes. El soporte utilizado en este caso ha sido azulejo de coloración roja.

Los resultados obtenidos muestran que ya existe una emisión de COVs desde el momento de la aplicación de la decoración sobre la pieza cerámica. Dicha emisión aumenta rápidamente con el ciclo térmico hasta alcanzar un pico máximo a una temperatura situada alrededor de 250 °C, lo que indica que son compuestos que se generan en los primeros módulos de un horno industrial. Posteriormente, al igual que en los casos anteriores sin aplicaciones, la emisión disminuye paulatinamente, hasta prácticamente desaparecer a partir de los 450 °C. Este comportamiento es similar independientemente del tipo de tinta aplicada (*Figura 4*).

Para una determinada tipología de tinta, se observa que, al aumentar la cantidad aplicada, aumenta el valor máximo de emisión alcanzado por la misma y su área de emisión. La emisión exhibe un comportamiento directamente proporcional a la cantidad aplicada por superficie.

Cabe destacar que el sistema de medida utilizado en estos ensayos es sensible a la composición orgánica de la aplicación utilizada y permite su clasificación en función del nivel de emisión

alcanzado. Así, la emisión máxima de la tinta A es inferior al alcanzado por la tinta B, para cada uno de los gramajes ensayados.

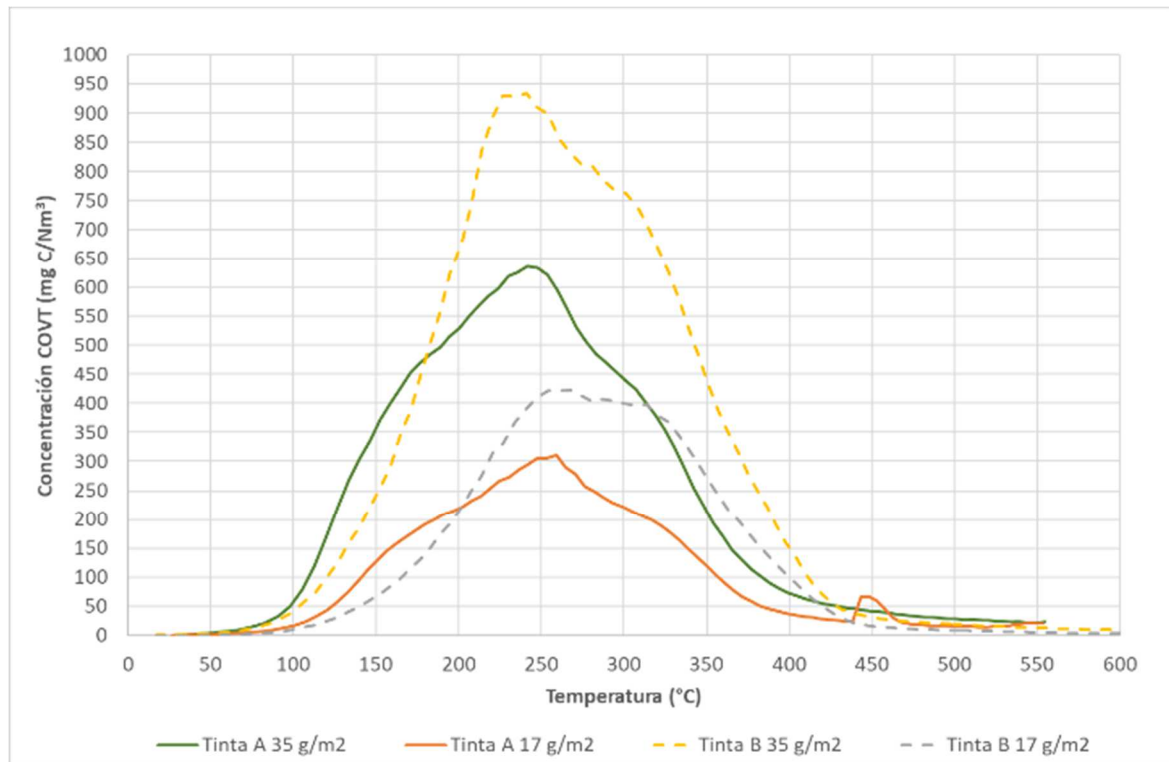


Figura 4. Emisión de COVT en mufla eléctrica en función del gramaje de tinta.

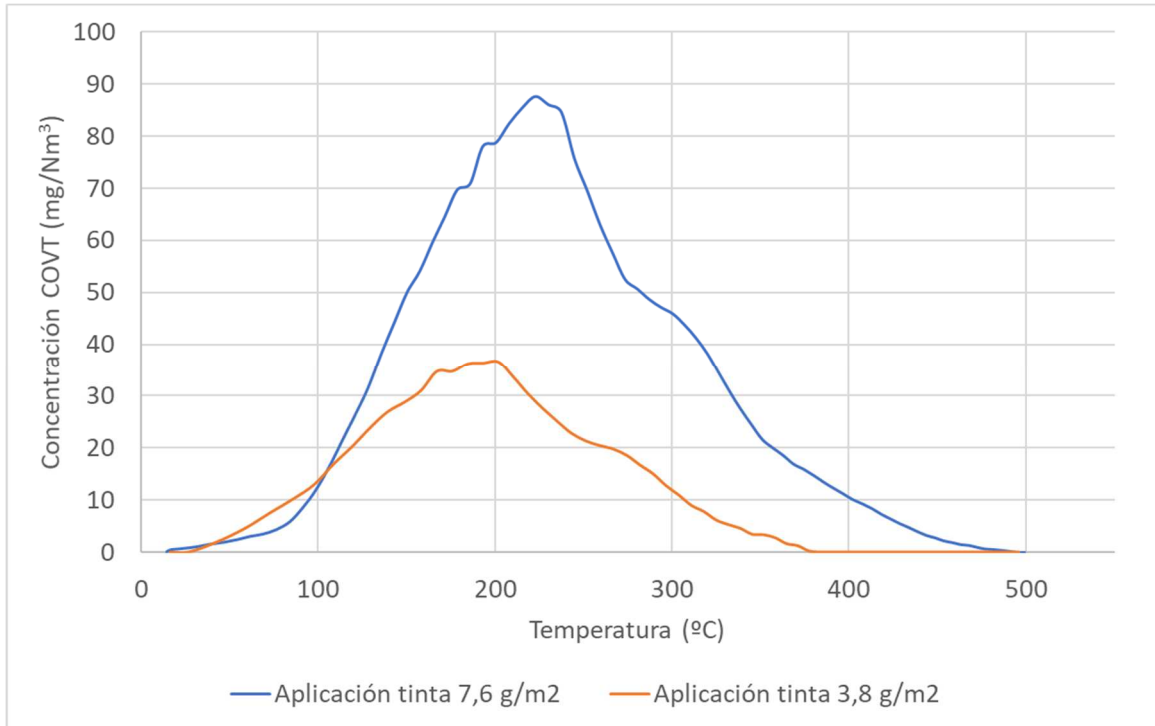
En la Tabla 1 se han recopilado los resultados correspondientes a los ensayos realizados sobre mufla eléctrica para un mejor tratamiento de los mismos.

Tabla 1. Valores de emisión de COVT y CHOH en el tratamiento térmico de baldosas cerámicas en mufla eléctrica

Ensayo	Parámetro (mg/Nm <sup>3</sup> )		Temperatura (°C)	Área
	COVT	CHOH		
GP sin aplicación	6	38	232	209
AR sin aplicación	19	9	230	370
GR sin aplicación	1,6	2	259	35
AB sin aplicación	4,1	5	246	105
Tinta base éster 35 gr/m <sup>2</sup>	934	229	248	25647
Tinta base éster 17 gr/m <sup>2</sup>	423	90	254	11693
Tinta base parafina 35 gr/m <sup>2</sup>	636	-	234	21417
Tinta base parafina 17 gr/m <sup>2</sup>	305	-	261	11388

Las baldosas sin aplicación presentan valores de emisión muy inferiores a las baldosas con tinta. Únicamente en el caso del CHOH existe la posibilidad de que exista un efecto acumulativo entre soportes de gres porcelánico y de tintas que presenten emisión de este compuesto.

Con el fin de complementar el trabajo realizado, se ha llevado a cabo un ensayo en mufla de piezas cerámicas de origen industrial con aplicación de tinta superficial con dos gramajes diferenciados. Las piezas han sido sometidas a una decoración por ink-jet convencional, la de menor gramaje se ha decorado una vez, mientras que la de mayor gramaje se ha decorado dos veces utilizando el mismo sistema. Los resultados se muestran en la *Figura 5*.



*Figura 5. Emisión de COVT en mufla eléctrica en función del gramaje de tinta para piezas industriales.*

Las piezas decoradas en la línea industrial mantienen un aspecto similar a las observadas en los ensayos anteriores, aunque con un valor absoluto de emisión con un orden de magnitud menor, debido, a la escasa cantidad de tinta aplicada. Igualmente se aprecia una ligera desviación en cuanto a la temperatura del pico de emisión. La diferente naturaleza de la tinta utilizada podría explicar dicho fenómeno.



## 5.2. Horno de combustión a escala piloto

La utilización de un horno piloto permite conocer el comportamiento de materias primas de naturaleza orgánica mediante el procesado de un número limitado de piezas. La atmósfera de este horno es similar a la del horno industrial que se caracteriza por la presencia de humedad procedente de la combustión del gas natural. En la *Figura 6* se puede ver el sistema de medida instalado en el horno de rodillos continuo de combustión a escala piloto.



*Figura 6. Horno continuo de combustión a escala piloto*

La monitorización del proceso de cocción permite conocer el comportamiento de las diferentes tintas ensayadas con relación a la emisión de COVs en un tiempo relativamente corto en comparación con el tiempo necesario para realizar los ensayos en la mufla eléctrica. La emisión se caracteriza por tener un comportamiento continuo y constante.

En la *Figura 7* se ha representado el comportamiento de la emisión de tres tipos de compuestos: formaldehído (CHOH) en verde, hexano (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) en azul y los COVT en naranja. El resto de compuestos orgánicos determinados presenta un comportamiento similar al mostrado en dicha figura. En este caso, se observa la dependencia de la emisión con la cantidad de tinta aplicada para cada uno de los tres compuestos presentados, al igual que ocurría al utilizar una mufla eléctrica. De igual modo, es posible diferenciar la tinta utilizada conociendo la emisión de alguno de los compuestos incluidos en la figura dado que la tinta B presenta valores de emisión ligeramente inferiores a los mostrados por la tinta A.

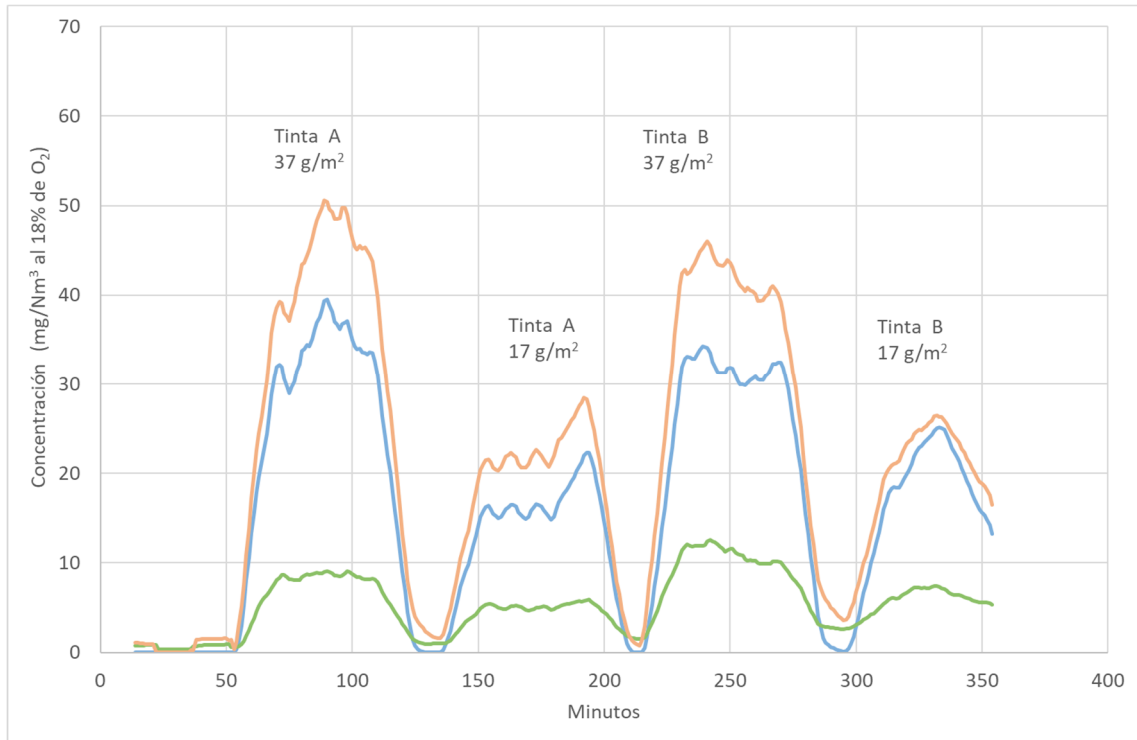


Figura 7. Seguimiento de la emisión de CHOH en el horno continuo de combustión a escala piloto.

En la Tabla 2 se han agrupado los resultados correspondientes a los compuestos de interés. El valor de emisión en concentración confirma la importancia de la cantidad de tinta aplicada, aunque no se aprecian diferencias tan significativas entre las tintas estudiadas como en el caso de la mufla eléctrica. Lo mismo ocurre en el caso de la emisión másica. Sin embargo, al mostrar los resultados como emisión específica se observa que las diferencias entre los compuestos analizados se reducen al mínimo en las condiciones de estudio, independientemente de la cantidad de tinta aplicada.

Tabla 2. Resultados de emisión en horno de combustión piloto.

Tipología de tinta		A (Base parafina)		B (Base éster)	
Cantidad de tinta (g/m <sup>2</sup> )		35	17	35	17
Concentración (mg/Nm <sup>3</sup> al 18% de O <sub>2</sub> )	COVT	40	22	39	20
	CHOH	8	5	10	6
	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	31	17	29	16
Emisión másica (mg /kg Producto)	COVT	487	253	440	207
	CHOH	94	58	116	60
	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	374	190	332	181
Emisión específica (mg /g tinta)	COVT	257	273	234	226
	CHOH	50	63	62	65
	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	197	205	176	197

## 6. Conclusiones

- Se ha adaptado un sistema automático de medida en continuo capaz de realizar el seguimiento de un elevado número de compuestos gaseosos entre los que se incluyen compuestos de naturaleza orgánica.
- Se dispone de un método de ensayo, a escala de laboratorio y escala piloto, que permite conocer de forma cuantitativa la emisión de compuestos orgánicos asociada a la utilización de materias primas de naturaleza orgánica.
- Tras la puesta a punto del procedimiento de medida en mufla eléctrica y en horno de cocción piloto se ha podido conocer los valores de emisión asociados a diferentes parámetros de producción y composición de las baldosas cerámicas ensayadas o producidas, como composición del soporte y los materiales de decoración (esmaltes y tintas).

## 7. Bibliografía

Dondi, M., Blosi, M., Gardini, D., & Zanelli, C. (2012). Ceramic pigments for digital decoration inks: An overview. *CFI Ceramic Forum International*, Vol. 89.

Gomar, S.; Monfort, E.; Escrig, A.; Martínez, J.; & Rueda, F. (2012). Emisión de compuestos orgánicos volátiles en la fabricación de baldosas cerámicas. En: Qualicer: XII Foro Global del Recubrimiento Cerámico.

Ferrari, G., & Zannini, P. (2017). VOCs monitoring of new materials for ceramic tiles decoration: GC-MS analysis of emissions from common vehicles and inkjet inks during firing in laboratory. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 56(5), 226–236.  
<https://doi.org/10.1016/J.BSECV.2017.04.004>

VV.AA. (2018). Especial Industria cerámica. *Ecociencia*. Volumen (2) 32-61. ISSN 2039-0432.