



UNIVERSIDAD DEL AZUAY

Facultad de Ciencia y Tecnología

*Resistencia a las manchas de revestimientos
cerámicos*

**Trabajo de graduación previo a la obtención del título
Tecnólogo en Cerámica**

Autores:

Ramírez Yazbek José Rodolfo

Director:

Ing. Augusto Rodas

Cuenca, Ecuador

2012

DEDICATORIAS

Dedico este trabajo a mis padres, ellos que fueron con su lucha y sacrificio quienes formaron un hogar de ejemplo para toda nuestra familia.

A mis hijos y a mi esposa la fuerza e inspiración de seguir esforzándome por superarme y ser mejor

Gracias por estar a mi lado.

José Ramírez Yazbek

AGRADECIMIENTOS

De manera especial mi agradecimiento al Ing. Alfredo Peña Payró, Ing. Ricardo Peña Payró, Señoras. Teresa y Mónica Peña Payró, al Dr. Piercosimo Tripaldi mi maestro y guía, al Ing. Augusto Rodas, Director de esta monografía, Tnlg. Cristian Picón, Ing. Cristian Rojas que gracias a su apoyo y ayuda incondicional e logrado culminar con esta investigación.

De igual manera, mi agradecimiento a todos nuestros maestros de la UDA por haber compartido sus conocimientos, a nuestros compañeros de aula que, de una u otra manera contribuyeron y sirvieron de inspiración a lo largo de esta Tecnología:

José Ramírez Yazbek

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Dedicatoria	ii
Agradecimiento.....	iii
Índice de Contenidos	iv
Índice de Ilustraciones y Cuadros	vi
Resumen	vii
Abstract	viii
INTRODUCCIÓN.....	1

CAPITULO 1: RESISTENCIA A LAS MANCHAS

1.1	Concepto.....	2
1.2	Manchas y Limpieza.....	2
1.3	Factores que afectan la resistencia a las manchas	6
1.4	Aumento de la resistencia a las manchas.....	9
1.5	Normativa para determinar la resistencia a las manchas.....	12
1.6	La resistencia a las manchas en UNE EN ISO 10545-14.....	12
1.7	Resistencia a las manchas adecuada al destino de la baldosa.....	18

CAPITULO 2: DESARROLLO DEL EXPERIMENTO

2.1	Materiales.....	20
2.2	Procedimiento desarrollado para el conformado de las probetas (placas).....	20
2.3	Resultados obtenidos.....	24

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	27
BIBLIOGRAFÍA.....	29

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES Y CUADROS

Tabla 1.1: Clasificación de Materiales Cerámicos.....	4
Tabla 2.1: Numero de experimentos para un diseño factorial Completo 2K.....	9
Tabla 2.2: Matriz del modelo experimental completo 2 ³	10
Tabla 2.3: Categorías de los valores de utilidad “U”.....	12
Tabla 2.4: Fórmula de producción.....	18
Tabla 2.5: Valores máximos y mínimos experimentales.....	18
Tabla 2.6: Matriz de los experimentos.....	19
Tabla 2.7: Plan de experimentación.....	19
Tabla 2.8: Cálculo <i>Half Normal Plot</i> de los coeficientes.....	20
Tabla 2.9: Análisis Función - <i>Desirability</i> (mediante programa <i>DART</i>).....	22
Tabla 2.10: Cálculo de los nuevos valores para la optimización.....	22
Tabla 2.11: Resultados de los experimentos.....	23
Tabla 2.12: Análisis de la optimización mediante <i>Desirability</i>	23
Tabla 2.13: Costos por tonelada de las materias primas.....	24
Tabla 2.14: Costo de cada fórmula (dólares por tonelada).....	24
Tabla 2.15: Producción al mes Pasta Gres de Biquema	25
Tabla 2.16: Proyección al mes y anual del ahorro	25

Resistencia a las manchas de revestimientos cerámicos

RESUMEN

Debido a las exigencias de calidad de los revestimientos cerámicos, es importante que siempre se cumplan las normas técnicas, en el caso de Cerámicas Graitman, la Norma EN14411:2007 de acuerdo a sus respectivos anexos.

En el presente trabajo, se ha enfocado en una de las características a controlar, que es la Determinación de la Resistencia a las Manchas UNE EN ISO 10545-14 de los productos pulidos, que si bien no es exigida, sin embargo el que decide es el cliente, por lo que debemos cumplir con los requisitos de este.

Ramírez Yazbek José Rodolfo



Handwritten signature of José Rodolfo Ramírez Yazbek, written in blue ink over a dotted horizontal line.

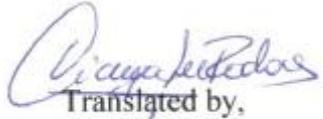
PALABRAS CLAVES: calidad-normas técnicas-cliente-requisitos

ABSTRACT

Resistance to ceramic coating stains

As a result of the requisites for ceramic coatings, it is important to always fulfill the technical regulations, which in the case of *Graiman Ceramics* is Regulation EN14411: 2007 according to its corresponding annexes.

The present project is focused on one of the features that need to be controlled, which is the Determination of the Resistance to Stains UNE EN ISO 10545-14 of the polished products. Even though this is not a requirement, it is the customer who makes the decision, which is why we must meet these requisites.



Translated by,
Diana Lee Rodas

Ramírez Yazbek José Rodolfo
Trabajo de Graduación
Ing. Augusto Rodas
Septiembre 2012

Resistencia a las manchas de revestimientos cerámicos

INTRODUCCIÓN

La industria de la cerámica presenta la creciente necesidad de optimizar los procesos de producción, para mejorar los niveles de competitividad y la calidad de sus productos.

Para optimizar procesos de fabricación, condiciones de reacción y métodos de análisis entre otros, es necesario conocer qué variables influyen significativamente en el sistema y cómo afectan. A menudo esta información no está disponible y se genera experimentando. Primero se recogen en una lista todas las variables que podrían influir en la respuesta. A continuación, se realizan una serie de experimentos en los cuales se fijan las variables que nos interesa modificar, se anota el valor de las que no se pueden controlar, y se varían las restantes. Finalmente, se obtiene la información comparando la variación de la respuesta entre experimentos.

Los pasos mencionados anteriormente, sin embargo; constituyen un arduo trabajo en el que los beneficios constituyen de alto impacto tecnológico y económico, por ello se recalca la importancia de la experimentación previo a la producción. En toda empresa, en especial la de cerámica, deben siempre tener la experimentación como el primer paso fundamental previo a la puesta en producción, ya que con ello evitaremos desperdicios en tiempo, maquinaria, materia prima, etc.

En este trabajo, damos una explicación de una experimentación con el fin de mejorar las características del producto de porcelanato en cuanto a la resistencia a las manchas (dado en UNE EN ISO 10545-14 y también en NTE INEN 2 198), empezando por la explicación teórica de su importancia, factores que pueden causar el manchado y soluciones, y de ahí desarrollar la experimentación y sus resultados.

CAPITULO 1

RESISTENCIA A LAS MANCHAS

1.1 Concepto.

La *manchabilidad* de una superficie puede interpretarse como la dificultad de eliminar cualquier sustancia o producto en contacto con la superficie sin llegar a reaccionar con ella (en cuyo caso tendríamos ataque químico). Así, la mayor resistencia a las manchas la asociaremos con la mayor facilidad de limpieza (habitualmente, con sólo emplear agua), y la menor resistencia con la imposibilidad de eliminarlas (ni tan siquiera con disolventes que, por otra parte, suponen un ataque químico).

La resistencia a las manchas es muy variable en las baldosas cerámicas en función del tipo de superficie.

Además, el desgaste superficial por agresión mecánica (rayado y abrasión) no solamente saca el poro interno sino que genera microrrugosidad, al igual que el ataque químico, que también incrementa la manchabilidad.

La resistencia a las manchas de las baldosas de cerámica es uno de los requisitos más difíciles de lograr debido a la complejidad de las interacciones físicas y químicas que se producen entre los agentes de las manchas y la superficie, tanto durante el proceso de manchado en sí, como durante la limpieza. Además existe una gama muy amplia de sustancias que pueden manchar la superficie a través de diferentes mecanismos. Algunas de las características de la superficie también se pueden cambiar durante el uso debido a la abrasión, ataque químico, etc.

1.2 Manchas y limpieza

El proceso de la manchabilidad de las baldosas depende de los aspectos químicos y físicos de acabado de la superficie y el agente manchante.

Los aspectos químicos se refieren principalmente a la capacidad de la sustancia de manchas para mojar la superficie del recubrimiento y su afinidad química con el esmalte o cuerpo.

La humectación se puede medir en función del ángulo de contacto, que se relaciona con la tensión superficial: Cuanto menor sea este contacto, mayor es la capacidad de humectación.

Las soluciones acuosas en general, tienen valores entre 30 a 50 °, las sustancias oleosas tienen valores más altos, generalmente entre 50-60 °.

Los aspectos físicos están relacionados con la estructura de la superficie del recubrimiento, en particular la presencia de pequeñas irregularidades que permiten la adherencia de suciedad.

En general, estas irregularidades están formadas por ondas y los poros pequeños, que son derivados de las fases de prensado y sinterización, así como arañazos, grietas e incisiones hechas por el lijado o por el uso del producto (por ejemplo, la abrasión por el tráfico o la limpieza).

Estos elementos microestructurales influyen sobre la rugosidad de esta manera: la superficie más áspera, se ensucia más fácilmente, y por lo tanto es más difícil de limpiar.

Los valores de rugosidad de la cerámica varían considerablemente de 0,1 mm para superficies lisas, e incluso más de 2,0 mm en las superficies de textura (expresada como rugosidad media).

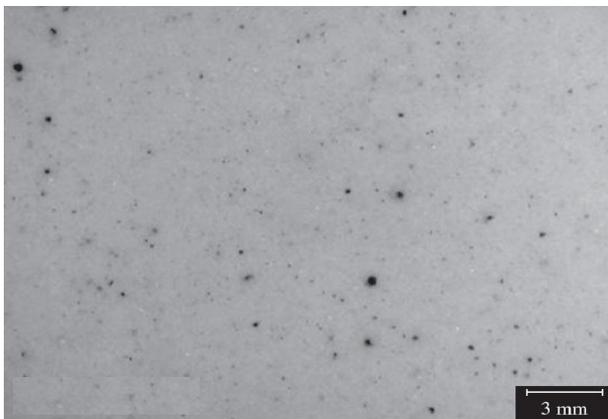
La limpieza de los recubrimientos depende de aspectos físicos y químicos. Por ejemplo, los detergentes contienen surfactantes, que alteran la capacidad de humectación de la superficie y facilitan la eliminación de la suciedad, mientras que los ácidos y las bases son capaces de disolver en algunos casos la suciedad.

Para limpiar la superficie de la cerámica se utilizan también materiales particulados abrasivos, los cuales, sin embargo, modifican la superficie de ésta.

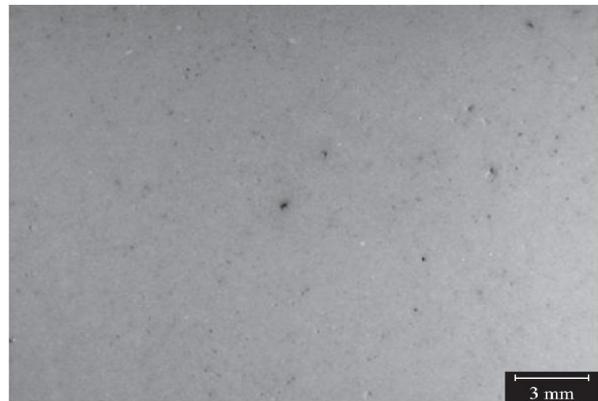
Para medir la manchabilidad, las pruebas requeridas por las normas simulan diferentes acciones físicas y químicas de las manchas y limpieza, que abarcan los distintos tipos de manchas a los que el producto puede estar expuesto.

Por ejemplo, ISO 10545-14 propone pruebas con tres diferentes sustancias de tinción:

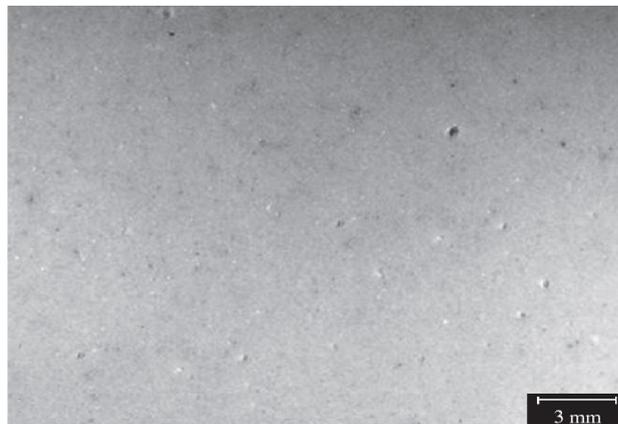
- Cr_2O_3 pigmento verde (Fe_2O_3 recubrimientos o verdes) de aceite ligero;
- aceite de oliva como un agente formador de película, y
- solución de yodo en alcohol como agente oxidante.



Etapa 1: Agua caliente



Etapa 2: Detergente neutro



Etapa 3: Detergente básico y abrasivo con cepillo

Figura 1. Efecto de la limpieza estandarizada por la norma ISO 10545-14

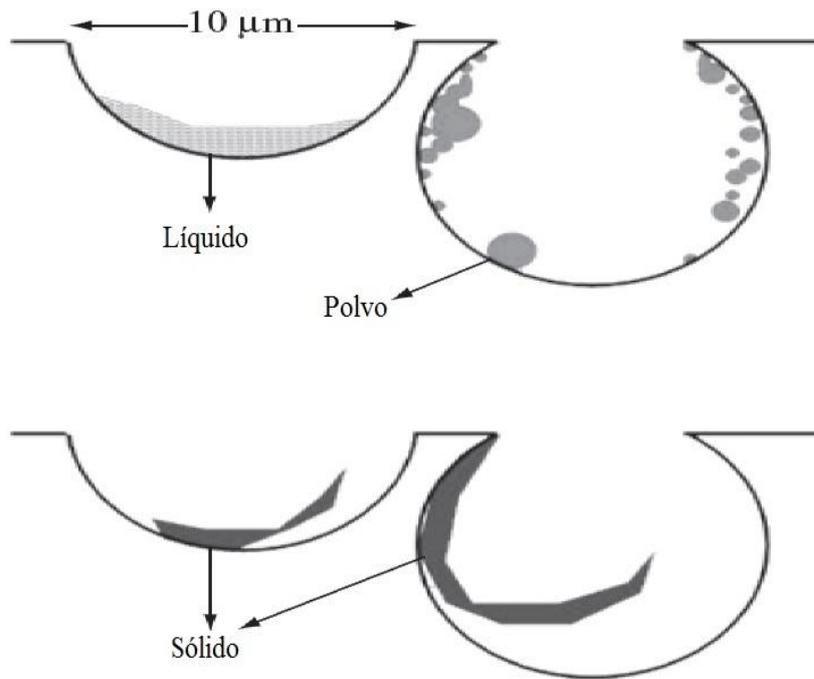


Figura 2. Mecanismo de interacción entre los poros del recubrimiento y la suciedad de la superficie.

Las manchas se limpian a través de una secuencia de cuatro operaciones, haciendo énfasis en las acciones físicas y químicas para eliminar la suciedad de los poros y otras irregularidades de la superficie (Cuadro 3). Esto proporciona cinco clases de resistencia a las manchas, que se define en el Cuadro 3. Otras normas proponen usar otros agentes manchantes, así las ASTM C-1378, por ejemplo, indica agentes de coloración, como las soluciones acuosas de permanganato de potasio y de azul de metileno, y varios tipos de pinturas (lavable, insoluble en agua, etc.) y de tóner.

En muchos casos, estas sustancias no se utilizan habitualmente en el entorno doméstico y tienen un poder de manchado muy fuerte (como el azul de metileno) o demasiado débil (como el verde de cromo), evitando que una evaluación eficaz del comportamiento de los casos reales de exposición a las manchas.

Por estas razones, se acostumbra a realizar pruebas adicionales con otros agentes de manchado como el café, vino tinto, rotulador, cera, lustra zapatos, mostaza, etc., que simulan las situaciones que aparecen en el día a día.

1.3 Factores que afectan la resistencia a las manchas

Los principales factores que afectan la susceptibilidad a las manchas y facilidad de limpiar baldosas de cerámica son los siguientes:

- Tipo de sustancias manchantes;
- Aspecto de la superficie;
- Tratamiento de superficies, y
- Microestructura de la superficie.

Los agentes de manchado muestra diferentes mecanismos de interacción con la superficie o la penetración dentro de las irregularidades, lo que determina el grado de dificultad de la limpieza (Figura 2). El color del producto puede aumentar la facilidad de visualización de la mancha. Un líquido con poder humectante, como una solución acuosa de azul de metileno, fácilmente penetrar en la depresiones de la superficie en algunas cerámicas, llegando a ser muy visible y es imposible de quitar con productos de limpieza convencionales. Y un líquido humectante débil, como el aceite de oliva, se puede limpiar fácilmente con la ayuda de los agentes tensoactivos, a pesar de que puede formar películas y manchas difíciles en algunos casos.

Productos tales como el agente verde de cromo de la norma ISO 10545 o cera de zapatos, penetran con mayor dificultad, pero se adhieren firmemente a la superficie y pueden ser muy difíciles de limpiar. Esto se debe a las sustancias de este tipo no sólo llenan el fondo de los poros en forma de líquidos, sino que tienden a unirse en las paredes de los poros (por mecanismos electrostáticos o de otro tipo), a veces en posiciones que son difíciles de alcanzar durante la limpieza. Con menos frecuencia, las partículas sólidas se pueden incluir en la microporosidad de la superficie.

Este tipo de suciedad se elimina fácilmente por lo general, a excepción de los materiales que son químicamente inertes a los ácidos y bases utilizados para la limpieza (por ejemplo, suelas de zapatos, neumáticos de caucho, acero y aluminio) que pueden introducirse en los poros con un simple arrastrar y soltar o frotar los objetos en el suelo, haciendo imposible su extracción. Un caso especial son las sustancias que pueden atacar químicamente la superficie del recubrimiento o su cubierta protectora. Un ejemplo de esto es la tintura de yodo que tiene una fuerte

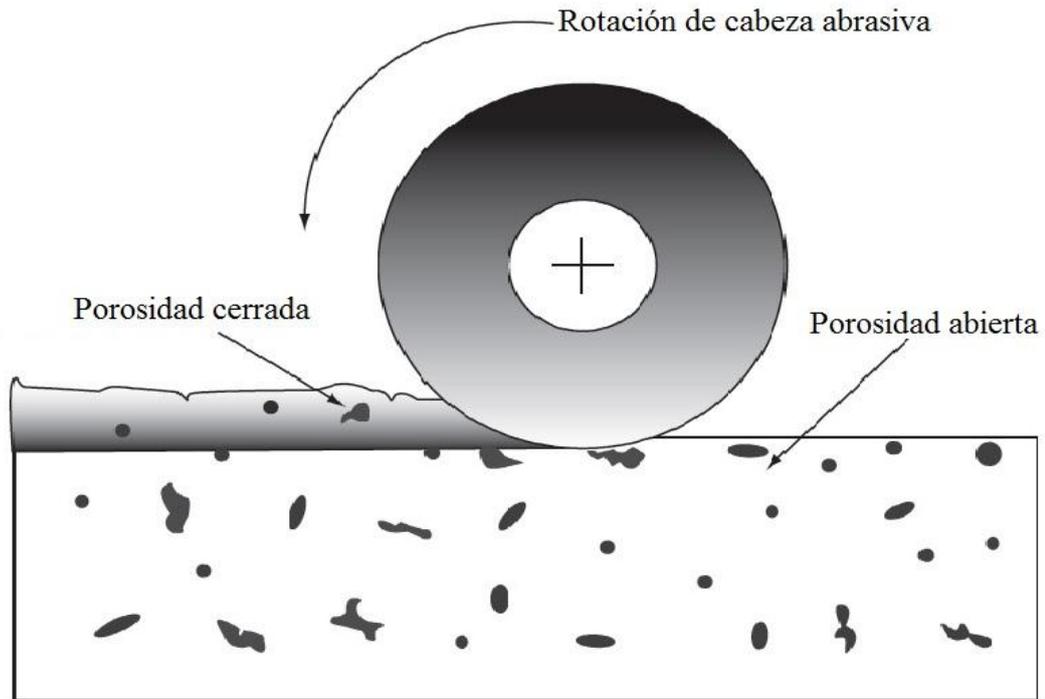


Figura 3. Principio del pulido del porcelanato

acción oxidante capaz de alterar ciertos pigmentos, resinas o elementos decorativos.

El aspecto del recubrimiento influye en su resistencia a las manchas, sobre todo porque hace que el defecto más o menos perceptible para el observador. Esto se relaciona con el tipo de color (manchas generalmente de color más que los colores oscuros), la uniformidad de color y diseño (cuanto mayor es la falta de uniformidad, más difícil es entender de la mancha), y el nivel de brillo (manchas suelen ser menos visibles en superficies mates). Los superficiales cambian la resistencia de la superficie a las manchas, sin querer (como en el caso de pulido) o de forma intencionada (como la aplicación de capas protectoras).

Durante el pulido, la capa de la superficie exterior de la porcelana (que es más denso y sinterizado) se elimina por la abrasión hasta una profundidad de 0,5 a 1,5 mm, lo que cambia por completo las características microestructurales de la superficie (Figura 3). La presencia de microporosidad en el revestimiento se expone y se hace accesible a los agentes de manchado.

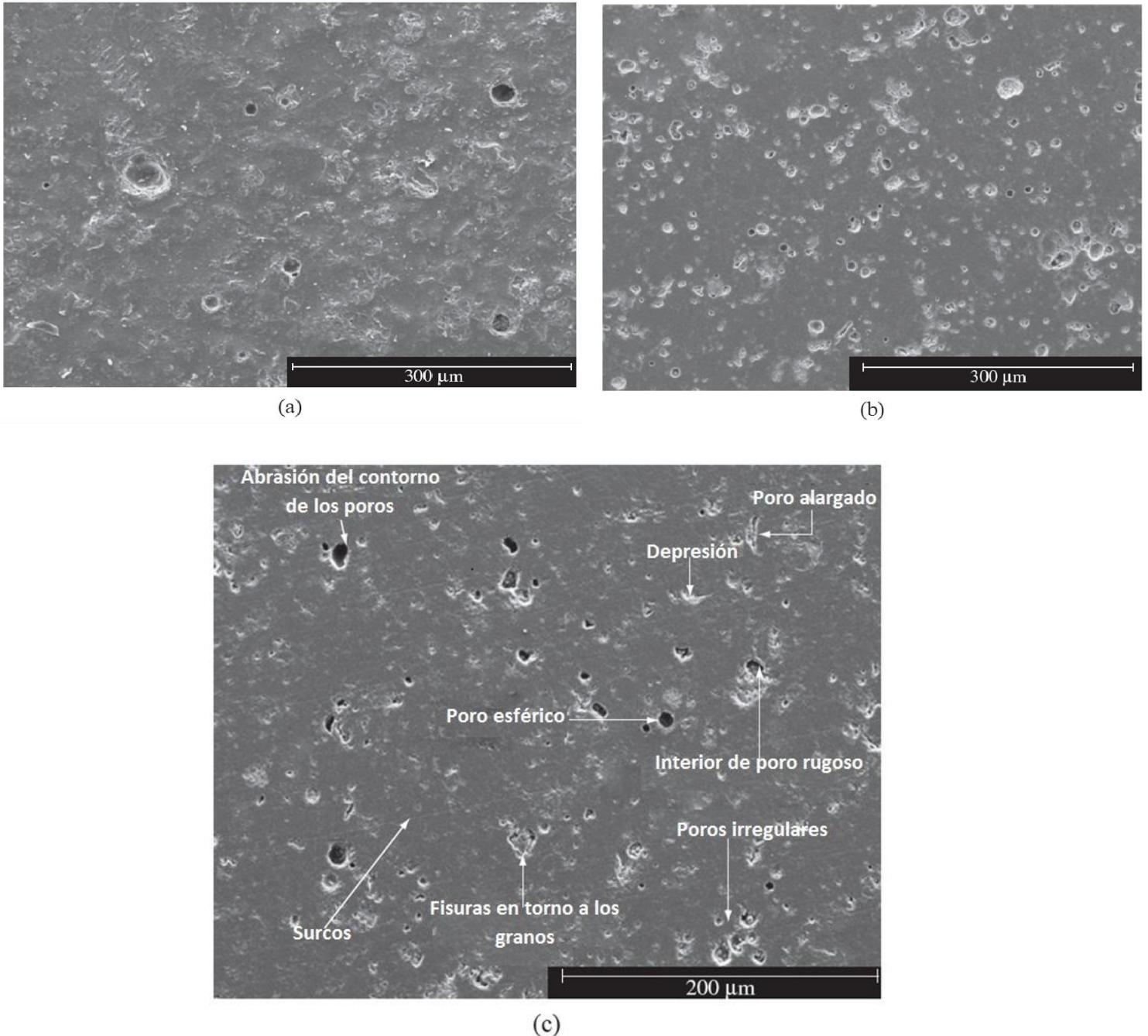


Figura 4. Imagen de alta resolución mostrando los detalles de la superficie del revestimiento: a) antes del pulido, b) después del pulido y c) los elementos microestructurales presentes en el porcelanato.

Mientras que el pulido reduce drásticamente la rugosidad de la superficie a menudo introduce nuevos elementos capaces de modificar su microestructura, tales como arañazos, surcos y depresiones (Figura 4), que junto con los poros se convierten en lugares donde el polvo puede penetrar, lo que reduce resistencia a las manchas.

Por menos vigorosos que sean los tratamientos, se sabe que causan cambios en la microestructura de la superficie. Sin embargo, los elementos microestructurales afectan a la susceptibilidad a las manchas y a la facilidad de limpiar recubrimientos de diferentes maneras. Los parámetros más importantes son el número, forma y tamaño de los poros en la superficie. Tales parámetros pueden ser medidos con base en el total de la porosidad y rugosidad promedio (cantidad), la rugosidad y el diámetro máximo de poro (tamaño), la redondez y la relación de aspecto (forma). Los estudios realizados con porcelana pulida han demostrado que la resistencia a las manchas es mayor cuando:

- La superficie es lisa;
- La porosidad total es menor;
- la cantidad de macroporos (diámetro superior a 10 mm) es menor;
- El tamaño medio de los poros es mayor, y
- La forma esférica de los poros es mayor.

Para obtener recubrimientos de pulido con una mayor resistencia a las manchas, lo ideal es tener un pequeño número de poros (y en consecuencia un bajo grado de rugosidad), si son esféricos que sean relativamente grandes, haciéndolos más fácil de limpiar.

Otro factor que debe tenerse en cuenta es la durabilidad de la cerámica, o la forma en que las propiedades de la superficie varían con el tiempo. Las características de la superficie pueden ser modificadas durante el uso del producto por abrasión mecánica (desgaste por el tráfico, la limpieza con abrasivos) o ataque químico (uso de bases o ácidos fuertes, agentes oxidantes o reductores). Estos cambios pueden afectar significativamente la resistencia a las manchas.

1.4 Aumento de la resistencia a las manchas

La resistencia a las manchas de baldosas cerámicas, gres porcelánico pulido en especial, se puede mejorar a través de dos estrategias diferentes:

- Aplicación de una resina protectora en la superficie después del pulido, y
- El control meticuloso del proceso, desde la formulación de una masa adecuada y ciclo de cocción, para pulir.

El objetivo de los tratamientos de protección realizadas después del pulido, es modificar la superficie de manera física y química de la capa externa, que influye en la resistencia a las manchas. Algunas de las películas de protección, como la silicona y las resinas de fluorocarbono alteran la humectabilidad de la superficie de la cerámica (ángulo de contacto, la polaridad y la dispersión de los componentes de la tensión superficial), otros tratan de cerrar la microporosidad, lo que impide la entrada de suciedad (por ejemplo, los rayos UV endurecido o resinas termoestables), sin afectar a las propiedades químicas. El tratamiento de "efecto químico" no altera de forma apreciable la superficie de la microestructura, mientras que el "efecto físico" al menos en parte llena los poros más grandes.

La eficacia real de estas películas protectoras varía con la composición y espesor aplicado. En algunos casos existe un rápido deterioro de las condiciones de uso. Varios tratamientos innovadores que se están lanzando en el mercado están diseñados sobre la base de las propiedades fotocatalíticas y super-hidrofílico del dióxido de titanio, cuando están presentes en forma de anatasa con dimensiones nanométricas. Modificaciones en la formulación de la masa y el ciclo de cocción están destinadas a mejorar el control de la resistencia a las manchas de los parámetros microestructurales (número, forma y tamaño de los poros) de la superficie pulida. Estos parámetros varían de forma que se puede predecir de acuerdo con el ciclo de cocción (temperatura-tiempo) y la composición de la masa.

Por lo tanto, es importante determinar la temperatura de sinterización ideal para la prevención de revertir la retracción (de expansión), seguida de una reducción de la densificación (o "más de la quema"), resultando en un aumento de la porosidad total, que a su vez es uno los parámetros más importantes que deben ser controlados para evitar la resistencia a las manchas.

Un efecto similar puede ser activado en función del tiempo del nivel de temperatura máxima. Si es excesivo, lo que resulta en un cambio evidente en el nivel microestructural, lo que genera consecuencias extremadamente negativas para la resistencia a las manchas de la porcelana.

Esta tendencia al alza del tamaño de los poros - que se manifiesta por la expansión y el ablandamiento de la capa externa - se acompaña de una alta tasa de sinterización. La porosidad depende de dos mecanismos opuestos: la reducción de la porosidad abierta al aumentar la temperatura, y el aumento de porosidad

cerrada, por encima de la temperatura crítica. La forma y el tamaño de los poros también varían con la temperatura

Cuanto mayor sea la temperatura, los poros más grandes y más esféricos. Es obvio que uno debe tomar una decisión respecto a la temperatura máxima, que por lo general no es sencillo, porque para conseguir una mayor resistencia a las manchas, la porosidad total debe ser baja y, en particular, deben ser muy pocos poros >10 mm. Para ello debe utilizar una temperatura máxima relativamente baja, lo que puede comprometer la realización de pequeños y medianos poros esféricos de gran tamaño (alcanza a altas temperaturas).

Estas tendencias están asociadas con el mecanismo de densificación de la porcelana, que implica el flujo de una fase amorfa viscosa (líquido que se obtiene a altas temperaturas) que reduce la porosidad de la pasta cerámica. La eficiencia y la rapidez con la que la fase viscosa llena los poros depende de su cantidad, y lo más importante, las propiedades físicas (viscosidad y tensión superficial), que a su vez varían con la composición química de la fase. Así, las composiciones diferentes dan lugar a diferencias cinéticas de densificación, dando lugar a diferentes microestructuras y comportamientos diferentes en comparación a las manchas.

En general, los productos obtenidos con una mayor tasa de sinterización son los que contienen, en orden decreciente de eficacia:

- Calcio y magnesio, como promotores de la sinterización (talco, carbonatos, cloruros, etc.);
- Carbonato de calcio, y el vítreo borosilicato;
- feldespatos de sodio;
- litio feldespato, y
- generalmente se caracterizan por una baja proporción SiO₂/fundente presente (donde los flujos corresponden a los componentes de metales alcalinos, alcalino-térreos y los óxidos de B, Fe, Zn y Pb).

Estas formulaciones tienden a resultar en una menor resistencia a las manchas en revestimientos pulidos.

Los productos con menor tasa de sinterización y una baja tendencia a la "sobre-quema", contienen:

- feldespatos potásicos;
- fritas de vidrio de cerámica (por ejemplo, CaO-SiO₂-ZrO₂ y SiO₂-Al₂O₃ BaO) y
- tener un alto porcentaje de SiO₂/fundente. Recubrimientos obtenidos con estas formulaciones suelen tener una mayor resistencia a las manchas.

1.5 NORMATIVA PARA DETERMINAR LA RESISTENCIA A LAS MANCHAS

La norma EN 14411 contiene un método de ensayo para la evaluación de la resistencia a las manchas que se puede aplicar sobre baldosas esmaltadas y no esmaltadas. Para todos los grupos de producto sólo se exige resistencia a las manchas de **clase 3** [mancha eliminada con producto comercial fuerte –pH entre 9 y 10, y que contiene material abrasivo- y mediante limpieza con paño] para las baldosas esmaltadas GL, dejando libertad al fabricante para declarar el resultado del ensayo en baldosas no esmaltadas UGL.

1.6 La resistencia a las manchas en UNE EN ISO 10545-14

La norma ISO 10545-14 describe el método de ensayo para evaluar la resistencia a las manchas de cualquier tipo de baldosa cerámica (GL o UGL), manteniendo la cara vista en contacto con diversas soluciones de ensayo (sustancias “manchantes”) durante un tiempo suficiente, sometiendo a continuación las superficies a métodos de limpieza definidos y, finalmente, examinándolas para detectar cambios irreversibles de aspecto.

El tema de la manchabilidad de los recubrimientos cerámicos ha sido desde siempre polémico en baldosas no vidriadas. Para las vidriadas que presentan una superficie lisa y brillante se ha supuesto siempre una facilidad de limpieza, ya que las manchas no tienen donde anidar.

El problema surge en las baldosas no esmaltadas (UGL), para las que se da una diversidad de situaciones, dependiendo fundamentalmente de la capacidad de absorción de agua, de la comunicación entre sus poros y de la microrrugosidad superficial. Esta problemática ha dado lugar a la investigación y posterior comercialización de productos protectores para superficies porosas o manchables en general y también a una gama de productos para migrar las sustancias manchantes de la superficie de la baldosa.

Respecto a la manchabilidad de las baldosas cerámicas no esmaltadas hay que distinguir, a grandes rasgos, tres grupos de productos:

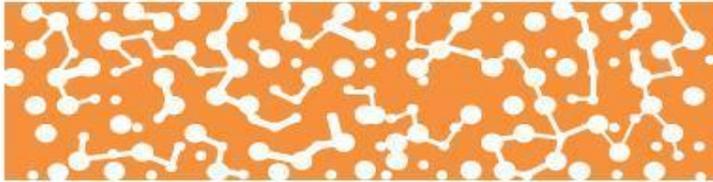
- Las baldosas muy porosas (grupos AIII, CIII, etc.), en las que, además de poros abundantes y de gran tamaño, tenemos capilares de comunicación entre ellos. El agente manchante no solamente ocupa los poros en comunicación directa con el exterior, sino que penetra a través de los capilares hasta una profundidad variable en función del tiempo de presencia del agente manchante y de su fluidez.
- Las baldosas poco porosas (grupos BI_b, AI_b, etc.), donde no existen capilares que comuniquen con los poros del interior y, en consecuencia, el agente manchante solamente puede ocupar los poros extremos.
- Las baldosas no esmaltadas del grupo BI_a o AI_a que presentan una manchabilidad similar a los grupos anteriores, especialmente cuando están pulidas bajo proceso mecánico, ya que aflora la porosidad interna de la baldosa, siempre mayor a la porosidad superficial. En estos casos, también por el reducido tamaño del poro, deberemos usar un disolvente para intentar migrar el agente manchante. Recordemos aquí que el grafito (carbón micronizado o negro de humo) no se disuelve con ningún producto químico y ésta fue la problemática de los materiales de rejuntado negros que incorporaban esta sustancia y que deterioraban irreversiblemente la superficie del gres porcelánico pulido.

El método de ensayo contemplado en la norma ISO 10545-14 prevé diferentes tipos de agentes manchantes (Cuadro 1.) y diferentes agentes limpiadores, incorporando cuatro procedimientos de limpieza, entre los que se encuentra la utilización de un disolvente como última opción (Cuadro 2). Este método de ensayo se aproxima mucho más a la realidad, en cuanto a la facilidad o dificultad de limpieza de un recubrimiento cerámico.

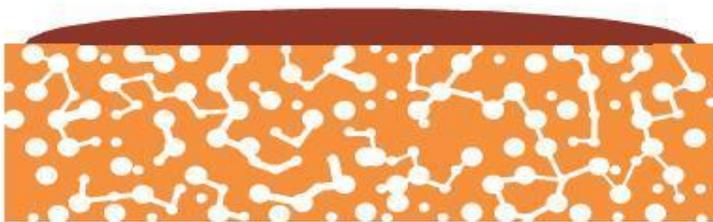
Es más, considerando conjuntamente la Clase V de resistencia a la abrasión superficial para baldosas esmaltadas (según ISO 10545-7) con este método de ensayo, se abre la posibilidad de considerar la resistencia a las manchas tras el desgaste superficial de la baldosa, asunto especialmente interesante para baldosas no esmaltadas, donde la pérdida de masa superficial haga aflorar los poros internos.

Ofrecemos a continuación un esquema del proceso de formación de mancha sobre diferentes tipos de baldosas no vidriadas:

AIII, CIII, ...
Productos Muy Porosos



Poros grandes y pequeños comunicados por capilares en toda la masa

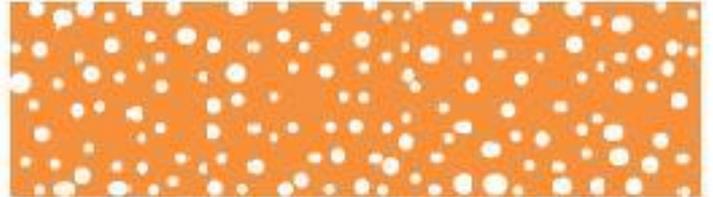


Mancha inicial
↓ 24 horas



Mancha imposible de eliminar

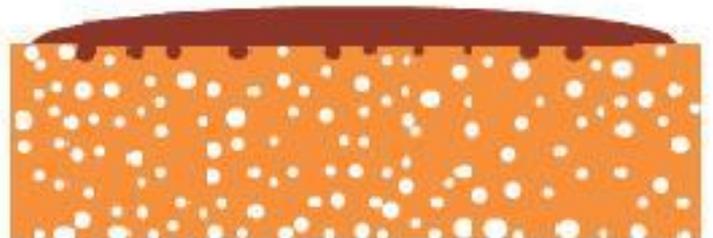
BI_b, AI_b, ...
Productos Poco Porosos



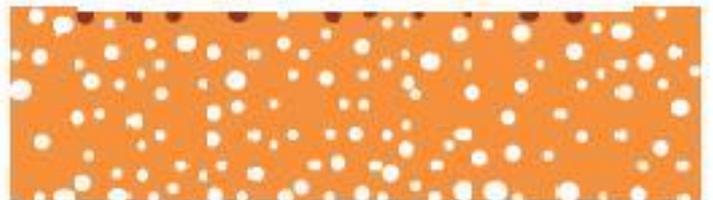
Poros pequeños, cerrados y aislados:



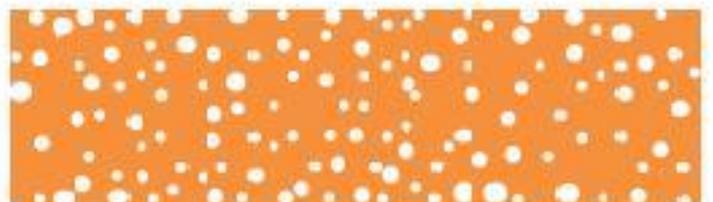
Mancha inicial
↓ 24 horas



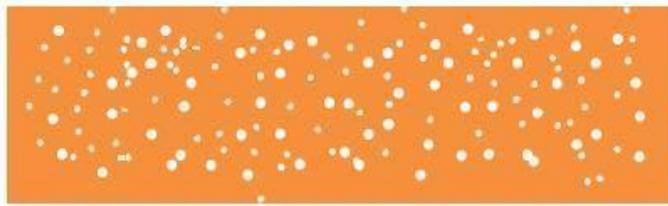
↓ *Limpieza con agua y jabón*



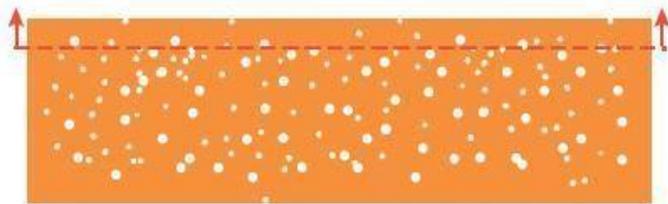
↓ *Limpieza con disolvente*



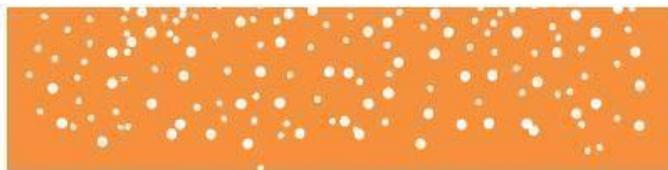
BI_a UGL, AI_a UGL



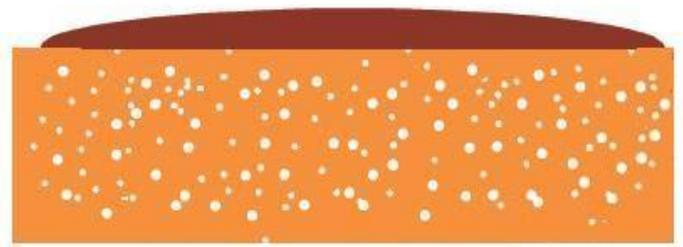
Gres porcelánico natural E<0,05%



↓ Proceso pulido

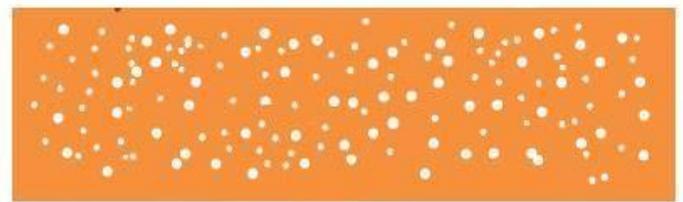


Gres porcelánico pulido

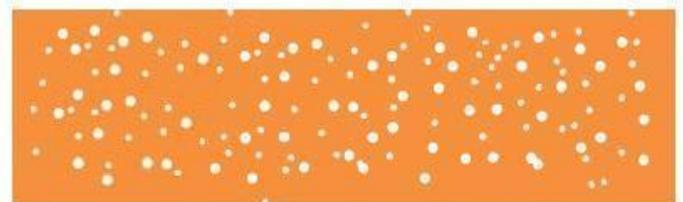


Mancha inicial

↓ Limpieza con agua y jabón



↓ Limpieza con disolvente



Mancha eliminada

AGENTES MANCHANTES

- 1.- Que dejan traza física (pastas)
 - Solución verde en aceite ligero según fórmula
 - Solución roja en aceite ligero según fórmula
- 2.- Con acción química/oxidante
 - Iodo en solución de alcohol (13g/l)
- 3.- Que crean película
 - Aceite de oliva

Cuadro 1. Síntesis de los agentes manchantes según ISO 10545-14

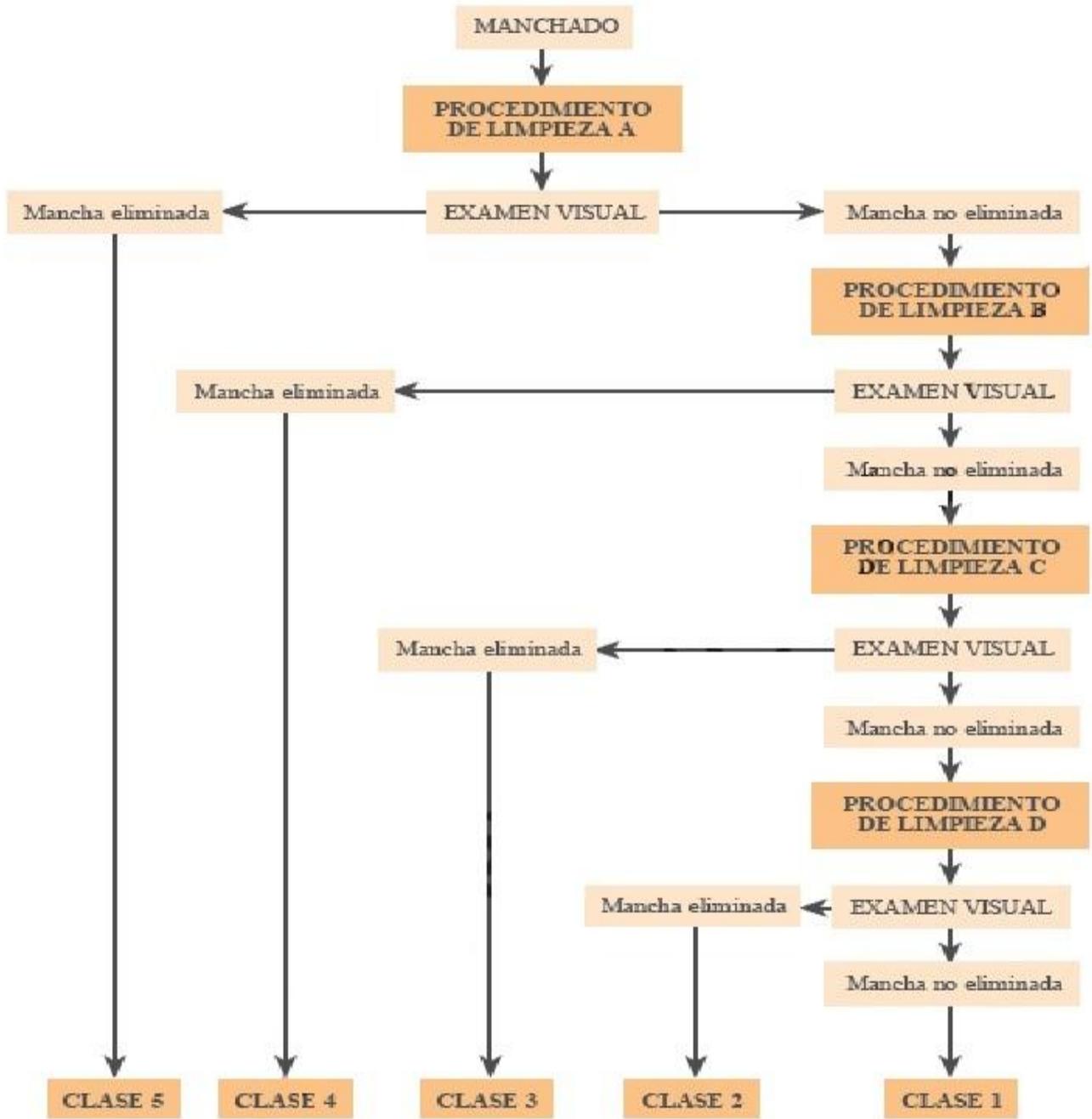
AGENTES LIMPIADORES

- 1.- Agua Caliente
- 2.- Producto comercial suave (sin material abrasivo y pH entre 6,5 y 7,5)
- 3.- Producto comercial fuerte (contiene material abrasivo y pH entre 9 y 19)
- 4.- Disolventes adecuados
 - Disolución de HCl 3% v/v (d: 1,19)
 - KOH, 200 g/l
 - Acetona

PROCEDIMIENTOS DE LIMPIEZA

- A.- Exposición al chorro de agua caliente durante 5 minutos y después limpieza con trapo húmedo
- B.- Manual con un agente suave y uso de una esponja no abrasiva, después de aplicar el procedimiento A.
- C.- Mecánica con un agente fuerte y uso de disco rotatorio (500 rpm, 2 min.), después de aplicar A y B.
- D.- Inmersión durante 24 horas en un disolvente, después de haber aplicado los procedimientos A, B y C.

Cuadro 2. Síntesis de los agentes limpiadores según ISO 10545-14 y de los procedimientos de limpieza.



Cuadro 3. Clasificación de las baldosas de acuerdo a su grado de dificultad de limpieza descrito en ISO 10545-14

EXIGENCIAS MÍNIMAS DE RESISTENCIA A LAS MANCHAS SEGÚN EN 14411													
RESISTENCIA A LAS MANCHAS		GRUPO DE PRODUCTO											
		AI _a	AI _b	AII _{a-1}	AII _{a-2}	AII _{b-1}	AII _{b-2}	AIII	BI _a	BI _b	BII _a	BII _b	BIII
Mínimo nivel exigible	GL	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	UGL	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	No

GL: Baldosas esmaltadas UGL: Baldosas no esmaltadas

Cuadro 4. Exigencias mínimas de resistencia a las manchas.

La norma europea EN 14411 contempla que, al menos las baldosas esmaltadas tengan una clase 3 de resistencia a las manchas; es decir, que éstas puedan eliminarse con un producto comercial de limpieza fuerte (pH entre 9 y 10 y conteniendo material abrasivo) y mediante limpieza mecánica con disco rotatorio (500 rpm durante 2 minutos, según el procedimiento C). Para las baldosas no esmaltadas (UGL) se deja la libertad al fabricante para adoptar el método de ensayo y especificar la clase de resistencia a las manchas tal como se ilustra en el Cuadro 4.

1.7 Resistencia a las manchas adecuada al destino de la baldosa

Siendo que la norma EN 14411 sólo especifica clase 3 de resistencia a las manchas, es muy recomendable conocer esta característica, una vez más bajo criterios de calidad y durabilidad, para todo tipo de baldosas y en función del lugar de destino:

- Exigir la clase 3 de resistencia a las manchas, para todas las baldosas, esmaltadas y no esmaltadas, destinadas a revestimiento.
- Exigir la clase 3 de resistencia a las manchas para las baldosas esmaltadas destinadas a pavimento, que den esa clase resistente tanto antes del ensayo de resistencia a la abrasión superficial (según UNE-EN ISO 10545-7) como después de la etapa de abrasión, con efecto visible que otorga la clase de resistencia. Por ejemplo, una baldosa GL de clase de resistencia a la abrasión superficial 4 (6000) deberá mantener la clase 3 de resistencia a las manchas tras la etapa de abrasión 6000 vueltas.
- Exigir también la clase 3 para las baldosas no esmaltadas (UGL) destinadas a pisos, antes y después de someterlas a abrasión superficial hasta 600 vueltas.

Hay que recordar que las baldosas de cerámica porosa (CIII UGL, AIII UGL) necesitan protección contra las manchas y, muy especialmente, antes de la operación de rejuntado (masillado de las uniones).

Si desconoce el comportamiento a las manchas del gres porcelánico pulido (BI_a UGL) es una buena medida aplicar una capa tapaporos reversible antes de la operación de rejuntado (masillado). Este sellante superficial se eliminará con la limpieza final.

Para consultar el cambio microestructural de la superficie de una baldosa cerámica sometida a ensayo de rayado y/o abrasión, cambio que seguramente implicará una *menor limpiabilidad*, sería recomendable sustituir (o complementar) los agentes limpiadores previstos en ISO 10545-14 por una dispersión de carbón activo en agua (por ejemplo 0,5 g/l), frotada sobre la baldosa con algodón y limpiada después con una gamuza bajo chorro de agua (método del ITC adoptado en el ensayo de abrasión superficial). Este manchante reproduce bien la anidación de suciedad que se produce en un pavimento real.

CAPITULO 2

DESARROLLO DEL EXPERIMENTO

2.1 Materiales

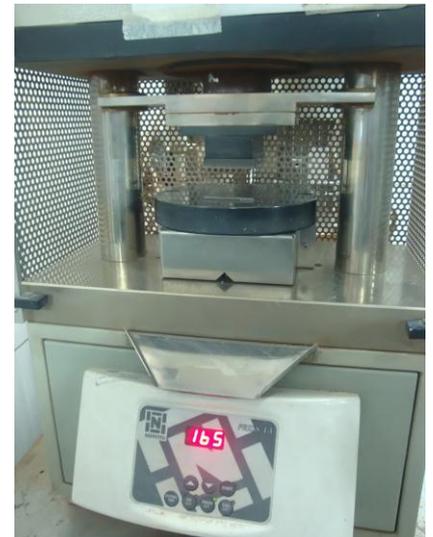
Para el desarrollo del experimento, se utilizaron los siguientes materiales:

- Prensa hidráulica para placas
- Polvo atomizado base pura de porcelanato
- Lunas de reloj
- Reactivos para determinación de la mancha:
 - Verde de cromo en aceite ligero
 - Rojo de Hierro en aceite ligero
 - Yodo
 - Aceite de Oliva

2.2 Procedimiento desarrollado para el conformado de las probetas (placas).

Se necesitarán realizar varias placas para el desarrollo de los experimentos, para ello utilizaremos un solo lote de polvo atomizado de base para porcelanato a fin de disminuir las variables que puedan afectar a los resultados finales.

Iniciaremos con la fabricación de las placas: el polvo atomizado lo compactamos en la prensa de laboratorio (5x10cm). Para obtener una repetibilidad de condiciones, las placas fueron trabajadas a un rango de densidad aparente entre 1,90g/c.c. y 1,97 g/c.c.



Luego, cada una de estas placas las ponemos a secar en la estufa a fin de disminuir la humedad y conferirle además la resistencia mecánica necesaria. Una vez secadas procedemos a quemarlas a 6 diferentes temperaturas pero a un mismo ciclo y que se indica a continuación:

EXPERIMENTO	HORNO	TEMPERATURA °C	CICLO min
1	6	1195	50
2	6	1200	50
3	6	1205	50
4	6	1210	50
5	6	1215	50
6	6	1220	50

Se envían a quemar tres placas de cada experimento, y que una vez quemadas, se espera a que se enfríen a fin de someterlas al ensayo de Determinación de Resistencia a las manchas que nos indica:

“La resistencia a las manchas se define como la facilidad de limpieza que tiene un revestimiento cerámico después de haber sido sometido a diferentes agentes de manchas.

AGENTES DE MANCHAS.

Manchas que dejan rastro:

- Agente de manchas verde en aceite ligero.
- Agente de manchas rojo en aceite ligero, (para las baldosas de color verde).

Manchas que producen una acción química oxidante:

- Yodo, solución alcohólica de 13 g/l.

Manchas que forman una película:

- Aceite de oliva.

AGENTES PARA LIMPIEZA

Agentes limpiadores:

- Agua corriente caliente, a una temperatura aproximada de 55 +/- 5 °C.
- Agente limpiador de débil actividad: producto comercial de limpieza, sin Abrasivo.

- Agente limpiador de fuerte actividad: producto comercial de limpieza con Abrasivo. Tipo Lavavajillas

“Los detergentes utilizados no deben contener ácido fluorhídrico, ni sus compuestos”.

Disolventes apropiados:

- Ácido clorhídrico, 3 % (V/V), preparado a partir de CIH concentrado ($\rho = 1.19 \text{ g/ml}$)
- Hidróxido de potasio, solución de 200 g/l.

OBSERVACIONES.

Este procedimiento está basado en la norma ISO 10545 – 14

ACTIVIDADES

Sobre la superficie de una baldosa de producto terminado:

- Extender 3 gotas de los agentes; Verde Cromo y Rojo Hierro.

Dejar caer 3 gotas de cada uno de los agentes líquidos; Yodo, Aceite de Oliva.

Colocar una luna de reloj sobre las gotas, dejar actuar a los Agentes de Manchas por 24 horas.

Proceder a limpiar las piezas ensayadas sucesivamente conforme a los siguientes

PROCEDIMIENTOS DE LIMPIEZA:

PROCEDIMIENTO A: Limpiar las piezas a mano con **Agua corriente caliente, a una temperatura aproximada de 55 +/- 5 °C**, durante 5 minutos, después enjuagar con un paño húmedo.

PROCEDIMIENTO B: Limpiar las piezas a mano con **Agente limpiador de débil actividad: producto comercial de limpieza, sin Abrasivo. Tipo Pinoklín** utilizando una esponja natural no abrasiva o un paño. Después enjuagar la superficie con agua corriente, y finalmente enjuagarla con un paño húmedo.

PROCEDIMIENTO C: Limpiar las piezas por medios mecánicos con **Agente limpiador de fuerte actividad: producto comercial de limpieza con Abrasivo. Tipo Lavavajillas, y esponja abrasiva.** Efectuar la limpieza durante dos minutos, después enjuagar la superficie con agua corriente, y finalmente enjuagarla con un paño húmedo.

PROCEDIMIENTO D: Sumergir las piezas en **Disolventes apropiados como Ácido clorhídrico al 3 %** durante 24 horas, después enjuagar con abundante agua corriente, y finalmente, enjuagarla con un paño húmedo. La limpieza se considera terminada si uno de los disolventes hace desaparecer la mancha.

Después de cada **PROCEDIMIENTO DE LIMPIEZA**, secar las piezas en la estufa y someterlas a examen visual.

LECTURA DEL RESULTADO:

En el caso de las **Manchas que dejan rastro** sólo debe admitirse la persistencia de la mancha si el pigmento es visible. Si desaparece la mancha, anotar el grado de limpieza conforme al Cuadro 3, si la mancha no desaparece proceder al **PROCEDIMIENTO DE LIMPIEZA** siguiente.

Las baldosas cerámicas se agrupan en 5 clases que muestra el Cuadro 3 según los resultados obtenidos en los procedimientos A, B, C y D.

La clase 5 corresponde a la clase de baldosas para las cuales es más fácil hacer desaparecer la mancha, la clase 1 corresponde a la clase de baldosas que es imposible hacer desaparecer la mancha con ninguno de los métodos de limpieza y/o la parte ensayada ha quedado irreversiblemente deteriorada.”

Una vez aplicado el procedimiento descrito anteriormente, se muestran los siguientes resultados.

2.3 Resultados obtenidos.

Se muestran las fotografías con la valoración del grado de limpieza de las placas:

EXPERIMENTO 1: 1195°C



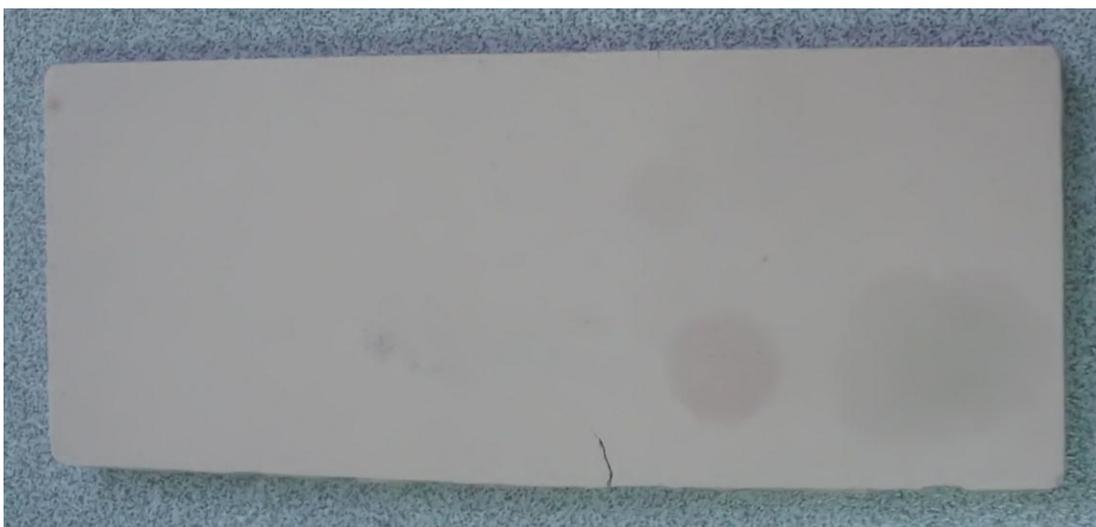
Resultado: **Clase 1**

EXPERIMENTO 2: 1200°C



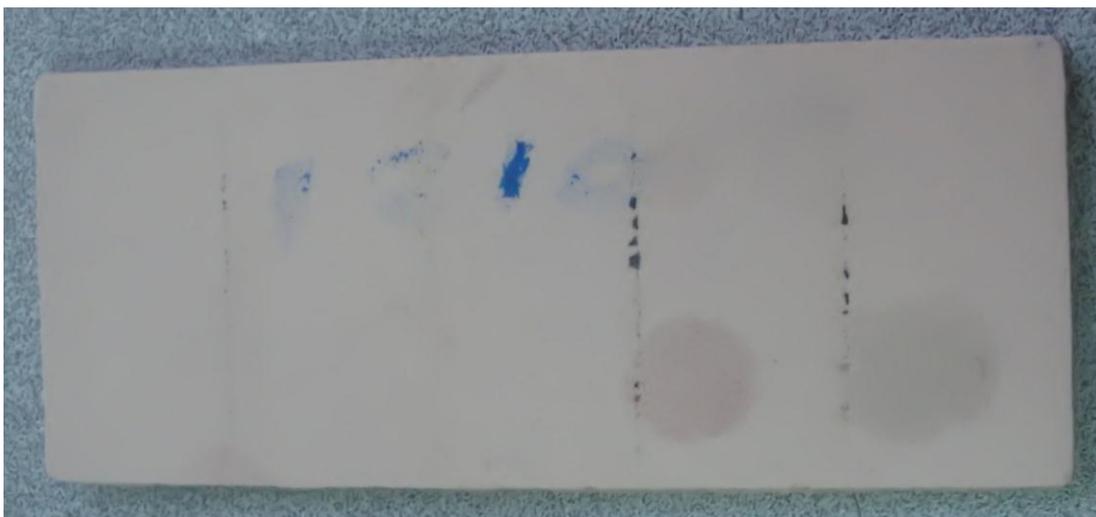
Resultado: **Clase 1**

EXPERIMENTO 3: 1205°C



Resultado: **Clase 1**

EXPERIMENTO 4: 1210°C



Resultado: **Clase 1**

EXPERIMENTO 5: 1215°C



Resultado: **Clase 1**

EXPERIMENTO 6: 1220°C



Resultado: **Clase 5**

Como se habrán podido apreciar en los experimentos, de las seis pruebas, las cinco primeras presentan presencia de mancha dejada por los reactivos, pero se puede ver que a medida que varió la temperatura de quema, las manchas dejaron un rastro inicialmente bastante notorio, pero ya en el experimento 5, ésta es poco perceptible, es decir; disminuyo de manera gradual, hasta llegar al experimento 6, en el que a temperatura de 1220°C, esta mancha ya no es visible.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De acuerdo a los resultados apreciados en el capítulo anterior, se puede concluir que el EXPERIMENTO 6 resulta óptimo para las condiciones técnicas especificadas para este tipo de baldosas, sin embargo hay que acotar que se tuvo que subir la temperatura del horno hasta los 1220°C para que pueda llegar a este nivel de limpieza, lo que significa un consumo de combustible extra, ingiriendo directamente en una subida de costo del producto final.

Por ello, no estaría descartado tampoco el EXPERIMENTO 5, que con la ayuda de elementos selladores de superficie, se puede llegar fácilmente al grado de limpieza 5, estos selladores o resinas protectoras como se comentó en el punto 3 del capítulo 1 (Aumento de la resistencia a las manchas), lo que hacen es ayudar a impedir que la suciedad penetre en los poros de la superficie del cuerpo cerámico, facilitando la limpieza.

Cabe señalar, y comprobando la teoría, al quemar a una temperatura máxima baja, se reduce el número de porosidad, por ello el aumento de la resistencia a las manchas.

Costo del sellante por pieza

sellante	\$ 14,79	kilogramo
c/pieza	1,2	gramos
1 kilogramo =	833	piezas
cada pieza	\$ 0,02	

COSTO DEL GLP POR PIEZA		
FORMATO	N° PIEZAS POR m²	COSTO GLP POR PIEZA
39x39	6,57	\$ 0,17
50x50	4,00	\$ 0,28
32x50	6,25	\$ 0,18
32x32	9,77	\$ 0,11
44X44	5,17	\$ 0,21
40X60	4,17	\$ 0,26

COSTO m²	\$ 1,10
----------------------------	----------------

Finalmente se puede concluir que, una vez realizada la experimentación, observamos que con esta metodología ayuda al proceso productivo: a prever los resultados antes de ponerlos en producción, nos ayuda a prevenir los cambios de costos y al mejoramiento de la calidad, ya que se ha podido demostrar a grandes rasgos que; cuando se cambia una variable; esto influye en todo los niveles, sean productivos, materiales, precios, etc.

BIBLIOGRAFÍA

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. AMORÒS Alberto, BELTRÀN Porcar, BLASCO Fuentes, NAVARRO Enrique, ESCARDINO Benlloch, NEGRE Medall., “Defectos de Fabricación de Pavimentos y Revestimientos Cerámicos”. España, T. G. Ripoll, S.A. 1991.
2. AENOR; Asociación Española de Normalización y Certificación., “Baldosas Cerámicas, adhesivos para baldosas y materiales de rejuntado”. España, Ediciones AENOR, 2004.
5. FERRÈ, Joan. Rius, X. “Técnicas de Laboratorio”, España, Editorial Publica S. A., 2002.
6. GUTIERREZ, H. y VARA, R. “Análisis y diseño de experimentos”. México, Editorial McGraw – Hill, 2008.
8. NORTON, H. “Cerámica Fina”. Barcelona - España, Ediciones Omega, Tercera edición, 1988.
9. SACMI; Asociación Española de Técnicos Cerámicos., “Tecnología Cerámica Aplicada”. Castellón – España, Editorial *Faenza Editrice Ibérica*, Tomo I, 2004.

REFERENCIAS ELECTRÓNICAS:

1. ASCER. Asociación Española de Fabricantes de Azulejos, Pavimentos y Baldosas Cerámicas. “Guía de la baldosa Cerámica”.
<http://www.spaintiles.info/documentos/gbc.pdf> [consulta 12 de agosto de 2011].