



## REFORMULACIÓN E IMPLEMENTACIÓN DE GRANILLA EMPASTADA PARA SU APLICACIÓN EN LA INDUSTRIA CERÁMICA

I. Aguiar <sup>1,\*</sup>, S. Taborda <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidad de Antioquia-Colombia

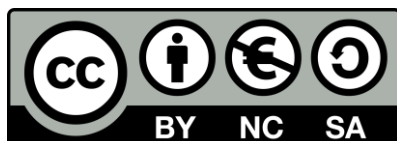
<sup>2</sup> Colcerámica S.A.

\* [isabela.aguiar@udea.edu.co](mailto:isabela.aguiar@udea.edu.co)

PALABRAS CLAVE	RESUMEN
Granilla empastada, escalamiento, mixture DOE	El presente trabajo se desarrolló a partir de un Diseño de Experimentos de Mezclas para obtener una formulación de granilla empastada mediante el uso de los componentes granilla (35 – 55 % en peso), fundente (0% - 20 % en peso) y vehículo (45% - 60 % en peso). A partir de dicho diseño de experimentos, se ensayaron 18 formulaciones en laboratorio cuyo análisis en Minitab permitió obtener los coeficientes de regresión, gráficas de residuo y gráficas de contorno para la sedimentación, viscosidad, peso por litro, relieve, aplicabilidad y transparencia de la granilla, así como una optimización de respuesta que dio como resultado una nueva formulación denominada GF1 y unas respuestas pronosticadas para sedimentación, aplicabilidad y relieve. La granilla denominada GF1 fue ensayada en línea y con esta se obtuvieron defectos de llenado, marcado de malla y hervido que fueron solucionados mediante la implementación de una bomba de llenado y un ajuste de la pantalla que permitió un área de aplicación de 23×23 cm <sup>2</sup> según el recorrido de la espátula, y de 11,38 cm <sup>2</sup> por figura en el que se obtuvieron resultados sin defectos. El pronóstico de respuesta para sedimentación y relieve fueron bastante precisos, contrario al de aplicabilidad, esto debido a que las granillas de laboratorio fueron aplicadas manualmente y las de línea con una decoradora automática. Para el escalamiento a nivel industrial fue necesario ajustar y controlar el llenado de la decoradora, lo que permitió el uso de esta granilla para la fabricación de listellos con áreas de aplicación menores a las especificadas previamente.

## REFORMULATION AND IMPLEMENTATION OF FILLED GRANULES FOR APPLICATION IN THE CERAMIC INDUSTRY

KEYWORDS	ABSTRACT
Filled grit, scaling, mix DOE	This work is based on a Design of Experiments of mixtures aiming to obtain a formulation for an agglomerated (bonded - filled) grit by using the components: grit (35 – 55 wt.%), flux (0 – 20 wt.%) and vehicle (45 – 60 wt.%). From this Design of Experiments 18 formulations were prepared and tested in the laboratory whose analysis in Minitab allowed to obtain the regression coefficients, residue graphs and contour graphs for sedimentation, viscosity, weight per liter, relief, applicability and transparency of the grit, as



well as an optimized response that resulted in a new formulation called GF1. Additionally, the responses for sedimentation, applicability and relief were predicted. The GF1 grit was tested on industrial scale and filling, mesh marking and boiling defects were evidenced. These defects were completely solved by implementing a filling pump and a screen adjustment, reaching an application area of 23×23 cm<sup>2</sup> according to the spatula path and 11.38 cm<sup>2</sup> per figure. The response forecast for sedimentation and relief were accurate, contrary to that of applicability, this was due to at laboratory grits were applied manually, while on industrial scale it was deposited using an automatic decorator. For industrial scale-up, it is necessary to properly adjust the decorator to control the filling for in-line fine-tuning. Subsequently, the grit was approved for use it in manufacture of listellos with application areas smaller than those previously specified.

## 1. INTRODUCCIÓN

La fabricación de baldosas cerámicas consta de: 1) La preparación de la pasta, 2) el prensado, 3) el secado, 4) la humectación, 5) el esmaltado, 6) el decorado y 7) la cocción. Particularmente, el proceso de decorado puede realizarse mediante técnicas de coloreado e insumos que permiten lograr distintos acabados, tal y como es el caso de la serigrafía. La compañía Colcerámica S.A.S. - Planta La Estrella - Colombia, dedicada a la manufactura de baldosas cerámicas decoradas para piso y pared, para lograr productos diferenciadores en el mercado, hace uso de insumos que puedan dar un valor agregado a sus productos, entre los que se destacan los craquelados, metalizados, lustres y granillas.

La serigrafía es un proceso de decoración basado en el principio del cruce de un pigmento o color cerámico mezclado con un vehículo por medio de una o varias pantallas serigráficas; cada pantalla permite el paso de un pigmento, por lo cual las imágenes policromadas implican el uso de varias pantallas de serigrafía [1-2].

En la práctica industrial, los colores de la serigrafía son aportados por las fritas, las cuales hacen referencia a una mezcla vítrea

fundida a temperaturas elevadas (alrededor de 1500 °C) y posteriormente enfriada bruscamente en aire o agua. Las granillas por su parte son fritas con un tamaño de partícula que oscila entre 0,2 y 0,8 mm que se producen mediante la trituración mecánica y tamizado de la frita, con lo cual, a partir de una misma frita se pueden obtener granillas de distintas granulometrías [3-4].

En la decoración de baldosas cerámicas se utilizan distintos tipos de fritas según características como fusibilidad, brillo, opacidad y capacidad para producir matices. Por características y tipologías se pueden reagrupar así: 1) fritas brillantes, transparentes y viscosas, 2) fritas brillantes, opacificadas y viscosas, 3) fritas brillantes, transparentes de fusibilidad media, 4) fritas fundentes reactivas, 5) fritas mate y 6) fritas coloreadas en fusión.

El vehículo serigráfico constituye la fase líquida del empastado y transforma el polvo colorante en una suspensión fluida. Bajo el aspecto serigráfico, los vehículos representan el factor determinante para la característica del empastado y para conseguir una buena reproducción del dibujo. Un buen estampado depende en gran medida de la elección correcta del vehículo en relación al tipo de aplicación [2].



En la industria cerámica existen distintos métodos para aplicar granilla sobre baldosas, la aplicación puede realizarse en seco o en húmedo; ambos se pueden llevar a cabo mediante pantallas serigráficas sobre la pieza de interés, la principal diferencia radica en que la aplicación en húmedo implica el uso de una granilla más fina mezclada con un vehículo tipo gel creando una suspensión de granilla con propiedades reológicas similares a las de un esmalte de cerámica, dando una mejor definición, pero también un menor espesor. La aplicación en seco se realiza aplicando la granilla en polvo sobre las áreas en las que se desea obtener el acabado, da un mayor espesor, pero su aplicación es menos precisa. [5-6]

En la industria de la cerámica, la reología se utiliza ampliamente como una herramienta fundamental para estudiar y caracterizar suspensiones, es utilizada tanto para el conformado húmedo, como en "colaje" y otras técnicas relacionadas, al igual que en procesos de molienda y mezcla, preparación de polvos para prensado en seco, como la atomización, y la preparación de engobes, esmaltes, y por supuesto: granillas [7-8]. Por su parte, la tixotropía es un tipo de comportamiento reológico necesario en la serigrafía, ya que ofrece menor viscosidad al fluido cuando se le aplica agitación constante en el tiempo [9], y esto se ve reflejado en beneficios tanto durante el proceso como en la pieza final, permitiendo que se obtengan relieves mucho más definidos debido a que la gota no se expande al entrar en contacto con el soporte [10].

Después del proceso serigráfico y de la sinterización, se pueden identificar defectos estructurales, superficiales, estéticos y de proceso, que permiten determinar el éxito de la producción o no. Entre estos se encuentran los siguientes:

- *Burbujas*: Pueden suceder debido a un

fritado incompleto debido a la salida de productos gaseosos que no se descomponen totalmente en la fusión o por solubilidad parcial de los componentes que, químicamente, no han sido ligados por completo [9].

- *Pegado de la baldosa a la pantalla o marcado de malla*: Este se presenta como la marca de los hilos de la pantalla sobre la decoración aplicada. Puede suceder debido a varios factores como lo son: condiciones de trabajo inadecuadas, baja altura de la pantalla sobre la pieza (suele usarse una altura de 4-5 mm de la pantalla sobre la pieza, pero esto puede variar en función de la tensión de la pantalla), el número de hilos de la pantalla y la viscosidad de la pasta serigráfica [9].
- *Núcleo negro*: Una de las razones por las que se da este defecto en las bases es que el esmalte o granilla alcanza demasiado pronto la temperatura de reblandecimiento, impidiendo la desgasificación del sustrato o la parte debajo de estos [9].
- *Espesor irregular y granos de azúcar*: El movimiento de la baldosa en la línea de transporte tras la aplicación de granillas en polvo puede llevar al movimiento de la granilla, lo que lleva a que se den zonas con una mayor deposición (espesor irregular) y a la dispersión de la granilla en la que los granos individuales generan una dispersión de la tinta (grano de azúcar) [9].
- *Hervido*: el bizcocho cocido en un ciclo rápido puede presentar problemas cuando sigue un largo tiempo de espera después del esmaltado. La causa puede derivar de la reacción del agua de la aplicación o la absorbida por higroscopia, con el óxido de calcio (CaO) residual en el soporte después de la primera cocción [9]. El fenómeno se manifiesta con hervidos



espumosos, agujeros incluso llamativos y zonas de soporte descubiertas. En estos casos, siempre resulta favorable la prolongación de la permanencia a temperaturas inferiores a  $550\pm 600$  °C; tanto retardando la subida de la temperatura, como ralentizando el ciclo [2].

- *Encharcado*: La aplicación con pantalla serigráfica puede producir encharcado cuando la fase líquida pasa por debajo de la malla y mancha la baldosa sin llegar a aplicar la parte sólida, esto sucede debido a exceso de vehículo o una altura de pantalla insuficiente [2].
- *Llenado incompleto*: Si la presión de la regleta es demasiado débil, puede decorar de modo impreciso o incompleto generando zonas sin deposición de producto; si es irregular, genera depósitos de espesor irregular y zonas con vacíos. Las decoraciones imprecisas y/o incompletas pueden tener su origen en pantallas defectuosas, una distancia demasiado grande entre tejido y baldosa, guía de las baldosas fuera de nivel. Diferencias de espesor en el dispositivo se producen por: diferencias de velocidad de expulsión, baldosas de espesor inconstante, pantalla desgastada, variaciones en la composición y/o en la viscosidad de producto [9].

Como se ha descrito, las fritas dentro de la decoración cerámica son altamente utilizadas tanto en aplicación en húmedo como en seco; la vía húmeda es utilizada especialmente para esmaltes y cubiertas que tienen un espesor definido según el método de aplicación [9], mientras que la vía seca se enfoca en la decoración mediante granillas con las que se puede lograr un acabado brillante con un relieve sobre la baldosa.

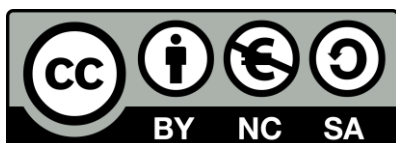
En la vía húmeda el enfoque principal son los

esmaltes y cubiertas; como lo presentan R. Cassola, et al. [11], el uso de fritas cerámicas dentro de suspensiones debe garantizar factores de compatibilidad, que puedan dar como resultado una capa compacta, libre de porosidad y con unas propiedades mecánicas que dependen de su posterior aplicación. La tendencia a cristalizar y la velocidad de cristalización dependen, entre otros factores, de la composición química de la fritas; cuanto más similar sea la composición del vidrio a un mineral similar al silicato, que sólo puede obtenerse en forma cristalina, más rápido se formará la fase cristalina [11].

En su trabajo sobre la utilización de fritas en la decoración de baldosas cerámicas, L. Tobón [12] resalta la importancia de evaluar experimentalmente la compatibilidad de las granillas con la superficie sobre las que son aplicadas. Mediante la adición de vidrio sobre bases serigráficas y esmaltes es posible lograr un espesor dado sobre la superficie de las baldosas, concluyendo que un alto porcentaje de fundente implica una disminución en el espesor y un posible defecto de regado, además recomienda disminuir la relación de vehículo para aumentar el empastado [12].

A partir de la evaluación de distintas mezclas de granilla empastada en la empresa corona, se estableció que el procedimiento correcto para la elaboración de estas es el listado a continuación: 1) La adición del vehículo en el recipiente, 2) adición de la base serigráfica 3) mezclado mecánico 4) adición de la granilla en polvo y 5) mezclado mecánico. El procedimiento anterior con la finalidad de evitar problemas de dispersión con la base serigráfica (que se ve reflejado en puntos blancos que no se disuelven bien) para lograr un acabado más uniforme y estético [13].

Específicamente, los listellos son baldosas en formato  $8\times 25$  cm<sup>2</sup> que son utilizados en la decoración de paredes. Para dar un espesor dado y un acabado brillante a ciertas zonas de



estas baldosas se hace uso de granillas en polvo, las cuales son materiales obtenidos a partir de la rotura de fritas. Desde años anteriores, la planta busca cambiar de granilla en polvo a granilla empastada por temas de calidad, por lo cual previamente se han realizado formulaciones para granilla empastada que han dado muy buenos resultados a nivel de laboratorio. Sin embargo, han presentado distintos defectos en su utilización a nivel industrial, razón por la cual el presente trabajo busca reformular la granilla empastada y lograr su escalamiento a nivel industrial dentro de la planta.

Para esta investigación, la reformulación de la granilla empastada se realizó a partir de la mezcla de 3 insumos base, los cuales son: 1) La granilla en polvo, 2) la base serigráfica que sirve como fundente y 3) el vehículo que corresponde a la fase líquida de la suspensión. Para obtener una fórmula con las mejores propiedades y desempeño posibles, se realizó un diseño de experimentos de mezclas con los insumos previamente mencionados, para posteriormente obtener una formulación mediante una optimización de respuesta; esta nueva fórmula se evaluó en línea sobre listellos con áreas de aplicación por figura de 3,46 cm<sup>2</sup>, 11,38 cm<sup>2</sup> y 25,44 cm<sup>2</sup>. Lo anterior, con el fin de asegurar un acabado estético satisfactorio, eliminando los defectos presentados por las anteriores granillas (núcleo negro, grano de azúcar, marcado, entre otros).

## 2. METODOLOGÍA

Para el desarrollo del presente trabajo, se hizo uso de la metodología presentada a continuación.

### 2.1. Diseño de experimentos de mezclas

La formulación de la granilla empastada se realizó a partir de tres componentes: el vehículo denominado A proporcionado por la

empresa Colcerámica S.A.S., la granilla codificada como A, la cual según evaluaciones previas presentó un aspecto más uniforme al fundir, y un fundente llamado A. Con los materiales proporcionados se realizó un diseño de experimentos de mezclas (Mixture Design Of Experiments - mDOE) mediante Minitab (Tabla 1).

El diseño de mezcla seleccionado fue de vértices extremos tomando restricciones mínimas y máximas para cada insumo según lo observado en los ensayos de granilla empastada realizados previamente en el laboratorio, según los cuales se definieron los límites de los componentes de la mezcla que se presentan en la Tabla 1.

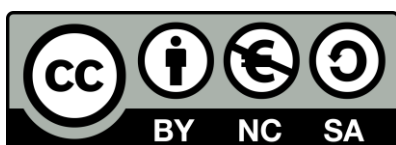
**Tabla 1. Límites de los componentes de la mezcla**

Componentes	Cantidad (% en peso)	
	Inferior	Superior
Vehículo	0,45	0,60
Granilla	0,35	0,55
Fundente	0,00	0,20

A partir de los límites establecidos se obtuvo un diseño de tres factores con dos niveles cada uno, y dos replicas por experimento; el diseño de mezclas establecido por Minitab se presenta en la Tabla 2.

**Tabla 2. Diseño de experimentos utilizado**

Orden Estadístico	Orden Corrida	Vehículo	Granilla	Fundente
		[% en peso]		
7	1	56,25	38,13	5,62
6	2	48,75	38,13	13,12
9	3	56,25	40,63	3,12
1	4	45,00	35,00	20,00
14	5	52,50	41,25	6,25
11	6	60,00	35,00	5,00
16	7	56,25	38,13	5,62
8	8	48,75	48,13	3,12
12	9	45,00	55,00	0,00
10	10	45,00	35,00	20,00
18	11	56,25	40,63	3,12
13	12	60,00	40,00	0,00
4	13	60,00	40,00	0,00
17	14	48,75	48,13	3,12
15	15	48,75	38,13	13,12
5	16	52,50	41,25	6,25
2	17	60,00	35,00	5,00
3	18	45,00	55,00	0,00



## 2.2. Preparación de la granilla empastada

Se prepararon 330 gramos de cada una de las 18 formulaciones presentadas en la Tabla 2, esto se hizo llevando a cabo la preparación y evaluación de cada formulación de principio a fin antes de comenzar con la siguiente. La preparación de cada granilla se llevó a cabo según las recomendaciones presentadas por J. Ríos [13], las cuales consisten en: 1) La adición del vehículo en el recipiente, 2) adición de la base serigráfica, 3) mezclado mecánico, 4) adición de la granilla en polvo y 5) mezclado mecánico.

## 2.3. Medición de las propiedades

Se evaluaron los valores de viscosidad, densidad y sedimentación a las 24 horas para cada uno de los experimentos. La viscosidad (cP - centipoises) se midió mediante un viscosímetro digital de la marca Brookfield, con aguja #4 a 30 rpm tomando el valor dado a los 30 segundos, el montaje y equipo correspondiente se muestran en la Figura 1. La densidad (g/L) se obtuvo mediante un picnómetro metálico de 100 ml (Figura 2) y la sedimentación fue evaluada de manera cualitativa tras 24 horas de reposo pasando una espátula por el fondo del recipiente y revisando cuanto material sólido hay en el fondo, utilizando un rango de 0 a 5 donde 0 es una nula sedimentación y 5 una alta sedimentación.



Figura 1. Montaje para evaluación de viscosidad en viscosímetro Brookfield



Figura 2. Picnómetro metálico de 100ml.

## 2.4. Fabricación de pantallas y aplicación

Se revisaron los distintos diseños de listellos que requerían aplicación de granilla y se escogieron dos diseños que contaban con áreas de interés; para estos se mandaron a realizar pantallas con malla #6 (Serie definida por convención de la empresa) y 450 micras de espesor. Con estas pantallas (Figura 3), se realizó la aplicación manual de las 18 formulaciones sobre baldosas de listellos en crudo y se sinterizaron utilizando la curva de calentamiento/enfriamiento definida por la empresa.

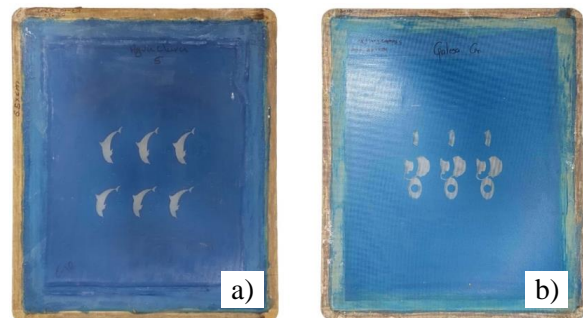
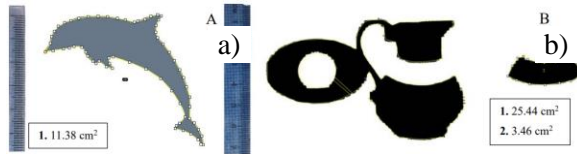


Figura 3. Pantallas utilizadas para la aplicación de las granillas preparadas: a) Para decoración con delfines y b) para decoración con jarrones

La pantalla a) cuenta con un área de aplicación por figura de  $11,38 \text{ cm}^2$  y la pantalla b) de  $28,90 \text{ cm}^2$ , siendo su figura más grande de  $25,44 \text{ cm}^2$  y la más pequeña de  $3,46 \text{ cm}^2$ , estas medidas fueron realizadas con el programa de análisis digital de imágenes ImageJ (Figura 4); la decoración completa en las pantallas ocupa un área de  $23 \times 23 \text{ cm}^2$  y  $17 \times 23 \text{ cm}^2$  respectivamente.



**Figura 4.** Áreas medidas con ImageJ de las decoraciones para las pantallas a) Pantalla delfines. b) Pantalla jarrón.

## 2.5. Evaluación de desempeño y post cocción del mDOE

Para evaluar la funcionalidad de la granilla, se revisó la aplicabilidad de las mismas con ayuda de un inspector de materiales y desarrollo de la empresa Colcerámica S.A.S., dándole un valor de 1 a 5 según que tan bien pasa la malla, se deposita, si encharca o tapona la pantalla. Posterior a la quema se revisaron los resultados según su transparencia y relieve de manera cualitativa.

## 2.6. Evaluación de resultados del mDOE

Los resultados se analizaron con el software Minitab para obtener los resultados estadísticos que indican la importancia y efecto de los distintos componentes dentro de la formulación, así como la formulación sugerida para obtener los mejores resultados.

## 2.7. Producción de listellos en línea

El ensayo de la granilla empastada se realizó con la formulación definida a partir del análisis de los resultados obtenidos a partir del diseño de experimentos sobre listellos con y sin cubierta en la línea 1 o línea 2 de la planta según disponibilidad. A partir de los resultados estéticos obtenidos se definieron los ajustes y mejoras en la fórmula que tuvo el mejor desempeño, entre ellos, a utilización de una bomba de mezclado y llenado para reducir la sedimentación de las partículas de granilla y para mantener la pantalla con el

material suficiente para su correcta deposición sobre las baldosas. Para lograr lo anterior, se configuró la bomba para que enviase 40 impulsos por cada 10 baldosas decoradas.

## 3. RESULTADOS OBTENIDOS

### 3.1. Resultados de la medición de las propiedades

En la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos en lo referente a la viscosidad, la densidad y la sedimentación.

**Tabla 3.** Resultados de la medición de las propiedades según el mDOE

Orden	P/L [g/L]	Viscosidad [cP]	Sedimentación [Escala 0-5]
1	1542,00	3280	1,0
2	1615,89	4500	0,5
3	1536,28	3800	2,0
4	1663,49	4700	0,0
5	1577,31	4260	2,0
6	1500,08	2800	2,5
7	1537,95	3260	2,0
8	1626,05	6520	3,0
9	1638,68	13600	4,0
10	1662,10	4580	0,0
11	1542,09	3540	3,0
12	1502,58	3640	3,5
13	1493,60	3420	3,0
14	1616,64	6300	3,5
15	1619,28	4000	0,5
16	1579,51	4680	2,0
17	1493,09	2640	2,0
18	1644,10	13460	4,5

En las Tablas 4-6 se presentan los análisis ANOVA para cada una de las propiedades, y en las Figuras 5-10 se presentan los análisis de residuales y las gráficas de contorno de cada uno de los modelos. Cabe destacar que para las formulaciones 9 y 18 (orden de corrida) los valores de viscosidad son significativamente más altos que los



obtenidos para el resto de las formulaciones, estos dos valores coinciden con las formulaciones que llevan 45% (p/p) vehículo, 55% (p/p) granilla y 0% (p/p) de fundente, este alto porcentaje de granilla hace que a sedimentación sea mayor por lo cual la granilla sedimentada en el fondo opone más resistencia a la aguja del viscosímetro elevando sus valores.

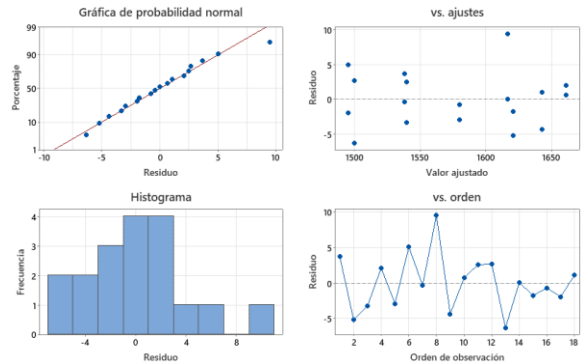
En las Tablas 4-6 se presentan los análisis ANOVA para cada una de las propiedades, y en las Figuras 5-10 se presentan los análisis de residuales y las gráficas de contorno de cada uno de los modelos. Cabe destacar que para las formulaciones 9 y 18 (orden de corrida) los valores de viscosidad son significativamente más altos que los obtenidos para el resto de las formulaciones, estos dos valores coinciden con las formulaciones que llevan 45% (p/p) vehículo, 55% (p/p) granilla y 0% (p/p) de fundente, este alto porcentaje de granilla hace que a sedimentación sea mayor por lo cual la granilla sedimentada en el fondo opone más resistencia a la aguja del viscosímetro elevando sus valores.

En las Tablas 4-6 se presentan los análisis ANOVA para cada una de las propiedades, y en las Figuras 5-10 se presentan los análisis de residuales y las gráficas de contorno de cada uno de los modelos. Cabe destacar que para las formulaciones 9 y 18 (orden de corrida) los valores de viscosidad son significativamente más altos que los obtenidos para el resto de las formulaciones, estos dos valores coinciden con las formulaciones que llevan 45% (p/p) vehículo, 55% (p/p) granilla y 0% (p/p) de fundente, este alto porcentaje de granilla hace que a sedimentación sea mayor por lo cual la granilla sedimentada en el fondo opone más resistencia a la aguja del viscosímetro elevando sus valores.

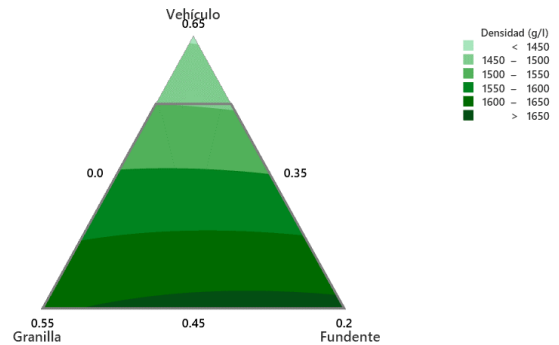
**Tabla 4. Coeficientes de regresión estimados para la densidad (g/L)**

Término	Coefficientes	EE del coeficiente	Valor T	Valor p
Vehículo	933	273	*	*
Granilla	1845	330	*	*
Fundente	2129	343	*	*
Vehículo*Granilla	844	1227	0,69	0,50
Vehículo*Fundente	-416	1227	-0,34	0,74
Granilla*Fundente	1070	1570	0,68	0,50

Nota: \* significa un valor muy cercano a 0



**Figura 5. Gráfica de residuos para la densidad (g/l)**

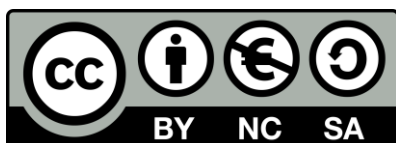


**Figura 6. Gráfica de contornos de mezcla para densidad**

**Tabla 5. Coeficientes de regresión estimados para viscosidad (Cp)**

Término	Coefficiente	EE del coeficiente	Valor T	Valor p
Vehículo	10161	27639	*	*
Granilla	84935	33421	*	*
Fundente	98192	34821	*	*
Vehículo*Granilla	-153561	124350	-1,23	0,240
Vehículo*Fundente	94615	124350	0,76	0,461
Granilla*Fundente	-477867	159200	-3,00	0,011

Nota: \* significa un valor muy cercano a 0





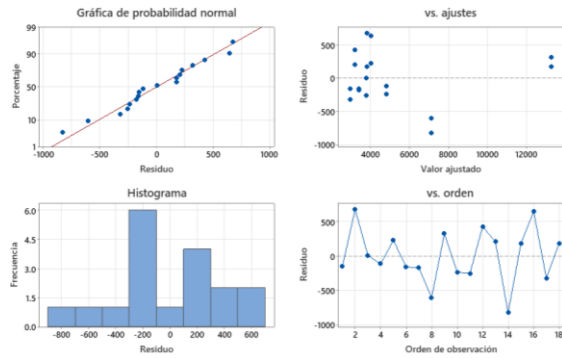


Figura 7. Gráfica de residuos para viscosidad (cP)

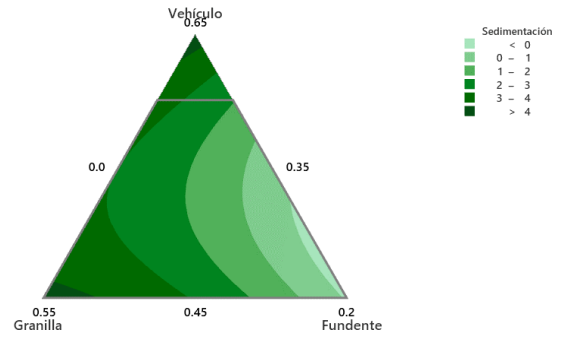


Figura 10. Gráfica de contornos de mezcla para Sedimentación

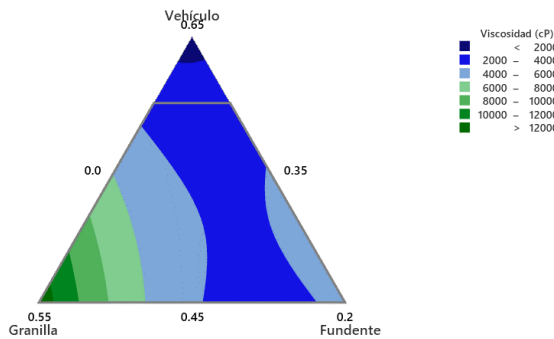


Figura 8. Gráfica de contornos de mezcla para viscosidad

Tabla 6. Coeficientes de regresión estimados para sedimentación

Término	Coefficiente	EE del coeficiente	Valor T	Valor p
Vehículo	32,4	24,0	*	*
Granilla	45,6	29,1	*	*
Fundente	9,9	30,3	*	*
Vehículo*Granilla	-143	108	-1,32	0,21

Nota: \* significa un valor muy cercano a 0

Es de notar que en las Tablas 4-6, se evidencia la relevancia estadística de los factores de primer grado: Vehículo, granilla y fundente (Valor  $p < 0,05$ ) sobre las respuestas: Viscosidad, densidad y sedimentación, mientras que ninguna de las interacciones de segundo grado (vehículo-granilla, vehículo fundente y granilla-fundente) son relevantes estadísticamente (Valor  $p > 0,05$ ). Cabe resaltar que el valor de la relación granilla-fundente es de 0,011 lo cual indica que si tiene influencia sobre la viscosidad como se presenta en la Tabla 5. De igual forma, en las Figuras 5, 7 y 9, se puede determinar que todos los modelos obtenidos son estadísticamente válidos, pues los residuos son normales, aleatorios e independientes.

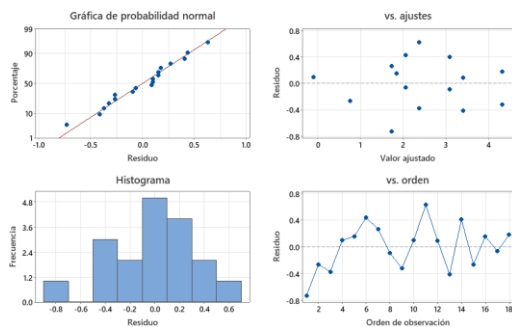


Figura 9. Gráfica de residuos para sedimentación

### 3.2. Resultados de la medición del desempeño

En la Tabla 7 se presentan los resultados obtenidos en lo referente a la aplicabilidad, la transparencia y el relieve. Recordando que los valores asignados van de 0 a 5 donde 0 es un bajo relieve y 5 un alto relieve, 0 es baja aplicabilidad y 5 una alta aplicabilidad y a la transparencia los valores asignados fueron 1 para las granillas transparentes y 2 para las granillas con menor transparencia.



**Tabla 7. Resultados del desempeño según el mDOE**

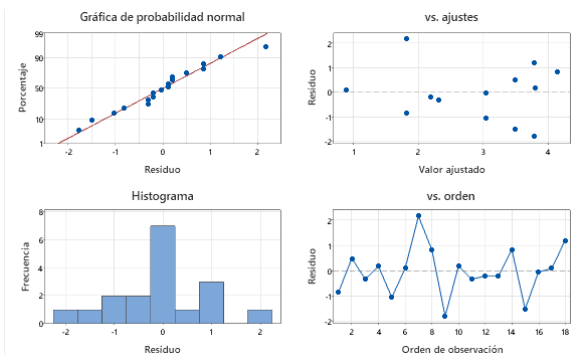
Orden	Aplicabilidad	Transparencia	Relieve
	[Escala 1-5]		
1	1	1	3
2	4	1	3
3	2	1	1
4	4	2	2
5	2	2	2
6	1	1	1
7	4	1	1
8	5	1	2
9	2	2	4
10	4	2	2
11	2	1	1
12	2	1	2
13	2	1	1
14	5	2	3
15	2	2	3
16	3	-	3
17	1	1	1
18	1	1	1

En las Tablas 8-10 se presentan los análisis ANOVA para cada una de las propiedades y en las Figuras 11-16 se presentan los análisis de residuales y las gráficas de contorno de cada uno de los modelos.

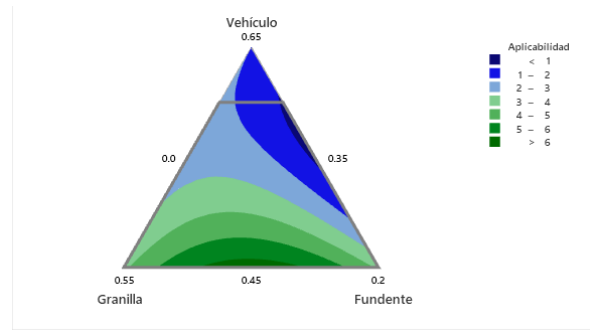
**Tabla 8. Coeficientes de regresión estimados para aplicabilidad**

Término	Coefficiente	EE del coeficiente	Valor T	Valor p
Vehículo	5,10	66,50	*	*
Granilla	17,30	80,40	*	*
Fundente	2,80	83,80	*	*
Vehículo*Granilla	-32	299	-0,11	0,92
Vehículo*Fundente	-207	299	-0,69	0,50
Granilla*Fundente	267	383	0,70	0,50

Nota: \* significa un valor muy cercano a 0



**Figura 11. Gráfica de residuos para aplicabilidad.**

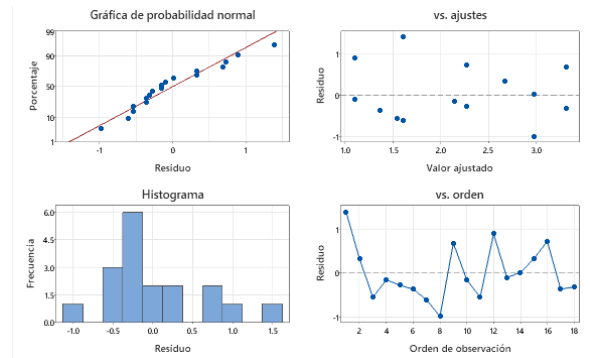


**Figura 12. Gráfica de contornos de mezcla para aplicabilidad**

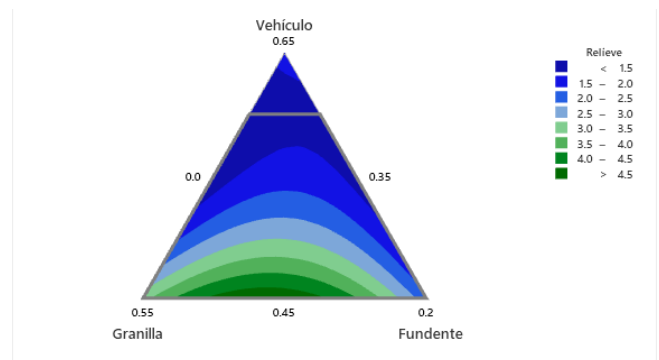
**Tabla 9. Coeficientes de regresión estimados para relieve**

Término	Coefficiente	EE del coeficiente	Valor T	Valor p
Vehículo	24,40	42,7	*	*
Granilla	45,80	51,6	*	*
Fundente	-67,60	53,8	*	*
Vehículo*Granilla	-133	192	-0,69	0,502
Vehículo*Fundente	-60	192	-0,31	0,762
Granilla*Fundente	213	246	0,87	0,403

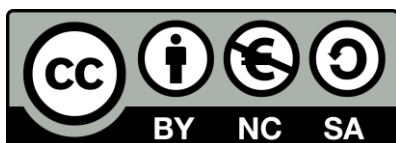
Nota: \* significa un valor muy cercano a 0



**Figura 13. Gráfica de residuos para relieve**



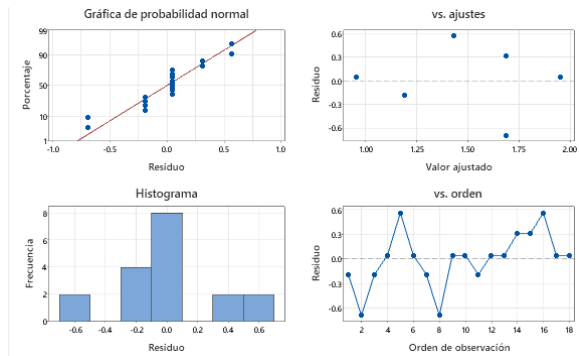
**Figura 14. Gráfica de contornos de mezcla para relieve**



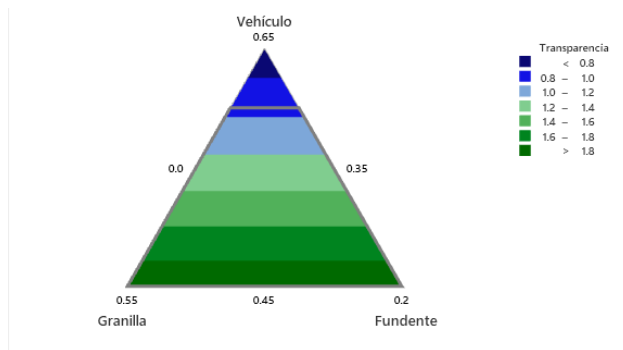
**Tabla 10.** Coeficientes de regresión estimados para la transparencia

Término	Coefficiente	EE del coeficiente	Valor T	Valor p
Vehículo	-1,0	23,6	*	*
Granilla	5,9	28,5	*	*
Fundente	5,9	29,7	*	*
Vehículo*Granilla	-3	106	-0,03	0,975
Vehículo*Fundente	-3	106	-0,03	0,975
Granilla*Fundente	0	136	0,00	1,000

Nota: \* significa un valor muy cercano a 0



**Figura 15.** Gráfica de residuos para transparencia



**Figura 16.** Gráfica de contornos de mezcla para transparencia

Es de notar que en las Tablas 8-10, se evidencia de nuevo la relevancia estadística de los factores de primer grado: Vehículo, granilla y fundente (Valor  $p < 0,05$ ) sobre las respuestas: Aplicabilidad, transparencia y relieve, mientras que, de nuevo, ninguna de las interacciones de segundo grado (vehículo-granilla, vehículo-fundente y granilla-fundente) son relevantes estadísticamente (Valor  $p > 0,05$ ). De igual forma, en las Figuras 11, 13 y 15, se puede determinar que todos los modelos obtenidos son

estadísticamente válidos, pues los residuos son normales, aleatorios e independientes.

### 3.3. Optimización de respuesta

A partir de los resultados obtenidos experimentalmente se implementó una optimización de respuesta para lograr los mejores resultados con respecto a la sedimentación, el desempeño y el relieve, obteniéndose la formulación presentada en la Tabla 11, según la cual se pronostican las respuestas que se muestran en la Tabla 12

**Tabla 11.** Solución global.

Vehículo	0,45
Granilla	0,38
Fundente	0,17

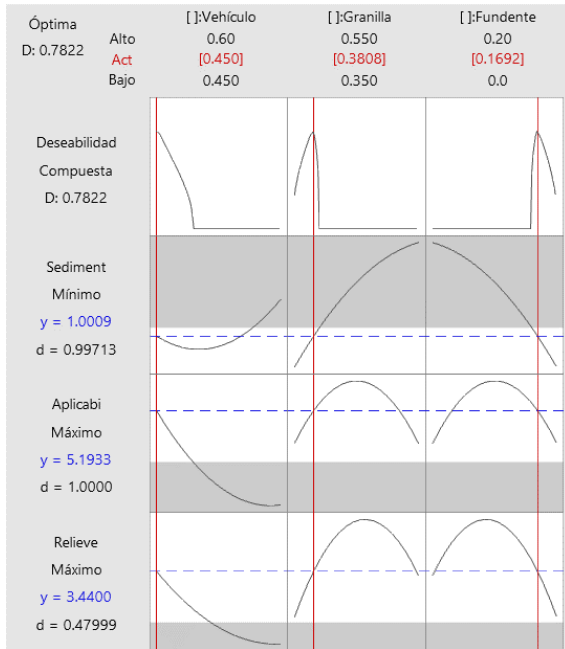
La optimización de la respuesta fue realizada buscando minimizar la sedimentación y maximizar la aplicabilidad y el relieve, esto debido a que fueron estas las condiciones más críticas con respecto al desempeño de las granillas y el resultado estético final, ver Figura 17.

**Tabla 12.** Respuestas pronosticadas

Sedimentación	1,00	deseabilidad	0,99
Aplicabilidad	5,19	deseabilidad	1,00
Relieve	3,44	deseabilidad	0,48

Nota: Deseabilidad compuesta = 0,79



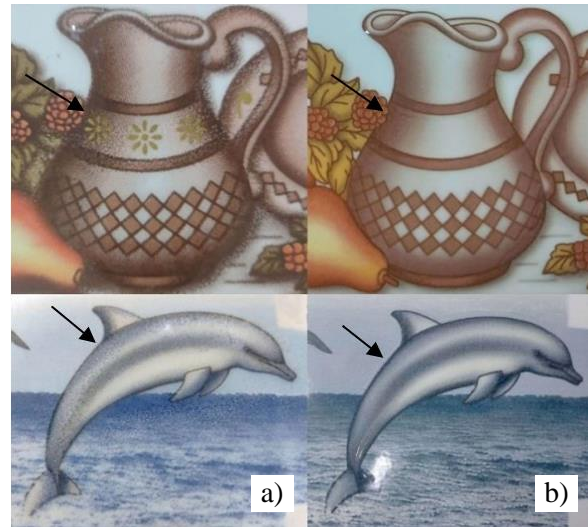


**Figura 17.** Optimizador de respuestas obtenidos mediante el software Minitab

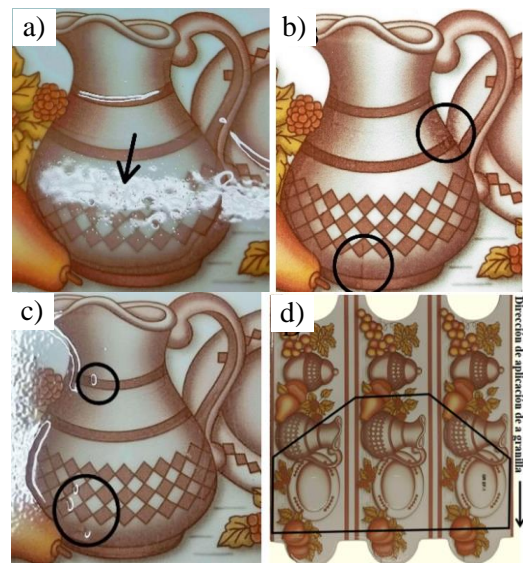
### 3.4. resultados de la decoración de listellos

La granilla empastada permite lograr un acabado muy distinto al que se logra con la granilla en polvo tradicional. En la Figura 18 se muestran los resultados estéticos de las mismas.

La granilla empastada presentó distintos defectos luego de su aplicación en línea, los cuales se muestran en la Figura 19. Estos son hervido, marcado de malla, encharcado y llenado incompleto. La granilla es aplicada mediante decoradoras sobre las cuales se ajusta la pantalla para posteriormente verter la granilla y distribuirla mediante una espátula, en la Figura 20 se pueden ver las dos decoradoras utilizadas para probar la granilla empastada.

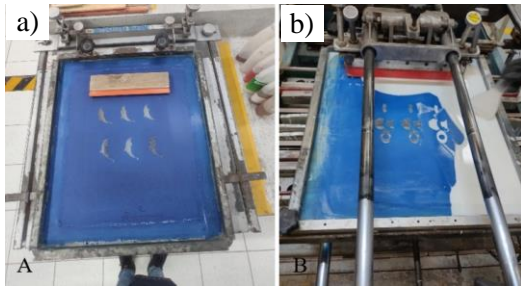


**Figura 18.** a) Borde irregular y grano de azúcar presentado por aplicación de granilla en polvo. b) Borde sin grano de azúcar con la granilla empastada



**Figura 19.** a) Punzadura por hervido. b) Encharcado y marcado de malla. c) Falta de llenado. d) Zona de concentración de defectos.

Para mantener las pantallas con suficiente material, se hizo uso de la bomba de mezclado y llenado mostrada en la Figura 21.

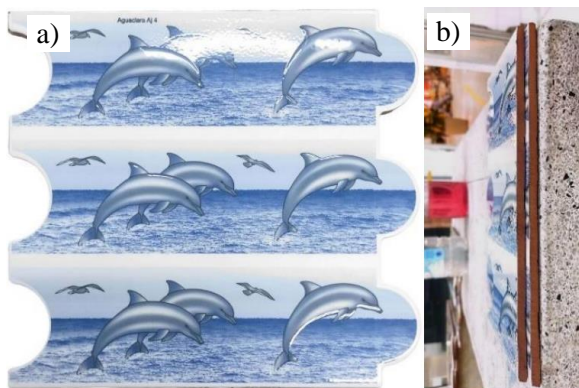


**Figura 20.** a) Decoradora y espátula para aplicación manual en el laboratorio. b) Decoradora automática utilizada en línea

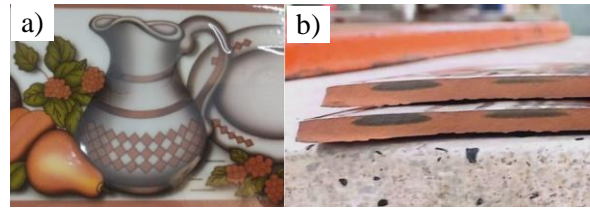
Esto permitió una correcta aplicación de la granilla empastada, con lo cual se logró la eliminación de defectos para áreas menores a 11,38 cm<sup>2</sup> como se muestra en la Figura 22. No obstante, se produjo un defecto denominado: exceso de deposición de material, que produjo el regado y la aparición de núcleo negro (Figura 23), lo cual pudo ser solucionado a partir de un ajuste de alturas para las pantallas.



**Figura 21.** Bomba de llenado de granilla



**Figura 22.** a) Acabado superficial obtenido para la aplicación de granilla empastada con bomba con la pantalla delfines. b) Baldosas que no presentaron núcleo negro



**Figura 23.** a) exceso de aplicación de granilla empastada con bomba con la pantalla jarrón. b) Núcleo negro presentado por el exceso de granilla

## 4. ANÁLISIS Y OPTIMIZACIÓN DE RESULTADOS

### 4.1. Evaluación de resultados obtenidos a nivel de laboratorio

A partir del diseño de mezclas realizado en el programa Minitab se obtuvieron las gráficas de contorno presentadas en las Figuras 6, 8, 10, 12, 14 y 16, en donde se observa cómo el porcentaje de cada uno de los componentes de la mezcla afecta de manera específica las distintas variables evaluadas.

Según la Figura 6, se observa que la densidad aumenta según se tiene un mayor porcentaje de sólidos (granilla o fundente). Los valores de viscosidad presentan sus valores máximos cuando el porcentaje de granilla es mayor, mientras que a mayores cantidades de vehículo o fundente su valor tiende a disminuir.

La sedimentación es uno de los factores más importantes con respecto a la granilla empastada, puesto que un alto valor de la misma implica que hay una gran separación de la fase líquida y sólida de la formulación, lo cual está relacionado con la aplicabilidad [9]. Una alta sedimentación implica que la suspensión no es estable, lo que trae consigo problemas de mezclado, encharcamiento y aplicabilidad; la Figura 10 muestra que altos porcentajes de granilla o vehículo favorecen la sedimentación, esto considerando que el aumento de sólidos generalmente acelera la sedimentación debido a la mayor densidad y

las interacciones entre partículas, mientras que el aumento de líquidos puede diluir la mezcla y afectar la capacidad del líquido para mantener las partículas en suspensión, influyendo en la sedimentación, por lo cual se debe procurar usar los porcentajes de los componentes en los rangos en que la sedimentación toma valores entre 0 y 2.

Como se muestra en la Figura 12, la aplicabilidad de cada formulación toma mejores valores cuando el porcentaje de vehículo es menor, y cuando el porcentaje de granilla se encuentra por un 45% (p/p), esto se pudo evidenciar en la aplicación de las distintas granillas debido a que los experimentos con un mayor porcentaje de vehículo tienden a encharcar la pantalla y las baldosas, mientras que los que cuentan con un alto porcentaje de granilla presentan el problema de que se quedan sólidos retenidos en la malla de la pantalla.

La Figura 14 evidencia cómo el relieve muestra un mejor resultado cuando hay un menor porcentaje de vehículo, esto puede deberse a que se permite una mayor deposición de sólidos (especialmente de granilla). De la Figura 16 se pudo establecer que la transparencia se ve afectada principalmente por el porcentaje de sólidos presentes en la formulación, siendo menos transparente cuando hay más granilla y base. Sin embargo, este efecto es mínimo, por lo cual el resultado de todos los ensayos se considera aceptable para los estándares de la planta.

#### 4.2. Ensayo 1: Evaluación de la formulación obtenida en la optimización de respuesta

Se hizo uso de la formulación optimizada por Minitab para probar su desempeño en la línea 1 de la empresa Colcerámica S.A.S., en la que las baldosas pasan por el proceso normal de

conformado (prensado, secado, humectación, engobado, esmaltado, decorado con InkJet y granillado). El proceso de granillado requiere de una máquina decoradora en la que se ajustan las pantallas, junto con variables tales como: La altura y velocidad de la espátula, éstas controladas por un operador con ayuda de ángulos y galgas. Para esto se aplica la granilla individualmente hasta lograr un resultado satisfactorio antes de comenzar con la producción.

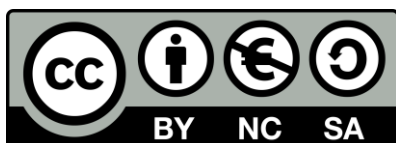
En la primera puesta a punto en línea se probó la granilla con la formulación presentada en la Tabla 11, la cual se denominó GF1. Esta granilla fue probada sobre listellos con y sin cubierta con la finalidad de observar si la granilla presenta efectos sobre el color aplicado por la InkJet, puesto que, según ensayos previos realizados por la planta, la granilla en polvo tiende a generar defectos de cambio de color y grano de azúcar. Ninguno de los ensayos presentó este defecto, por lo que se estableció que no hay necesidad de usar cubierta en los listellos a producir. En la Tabla 13, se presentan los resultados obtenidos para la granilla evaluada.

**Tabla 13. Propiedades y desempeño de la granilla GF1**

Orden	P/L	Viscosidad	Sedimentación	Aplicabilidad	Relieve	Transparencia
GF1	1656,43	5240	1	3	3	si

El valor de la aplicabilidad puede diferir entre los valores reportados en las Tablas 7 y 8, debido a que la aplicación de las 18 granillas de prueba fue realizada manualmente en el laboratorio, por lo cual la velocidad y presión de la espátula dependieron de la persona que realizó la aplicación, mientras que la granilla GF1 fue aplicada en línea mediante una máquina decoradora, bajo la supervisión de un decorador, por lo que los requerimientos para que la granilla sea aplicada correctamente pueden variar ligeramente.

Los resultados mostrados en la Figura 18



indican que la utilización de granilla empastada permite obtener tanto un borde más limpio, cómo un mejor centrado, además de la eliminación del grano de azúcar producido al utilizar la granilla tradicional. Lo anterior, permitió establecer que con la granilla empastada se logra un acabado más estético.

Por su parte, las baldosas evaluadas en el ensayo en línea, presentaron distintos defectos superficiales tales cómo marcado de la malla y falta de llenado (Figura 19). Esto se debe especialmente a la tixotropía de la granilla. La mayor diferencia se encuentra en la transparencia de la granilla, pues la granilla empastada GF1 presentó un cambio ligero del color debido a las pequeñas punzaduras producidas en su superficie, que pueden deberse a hervido en el horno; lo que afectó su transparencia.

Las baldosas presentaron problemas de llenado en las zonas inferior y central de la pantalla, mientras que en la parte superior el llenado fue completo, esto puede darse debido a que la espátula debe arrastrar la granilla desde la parte superior hacia la parte inferior de la pantalla, y el llenado se hace desde la parte superior y los laterales superiores, por lo que la zona con defectos es donde el producto es arrastrado (Figura 19 d)). Según esto, el área de aplicación se ve limitada tanto por el área de la figura como por la zona de arrastre. Las zonas con mejor acabado fueron las más pequeñas como la zona 2 de la pantalla jarrón (Figura 4b) y la granilla fue aplicada correctamente hasta 10 cm de arrastre de la espátula, lo que equivale a un área de  $10 \times 23 \text{ cm}^2$  sobre la baldosa.

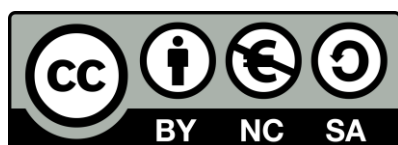
Cabe destacar que las primeras baldosas obtenidas tuvieron un mejor acabado estético que las finales, esto puede deberse a que al estar la granilla mucho tiempo al aire se va sedimentando y/o secando; lo cual se ve relacionado con que la tixotropía es una

propiedad que presentan algunos fluidos que tienen una consistencia similar a un gel cuando están estacionarios, pero que se adelgazan cuando se someten a un esfuerzo cortante [10], en el caso de la granilla esta es sometida a un esfuerzo cortante al pasar por la malla de la pantalla, pero debe sostener su forma una vez depositado sobre la baldosa y la sedimentación y/o evaporación del líquido puede hacer que este comportamiento se vea afectado.

#### **4.3. Ensayo 2: Implementación de la bomba de llenado de granilla para puesta a punto en línea**

Después de utilizar la bomba para el llenado de la pantalla con la granilla, fue posible realizar una aplicación uniforme del material por los 23 cm de arrastre de la pantalla, obteniéndose una aplicación sobre baldosa de  $23 \times 23 \text{ cm}^2$ . Además, se obtuvieron de manera satisfactoria las figuras de las pantallas delfín sin los defectos producidos antes del uso de la bomba de alimentación, como se muestra en la Figura 22, por lo cual, el área por figura admisible pasa de ser  $3,46 \text{ cm}^2$  a  $11,38 \text{ cm}^2$ . Las baldosas cuya granilla se aplicó con la pantalla jarrón, siguieron presentando problemas de llenado, posiblemente debido al tamaño del área de la figura a llenar.

En este ensayo se ajustó igualmente la curva de calentamiento aumentando el tiempo del ciclo y la temperatura de la curva de calentamiento, lo cual ayudó a que se diera una mejor desgasificación de la baldosa eliminando el núcleo negro que se presentó en los ensayos anteriores. Lo anterior, debido a que el núcleo negro se da por a una combustión incompleta de residuos orgánicos que quedan dentro de la pasta cerámica, estas suelen ser formaciones carbonosas que se dan por la sustracción del oxígeno de la materia orgánica y a los compuestos de carbono. Estos se pueden formar por elementos que



afectan la permeabilidad a los gases de la pieza [2]. En este caso, la granilla es la que causa este efecto, por lo que el aumento del ciclo y del precalentamiento permite que la pasta esté en el horno el tiempo suficiente para que se dé correctamente la combustión del material orgánico.

Es necesario destacar que el exceso de granilla aplicada en las baldosas presentadas en la Figura 23 generan problemas tanto de lechosidad, como de núcleo negro. La altura de la pantalla permitió que se depositara más granilla, por lo cual se debe tener esta consideración para el ajuste de la altura de la pantalla para la producción en línea.

#### 4.4. Ensayo 3: Reformulación de la granilla para la utilización de un nuevo fundente

En la primera puesta a punto en línea se probó la granilla empastada GF1, a partir de los resultados obtenidos se propuso probar otra mezcla de granilla empastada, denominada GF2, que maneja las mismas proporciones de vehículo, granilla y base de GF1, mostradas en la Tabla 11, pero con una base diferente, pues se introdujo a la planta un nuevo fundente denominado fundente B, que según ensayos realizados en la empresa Sumicol, que suministra esta materia prima, permite obtener un mejor acabado estético (superficie más lisa) y una mayor transparencia, por lo que se propone su uso para la granilla empastada. Los resultados obtenidos en la evaluación en línea de la granilla GF2 se muestran en la siguiente Tabla.

**Tabla 14.** Propiedades y desempeño de la granilla GF2

Orden	P/L	Viscosidad	Sedimentación	Aplicabilidad	Relieve	Transparencia
GF1	1656,43	5240	1	3	3	si

A partir de los resultados obtenidos con la granilla GF2, se pudo establecer que, si bien

la granilla empastada es manejable, una mayor viscosidad puede ayudar a tener un mejor manejo y control sobre la misma. Por lo anterior y a partir de los resultados presentados en la Figura 8, se aumentó la cantidad de granilla en la formulación, sin embargo, con el objetivo de no aumentar significativamente la sedimentación se decide aumentar también la cantidad de fundente esto según lo presentado en la Figura 10.

La granilla empastada GF2 con el fundente B presentó un mayor brillo y transparencia por lo que se propuso seguir utilizando esta base para proyectos futuros con la granilla empastada.

#### 4.5. Ensayo 4: Reformulación de la granilla para mejorar la aplicabilidad

A partir de los resultados obtenidos en el ensayo 3 se ensayó nuevamente la granilla GF2 y una nueva formulación denominada granilla GF3 (Tabla 15), que se realizó según las recomendaciones previamente mencionadas. En la Tabla 16, se presentan las características, propiedades y desempeño para la nueva granilla empastada GF3

**Tabla 15.** Formulación de la granilla empastada GF3.

Vehículo	0,400
Granilla	0,413
Fundente	0,187

**Tabla 16.** Propiedades y desempeño de la granilla empastada GF2 y de la GF3

Orden	P/L	Viscosidad	Sedimentación	Aplicabilidad	Transparencia	Relieve
GF2	1667	4020	1	4	Si	2
GF3	1738	6100	1	1	Si	4

La nueva granilla empastada GF2 presentó un buen desempeño en línea, mostrando las mismas dificultades que en el ensayo anterior, mientras que la granilla GF3 no pudo ser





evaluada debido a que al utilizarse en la decoradora comenzó a taponar la pantalla haciendo que se generara un llenado incompleto y por lo tanto, una aplicación no uniforme.

## 5. CONCLUSIONES

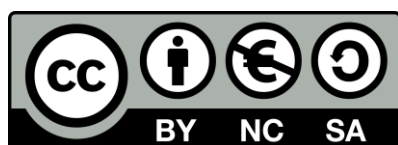
El mDOE fue realizado con los insumos establecidos de manera satisfactoria logrando resultados a nivel de laboratorio que permitieron la obtención de una nueva formulación de granilla empastada para su posterior escalamiento a nivel industrial. Las mediciones realizadas proporcionaron la información necesaria para entender los efectos de los distintos insumos utilizados sobre el comportamiento reológico de la granilla empastada al emplearse tanto a nivel de laboratorio como en línea.

El escalamiento de la formulación a línea pudo lograrse hasta nivel de ensayo en línea sobre baldosas cuya área de aplicación por figura fuese menor que  $11,38 \text{ cm}^2$ , siendo esta una restricción que se debe implementar para su uso en listellos con otras características o diseños. A partir de los ensayos realizados se determinó que la formulación obtenida puede ser utilizada para producción en línea con los diseños de listellos que cumplan con la restricción de área previamente establecida y empleando una bomba de llenado y mezclado, que suministre una cantidad suficiente y uniforme de material a la pantalla, la cual debe ubicarse a una altura determinada y constante y con una velocidad de aplicación de la granilla adecuada y controlada.

La combinación de la granilla empastada GF2 con el fundente B ofreció un brillo y una transparencia superiores, de igual manera la granilla GF1 presentó resultados estéricos aceptables para los productos establecidos.

## 6. REFERENCIAS

- [1] R. Giovannini, “*La serigrafía en la cerámica - Escuela Arte Industria*”, Ediciones Omega, S.A., vol. 1. 1989.
- [2] SCAMI y Asociación Española Técnicos Cerámicos, “*Tecnología de la fabricación de azulejos*”, IMPIVA. 1986.
- [3] E. Sánchez, J. García-Ten, y M. Regueiro, “*Materias para la industria cerámica española. Situación actual y perspectivas*”, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, vol. 45, núm. 1, pp. 1–12, feb. 2006, doi: 10.3989/cyv.2006.v45.i1.322.
- [4] J. A. Labarta Reyes, “*Cerámica Industrial: Producción de Pavimento y Revestimiento Cerámico*”, Revista VirtualPRO, 2011.
- [5] M. Valverde, “*El papel de la cola de granilla en la decoración cerámica: aplicaciones y beneficios*”, [En línea], Disponible en: <https://www.zschimmer-schwarz.es/noticias/que-es-la-tixotropia-en-la-ceramica/>, [Consultado: 15- de Nov-2023].
- [6] Sicer, “*Decoración cerámica: el uso de las granillas Sicer*”, [En línea], Disponible en: <https://blog.sicer.es/decoracion-ceramica-el-uso-de-las-granillas-sicer/>, [Consultado: 15- de Nov-2023].
- [7] A. Y. Malkin y A. I. Isayev, “*Rheology: Concepts, methods, and applications*”, 4a ed. Elsevier, 2022.
- [8] R. Moreno Botella, “*Reología de suspensiones cerámicas*”, Editorial CSIC., vol. 17. 2005.
- [9] SCAMI IBERICA S.A y Asociación Española Técnicos Cerámicos, “*Tecnología*



*cerámica aplicada*”, vol. 2. Faenza Editrice Ibérica, 2004.

[10] M. Valverde, “¿Qué es la tixotropía en la cerámica?” [En línea] Disponible en: <https://spiegato.com/es/que-es-la-tixotropia>, [Consultado: 15- de Nov-2023].

[11] R. Casasola, J. M. Rincón, y M. Romero, “Glass–ceramic glazes for ceramic tiles: a review”, *J Mater Sci*, vol. 47, núm. 2, pp. 553–582, ene. 2012, doi: 10.1007/s10853-011-5981-y.

[12] L. F. Acevedo Tobón, “Escalamiento a nivel semi-industrial del proceso de adecuación del tamaño de partícula de residuos [de corte de vidrio para el esmaltado y decoración de baldosas cerámicas](#)”, [Tesis de pregrado] Universidad de Antioquia, Medellín, 2020.

[13] J. A. Rios Parra, “Alternativa para sustituir el método de aplicación de granilla en la decoración de baldosas cerámicas”, [Tesis de pregrado] Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 20

