

Innovació ceràmica i medi ambient

GUILLERMO MONRÓS
Universitat Jaume I

1. Introducció

Nathan Rosenberg, del Departament d'Economia de Stanford (EUA), expert en polítiques d'innovació, reflexiona sobre el fet que l'economia espanyola és la quinta d'Europa en PIB però la catorze en I+D+i, per la qual cosa conclou: «Vostés hauran de canviar de direcció. No podran explotar mai més la mà d'obra barata, perquè ja no ho és. Si no desenvolupen nous productes i els incorporen després a processos industrials, tindran problemes. Patiran».

Les autoritats espanyoles van optar pel foment de la investigació al si de les empreses per mitjà de la deducció de les despeses en I+D+i de l'impost de societats a través de l'Article 33 de la Llei 43/1995 de 27 de desembre, de l'Impost sobre Societats. La realització d'activitats de recerca i desenvolupament dóna dret a practicar una deducció de la quota íntegra del 20 per 100 de les despeses efectuades en el període impositiu per aquest concepte. D'acord amb aquest article 33, es considerarà investigació a la indagació original i planificada que persegueix descobrir nous coneixements i una superior comprensió en l'àmbit científic o tecnològic, i es considera desenvolupament a l'aplicació dels resultats de la recerca o de qualsevol altre tipus de coneixement científic per a la fabricació de nous materials o productes o per al disseny de nous processos o sistemes de producció, així com per a la millora tecnològica substancial de materials, productes, processos o sistemes preexistents. La certificació d'aquestes despeses es va establir pel Reial Decret 1432/2003 (BOE 29-11-2003), de 21 de novembre, que regula l'emissió pel ministeri competent d'informes motivats relatius al compliment de requisits científics i tecnològics, a efectes de l'aplicació i interpretació de deduccions fiscals per activitats d'investigació i desenvolupament i innovació tecnològica. Així mateix la innovació se certifica a través Sistema de certificació normalitzada 166002.

Així les coses, la subvenció a la innovació a Espanya en 2005 era molt interessant. L'ajuda final en dòlars per dòlar invertit en I+D+i en aqueix any és la indicada en la Taula 1.

Taula 1. Ajuda final en dòlars per dòlar invertit en I+D+i en 2005 (font INE).

Portugal	0,355
Espanya	0,163
UK	0,096
EUA	0,090
Itàlia	0,026
Alemanya	0,026
Holanda	0,003

El resultat d'aquesta situació va estar el reclam perquè la I+D, aparentment espanyola, fora realitzada per filials multinacionals que van traslladar els seus centres de recerca. Com resultat, el govern va pretendre eliminar gradualment les ajudes fins al 2012 però per ara es manté el 50% de subvenció a personal; però les girades en la política d'innovació generen congelació. No obstant, la innovació és substancial per a la internacionalització de l'empresa que desenvolupa una deslocalització-internacionalització racional. Jacinto Soler de "Hispania Consultoria", recull la dada que només un 0,04% d'empreses assentades a Xina i Índia són espanyoles, només suposen l'1% de la inversió en l'estranger, encara que creixen al 10% (Alemanya el 20%). Total 101 empreses (78 a Xina, 23 Índia, 22 Japó). En general, la multinacional espanyola valora més Llatinoamèrica al considerar Xina i Índia d'alt risc i molt més difícil la relació cultural i sociològica.

Innovació prové del llatí *innovare*, que significa, acte o efecte d'innovar, tornar-se nou o renovar, introduir una novetat. Suposa la preexistència de quelcom que ara es modifica, altera, canvia, muda, transforma, transmuta, diversa, corregeix, rectifica..., en definitiva innovar és fer el mateix d'una altra manera, millor. Alguns autors entenen que la innovació d'una regió està associada a desenvolupaments d'investigació (I+D), de manera que la innovació la mesuren a través del nombre de patents i altres models d'utilitat. Des d'aquesta perspectiva la Comunitat Valenciana és la tercera comunitat autònoma espanyola en sol·licituds d'invençions darrere de Catalunya i Madrid. En 2006 a la Comunitat Valenciana es van presentar 831 sol·licituds de patents i models d'utilitat i 5.677 de marques registrades a l'Oficina Espanyola de Patents i Marques. En l'activitat inventiva (relació de nombre de sol·licituds i habitants de la comunitat autònoma), també és la tercera (però darrere ara de Catalunya i Navarra), amb 200 sol·licituds per milió d'habitants, en 2001 van estar 212, a Espanya la mitjana de 2006 va estar de 141 enfront de 134 al 2001.

No obstant, la innovació és més que patents i models d'utilitat, en paraules d'E.M. Rogers (2003, 17):

[...] és una idea, pràctica o objecte que és percebut com a nou per un individu o una altra unitat d'adopció" o la "materialització dels avanços que es deriven del coneixement acumulat i que es concreta en la creació, introducció o venda i difusió de nous i millorats processos, productes i procediments en la societat.

En un sentit ampli es pot parlar d'innovació de sistemes, capacitats, possibilitats i funcionalitats (Monrós, 2007). Des d'aquesta perspectiva, la ceràmica plana vidriada industrial europea es desenvolupa en dos *clusters* o entramats empresarials interactius enclavats en l'entorn de Sassuolo (Itàlia) i al de Castelló (Espanya) (figura 1). Ambdós districtes conformen cada vegada un conjunt europeu més interrelacionat enfront de les produccions en districtes emergents de Llatinoamèrica i Àsia. Es tracta d'un sector que ha basat el seu desenvolupament en la innovació tecnològica. Innovació profunda en sistemes de cocció passant dels forns moruns, al forn túnel i al forn monoestrat d'alta eficiència energètica. També en sistemes de decoració, premsat i assecat. Si bé la innovació en maquinària i equipament ha estat sempre italiana, la innovació de procés és compartida i l'associada a vidriats és clarament espanyola al radicar al districte de Castelló les principals empreses de frites i esmalts del món. És important destacar en aquest sentit

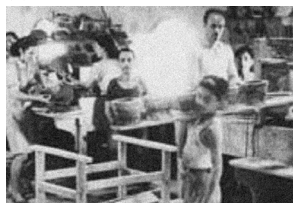
el desenvolupament de la tecnologia de monococció porosa per la que Torrecid S.A. va rebre un alfa d'or en 1985 (www.secv.s, Nelson i Rosenberg, 1993) o l'inici per Todagrés S.A. del procés d'atomització de pols d'argila (*spray drying*) al voltant de 1979, exemple directe d'innovació horitzontal ja que es va traslladar des de l'experiència en el conformat de grànuls alimentaris, cas de la llet en pols o el cafè instantani, un procés que diferencia la producció de Castelló i de Sassuolo, on s'havia optat per sistemes via seca (Molina-Morales, 2002; Russo, 1996) (Figura 1).

A pesar del pes de la innovació en el sector industrial de la ceràmica plana vidriada, no destaca ni per quantitat ni qualitat de patents i models d'utilitat, moltes vegades per considerar-les poc efectius. No obstant, recentment l'interés per la utilització d'aquestes ferramentes ha augmentat i s'ha concretat en un cert desenvolupament de les mateixes.

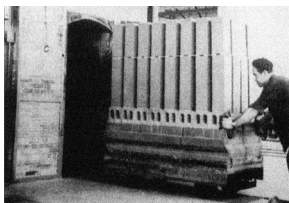
La recerca de nous nínxols de venda i augments del valor afegit en el producte requereixen un esforç en innovació en la producció ceràmica que se centra al desenvolupament de noves capacitats i prestacions dels materials, que els permeten competir amb el parquet o la pedra natural, així com noves possibilitats i funcionalitats que permeten que els taulells colonitzen hàbitats i localitzacions noves al camp de la indústria i els serveis. La innovació ha estat i ha de estar el camí cap a la viabilitat i sostenibilitat de la ceràmica vidriada europea.

Figura 1. Les etapes ceràmiques: (I) producció artesanal a principis segle xx (Ceràmica Imola-Itàlia), (II) producció tradicional amb forn túnel i serigrafia 1950-1980, (III) producció actual: atomitzador, premsa hidràulica i forn monoestrat.

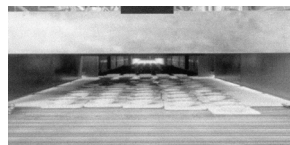
(I)



(II)



(III)



La Innovació en la ceràmica plana vidriada sempre ha redundat en millores ambientals. Les quatre grans innovacions en el sector que ha resultat en les millors tecnologies disponibles bé podem considerar-ne les següents: (a) la introducció de la monococcia amb forn monoestrat, inductora d'una gran millora en l'eficiència energètica i en l'eliminació del perillós plom als esmalts, (b) la introducció de sistemes de preparació de granulats ceràmics per a premsa: cas de l'atomitzat ceràmic, associat a cogeneració i a reducció de materials, o les innovadores tecnologies via seca de preparació de grànuls ceràmics, (c) la introducció de premses hidràuliques d'alta potència i la millora en els sistemes de compactació que indueixen millores d'estalvi energètic al facilitar els processos de sinterització tèrmica i sobretot de reducció de matèria primera en el conformat per unitat de superfície, (d) el desenvolupament de tècniques de decoració més eficients amb els materials com va estar en un principi el sistema de serigrafia (*silk screen printing*) i en l'actualitat la decoració per mitjà d'injecció de tinta (*ink jet*).

2. Monococcia amb gas natural en forn monoestrat

La necessitat de materials ceràmics en la reconstrucció de la postguerra amb els anomenats “plans de la vivenda” i sobretot el *boom* turístic dels primers anys 60, indueixen la necessitat d'escometre grans produccions a preus competitius i amb millor qualitat que la cocció discontinua i integral (les empreses realitzaven tot el procés) del forn morú, no permetien. Açò s'aconsegueix a Itàlia als anys 50 per mitjà de la utilització del forn túnel i genera una forta crisi de reconversió del sector a Espanya, en irrompre en el mercat el producte italià. Entre 1965 i 1968 tanquen el 20% de les empreses que no es poden convertir a la nova tecnologia contínua i parcialment especialitzada. Apareixen les cooperatives per a fabricar el bescuit com Azuliber, Inalco, Taulell i altres, les esmalteres o fonedores per a fabricar frites com Torrecid o Esmalglass o l'arribada de la primera multinacional del sector d'esmalts ceràmics Ferro Enamel i els colorificis, que es dediquen en exclusiva a la producció de pigments i colorants ceràmics, inicialment localitzats a Manises (Elcom, Lahuerta...), també el desenvolupament tímid de la indústria de maquinària ceràmica i auxiliar de manteniment que naix molt dependent del sector italià del que encara no ha aconseguit alliberar-se. Per a aquest canvi tecnològic es van intentar combustibles pintorescos com la serradura fluïditzada injectada; no obstant, es va haver d'abandonar el combustible base biomassa de sempre en favor del fueloil més estable i manejable.

Aquesta producció amb tecnologia “tradicional” permet triplicar la producció dels districtes ceràmics de Sassuolo i Castelló, que passen de 80 Mm²/any i 21 Mm²/any en 1966, a produccions de 255 i 66 Mm²/any respectivament en 1976.

La producció d'aquesta etapa utilitza esmalts base plom, amb dos importants problemes ambientals associats a la producció ceràmica: la contaminació atmosfèrica induïda per la combustió del fueloil i la contaminació per plom.

La utilització de fueloil, que és una de les fraccions residuals de la destil·lació del petroli, genera fortes emissions, fonamentalment partícules i SO₂. Aquestes emissions són importants encara que inferiors a les generades per a realitzar la mateixa producció amb biomassa tradicional. Aquesta contaminació va tindre poca transcendència a Espanya, on la producció era encara poc significativa, encara que concentrada, i la tardança de la

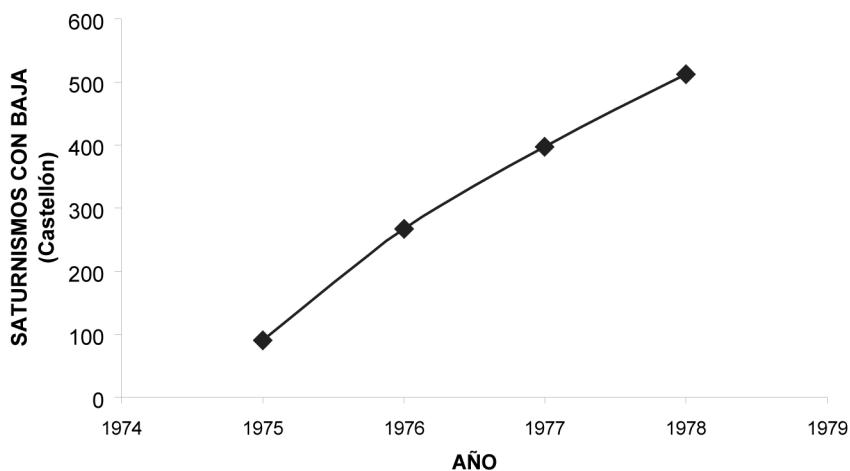
primera norma sectorial sobre ambient atmosfèric que data de 1972: la “Llei de protecció de l’ambient atmosfèric” LPAA 38/1972 desenvolupada per mitjà del reglament 833/1975 i l’O.M. de 18 d’octubre de 1976 sobre prevenció i correcció de la contaminació atmosfèrica d’origen industrial.

El reglament 833/1975 imposa com a màxim d’emissió 150 mg/Nm³ en partícules i 4.300 en SO₂ a partir de 1982; a més a més, la tremenda commoció política de la transició espanyola no va estar precisament el millor marc per al control administratiu de les indústries més enllà de les considerades tipus A en el nomenclàtor del “Reglament d’activitats molestes, insalubres, nocives i perilloses” de 1961 (RAMINP), on la indústria del taulell apareix classificada tipus B. A Itàlia, amb produccions molt més elevades i també concentrades en un districte poc extens, l’aplicació de restriccions ambientals i l’obligació d’establir sistemes de correcció va obligar a la indústria a pensar en reduccions de costos de depuració.

Així mateix, la utilització d’esmalts amb plom va produir un seriós problema, no sols ambiental. Amb les emissions de plom de la indústria del taulell i d’esmalts ceràmics competint amb les emissions de plom de les gasolines dels motors d’explosió, que utilitzaven el plomtetraetil com a additiu antidetonant, resultava també un problema d’higiene laboral. Al 1975 el nombre de baixes laborals d’empleats del sector del taulell per saturnisme va estar de 90 i va créixer linealment fins a 512 en 1978, sobre una massa laboral, en aquells anys, en torn a 14.000 (Noguero, 1979). El plumbisme era una seriosa amenaça per al sector (figura 2).

La maduresa de la tecnologia de bicocció i la seua estabilitat va portar a la producció cooperativa, en alguns casos, i a l’especialització en altres del bescuit o suport porós: Azuliber, Taulell o Pavigres són exemples d’aquest tipus d’empreses nascudes per a prestar servei de bescuit ceràmic a les seues associades i a altres clients especialitzats en la segona cocció de “fi”.

Figura 2. Evolució de les xifres de baixes laborals per plumbisme en la dècada dels 70 (Noguero, 1979).



L'associació gas natural-monococcio en monostrat introduïda entre 1976-1986 presenta importants avantatges que es van imposar sobre la cocció tradicional en forn túnel (Monrós, 2007; Monrós i altres, 2000):

(i) Un important estalvi energètic: no associat al cost del combustible (el preu del gas natural es fixa en funció del cost del cru de petroli), sinó a la disminució de la càrrega bruta en cocció ja que no són necessàries les "casilles" refractàries.

(ii) Alt control de l'atmosfera del forn: que permet una alta reproduïbilitat del producte amb poques baixes de producció.

(iii) Estalvi en materials: l'eliminació de casilles i les plaques de refractari així com la disminució de residus de producte desclassificat.

(iv) Permet una alta flexibilitat en la producció: en relació amb la possibilitat de produir qualsevol format, que en forn tradicional s'havia diversificat però sobre la base d'intercanviabilitat de dimensions de les casilles i/o plaques de refractari (20x30, 15x20 amb 20x20, 15x15), i també referida a la possibilitat d'apagat-encesa ràpida del forn que li confereix alt interès en eventualitats excepcionals, però no tant en parades de cap de setmana com en un primer moment es presagiava.

(v) Una dràstica disminució de les emissions: el gas natural té una composició mitjana de metà CH_4 86%, età 7,6%, propà 2,4% i butà 1%, a més de nitrogen 3%, en una proporció màssica C/H=3. En canvi, el fueloil presenta una alta proporció en carboni, entorn de C/H=8 i sobretot una alta proporció en sofre, de l'orde del 2,7% en el fueloil núm.1 i 3,6% en el núm.2. La biomassa tampoc presenta sofre en proporció significativa, inferior al 0,1%. El resultat és una menor proporció i varietat de compostos orgànics no cremats, SO_2 i una menor quantitat de CO_2 emès per unitat d'energia produïda.

(vi) Eliminació del plumbisme: la nova tecnologia té serioses dificultats amb la producció de materials ceràmics amb suports porosos, produïts amb pasta roja fins aqueix moment, tant a Itàlia com a Espanya. De fet, Itàlia, que dominava fonamentalment el sector de paviment ceràmic, es decanta cap a produccions gresificades en monococcio i decideix utilitzar argiles blanques no carbonatades. Els esmalts de plom no són utilitzables a les temperatures de cocció del gres de pasta roja, decaient el seu ús de forma dràstica i amb ell la incidència del plumbisme. Entre 1989 i 1993 no hi ha baixes per saturnisme en el sector, en 1994 hi ha 3 i en 1995 es constaten ja 4 iniciant-se un ascens gradual associat amb la introducció de plantes de peces especials cuites en tercer foc que utilitzen esmalts plúmbsics.

3. Sistemes de preparació de grànuls

Encara que l'extrusió és una metodologia significativa en el conformat de materials de la ceràmica plana vidriada, no és menys cert que el premsat és el mètode de conformat majoritari. Els mètodes tradicionals de preparació de pols per a ser conformats en peces ceràmiques per premsat van estar via humida en els processos artesanals (figura 1). Però en la metodologia actual conviuen la preparació de granulats via humida o atomitzat (*spray drying*) ja mencionat anteriorment (Hughes i Bohor, 1970) amb els moderns granulats via seca (www.manfredinieschianchi.com).

La pols atomitzada s'obté per un procés d'assecat d'una suspensió aquosa de la pasta ceràmica (barbotina) que, polvoritzada en fines gotes, entra en contacte amb aire calent

per a produir un producte sòlid de baix contingut en aigua. La humitat de la barbotina, oscil·la entre 0,30-0,45 kg. aigua/kg. fang sec; després del procés d'atomització la humitat es redueix a 0,05-0,07 kg. d'aigua / kg. de sòlid sec. En el procés d'assecat per atomització (figura 3), la barbotina, procedent de les basses d'emmagatzemament de les plantes de mòlta (1 en figura 3.b), amb un contingut en sòlids entre el 60 i el 70 % i amb una viscositat adequada (al voltant de 1.000 cP), és bombada per mitjà de bombes de pistó (2, figura 3.b) al sistema de polvorització (3, 4 figura 3.b) que és assecada pel front d'aire calent a 350-500°C (entrada superior i ventilador en 5, 6 figura 3,b). Les partícules són eliminades per mitjà d'un cicló i un col·lector de mànegues en sèrie (6, 9 en figura 3.b).

El temps de residència de les gotes en l'atomitzador és molt curt. En 4-6 segons el fort gradient tèrmic barbotina-aire provoca la instantània vaporització de l'aigua que exerceix una potent pressió a l'interior del grànul, provocant una bossa d'expansió que obri un xicotet orifici que facilita l'evacuació del vapor, produint grànuls esfèrics porosos buits (figura 3.c, dreta). És important mantindre aïllats aquests grànuls evitant l'aglomeració excessiva (figura 3c. esquerra). Entre les fortaleces ambientals d'aquest processat cal destacar:

(i) Reducció de baixes: obtenció de grànuls més o menys esfèrics, buits i de granulometria uniforme; l'alta fluidesa de la pols permet un eficaç ompliment dels motlles de premsa així com el conformat per premsat de peces de gran format, disminuint les baixes i estalviant, per tant, en materials.

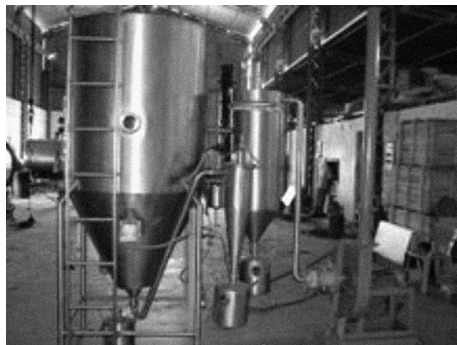
(ii) Reducció d'operacions i per tant de residus: l'assecat i la granulació es desenvolupen simultàniament en el mateix equip amb un control operacional de les variables molt simple encara que adaptat a les limitacions de la instal·lació.

(iii) Caràcter continu del procés; la total automatització que l'atomització permet redunda en disminució de pèrdues i gestió de restes de neteja.

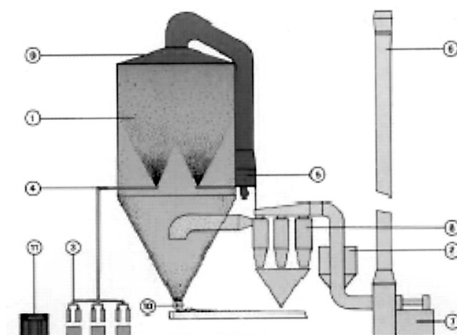
(iv) Eficiència energètica: encara que el cost energètic de l'atomització és molt elevat s'ajusta amb l'aprofitament de la calor dels gasos residuals en els assecadors i generació elèctrica per mitjà de la implantació de turbines de cogeneració.

Figura 3. (a) Atomitzador ceràmic artesà, (b) esquema d'un atomitzador, (c) agregació no desitjada de grànuls i grànul aïllat visionats per microscòpia electrònica d'escombratge, (d) esquema d'una instal·lació de granulat via seca.

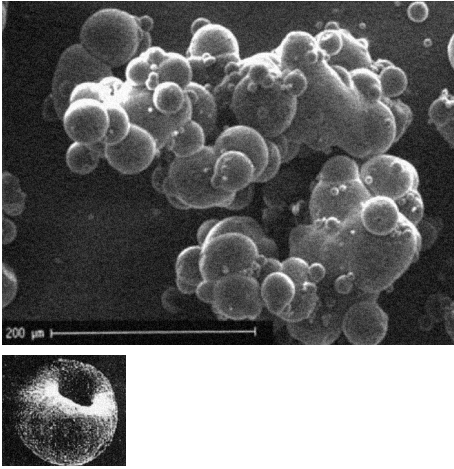
(a)



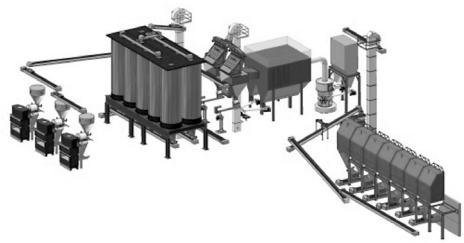
(b)



(c)



(d)



De forma alternativa, es pot desenvolupar l'obtenció de granulats aptes per a premsat per mitjà d'un procés via seca que comporta les següents etapes (www.manfredinieschianchi.com), figura 3.d:

1. Assecat de les matèries primeres amb humitat superior al 20%.
2. Dosificació dels components de la pasta amb sistema de pesat.
3. Mòlta primària de prerefinament.
4. Mòlta de refinament/assecat/selecció granulomètrica.
5. Tamisació de control i desesferització.
6. Homogeneització, humidificació/granulació amb control de la humitat.
7. Emmagatzemament i alimentació premses amb homogeneitzador a tamís rotatori.

Les fortaleeses ambientals del granulat via seca són les següents:

- (i) Alta eficiència energètica: la granulació via seca suposa una gran reducció del consum tèrmic i elèctric respecte al sistema d'atomització.
- (ii) Economia de materials: la via seca permet la utilització de matèries primeres més econòmiques descartades per problemes de viscositat en el procés humit.
- (iii) Absència d'additius: la via seca no precisa de productes defloculants ni tampoc d'additius estabilitzants (acetat de polivinil PVA), afegits per a mantindre l'estabilitat de la peça en verd, o lubricants (glicerina, etilenglicol) que milloren la fluïdesa del granulat per a l'ompliment dels motlles.
- (iv) Sòl utilitzat eficaçment: la instal·lació ocupa poc espai en relació a la via humida.
- (v) Alta eficiència del consum d'aigua.
- (vi) Baixes emissions de partícules i fàcil correcció de les existents.
- (vii) Reducció en la utilització de l'esmalt i engobe en la fase d'esmaltació gràcies a la superfície extremadament llisa del suport obtingut.

En la taula 2 es comparen els dos tipus de granulats des de la perspectiva dels consums.

Taula 2. Comparació de consums en la preparació de granulats (font ACIMAC, Associazione Costruttori Italiani Macchine Attrezzature Ceramica, <www.acimac.it>).

	VIA SECA	VIA HUMIDA
Aigua (l/t)	36	266
Consum elèctric (kWh/t)	15	40
Gas Natural (m ³ /t)	5 (12% humitat)	45

Les dades de la taula 2 posen de manifest la fortalesa del mètode de granulació via seca enfront de la via humida: factors energètics de 980-2.200 kJ/kg al *spray drying* enfront de 250-750 kJ/kg al procés via seca segons Environmental Health and Safety Guidelines for Ceramic Tile de l'International Finance Group (World Bank Group). Només la cogeneració pot fer competitiva l'atomització des de la perspectiva de consum energètic. La preponderància dels mètodes via humida en el districte de Castelló comporta dos fets ambientals d'interès:

(a) Una certa prevalença de partícules sedimentables i PM10 en el districte de Castelló en comparar les dades amb els del districte italià de Sassuolo, encara que en els dos districtes ceràmics se superen els límits europeus per a PM10.

Així, les dades de l'ARPA (Agenzia Regionale Prevenzione Ambientale) d'Emilia Romagna (àrea Agglomerato R5-MO que correspon al districte ceràmic) indica 50 superacions del límit de 50 µg/Nm³ (mitjana diària) a l'estació de Fiorano Modenese per a l'any 2007. De forma semblant, la Conselleria de Medi Ambient de la Generalitat Valenciana en el seu estudi per al 2006 a l'àrea ES1003 Millars-Penyagolosa (A. Costanera) que inclou el districte ceràmic, indica 63 superacions de PM10 a l'Alcora, amb mitjana anual de 37,9 µg/Nm³, i 19 superacions a Vila-real on amb 40,2 µg/Nm³, se supera lleugerament el límit anual de 40 µg/Nm³. L'estació de Borriana amb 25 superacions, presenta taxes relativament altes d'arsènic en el particulat (4,23 ng/Nm³, no superant el límit previst per al 2013 de 6 ng/Nm³). Les dades pendents d'interpretació oficial de 2007 indiquen 35 superacions PM10 horàries a l'Alcora, a falta de dades en 60 dies, i a falta de dades per a uns 90 dies, 128 superacions a Almassora. Si bé ambdós situacions són semblants, l'entorn del districte italià amb forta presència industrial no ceràmic presenta dades de pitjor qualitat (les estacions de la veïna Mòdena, presenten 120 superacions en PM10). Aquest entorn industrial no ceràmic també es posa de manifest amb pitjors dades relatives de presència de NO₂ al districte italià (encara que en aquest cas mai se superen els límits arbitrats per la Unió Europea). Així, al 2006 l'Alcora i Almassora presenten les dades més altes en el districte espanyol (24 i 23 µg/Nm³ en màxima mitjana horària del dia respectivament, i 11 a Onda) enfront de valors entre 50-170 µg/Nm³ mesurats en l'estació de Sassuolo. Encara que sense superar-se en cap dels dos districtes ni els valors màxims horaris en un dia, 230 µg/Nm³ al 2007, ni l'anyal de 40 µg/Nm³ en cap cas (ARPA Agenzia Regionale Prevenzione Ambientale d'Emilia Romagna, <www.arpa.emr.it> i Conselleria de Medi Ambient de la Generalitat Valenciana, Qualitat de l'Aire, <www.cmv.gva.es>).

Finalment, Ranzi Andrea, de l'ARPA d'Emilia Romagna, anteriorment indicada, manifesta que l'estudi epidemiològic sobre les pertorbacions respiratòries en xiquets d'escola elemental en tres àrees de la regió d'Emilia Romagna, que inclou el districte ceràmic, denominat "l'AIRE", confirma que en l'àrea industrial del districte ceràmic de Sassuolo, es detecten taxes de patologies respiratòries més elevades associades al major grau de contaminació atmosfèrica (A.R.R.T. Associazione Romagnola Ricerca di Tumori). En el districte espanyol no hi ha dades epidemiològiques publicades al respecte.

(b) La incorporació, d'atomitzadors i sistemes de cogeneració associats a la fabricació de taulellets, al mercat de drets de la Directiva 2003/87 del Parlament Europeu i del Consell, de 13 d'octubre del 2003, per la qual s'estableix un règim per al comerç de drets d'emissió de gasos d'efecte hivernacle en la Comunitat.

La fabricació de taulells pròpiament dita queda exclosa del mercat de drets per no superar el líndar de l'epígraf 1.8 de l'Annex I de la directiva:

Instal·lacions per a la fabricació de productes ceràmics per mitjà d'enfornada, en particular de teules, rajoles, rajoles refractaris, taulellets, gres ceràmic o porcellanes, amb una capacitat de producció superior a 75 tones per dia, i, una capacitat d'enfornada de més de 4 m³ i de més de 300 kg/m³ de densitat de càrrega per forn.

El forn monoestrat no permet densitats de càrrega superiors a 300 Kg/m³ per forn.

En aquest sentit, el sector de taulells espanyols té assignades en el Pla 2005-2007 0,875 MtCO₂eq/any (l'assignació efectiva en 2005 va estar 0,908 MtCO₂eq/any (milions de tones equivalents de CO₂ a l'any) i 1,438 MtCO₂eq /any al Pla 2008-2012. L'augment es deu al fet que ara, el sector del taulell inclou els atomitzadors, dispositius que en el Pla 2005-2007 es van classificar com a instal·lacions de l'epígraf 1.c de la Llei. Caldria sumar unes 0,5 Mt de CO₂ a les emissions i assignacions 2005-2007 amb l'objecte de comparar amb l'assignació en el Pla 2008-2012. El districte ceràmic italià, amb baixa presència de l'atomització i cogeneració associada, està exclòs del mercat, només s'assignen 0,8 MtCO₂eq/any per al conjunt general de la ceràmica («Impianti di produzione di ceràmica e laterizi», Ministero dell'Ambiente e della Tutella del Territorio e del Mare, 2007).

4. Premses d'alt rendiment

El procediment predominant de conformació de les peces és el premsat en sec (5-7% d'humitat), per mitjà de l'ús de premses. En la figura 4 es presenta l'evolució de premses des de les manuals de principis de segle xx, les de fricció utilitzades en els anys 50-60 i les hidràuliques que van irrompre en els anys 70 del passat segle. Aquest procediment de conformació de peça opera per acció d'una compressió mecànica de la pasta en el motlle i representa un dels procediments més econòmics de la fabricació de productes ceràmics de geometria regular.

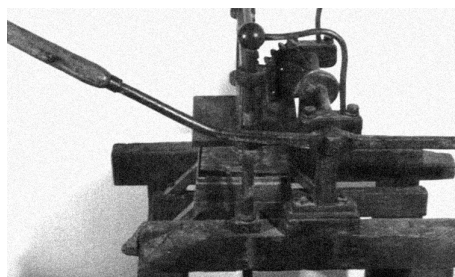
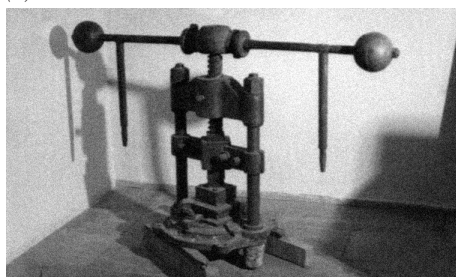
El sistema de premsat es basa en premses oleodinàmiques que realitzen el moviment del pistó contra la matriu per mitjà de la compressió d'oli i presenten una sèrie de característiques com ara: elevada força de compactació, alta productivitat, facilitat de regulació i constància en el temps del cicle de premsat establert.

L'evolució del motlle ha anat paral·lela a l'evolució tecnològica del procés de fabricació de taulells ceràmics i, com és lògic, estretament lligada a la de les premses. Des de les primeres premses manuals, el motlle ha experimentat molts canvis, encara que és possible identificar dos importants transformacions: la primera té lloc amb l'automatització del procés de premsat i coincideix en el temps amb la primera reconversió industrial, a principis dels anys 60. És potser la més profunda transformació del motlle per a taulells, ja que afecta la seua pròpia concepció perquè es passa del compost per caixa i punxons de les premses d'eix i elèctriques als més complexos de tipus espill i penetrants (la cara llisa la conforma el punxó inferior i el relleu del dors el superior en els penetrants, en els motlles espill és a l'inrevés), l'estructura dels quals s'ha mantingut fins a l'actualitat. El factor que va determinar aquesta profunda transformació és, sens dubte, l'automatització de l'extracció del taulell premsat, que fins llavors es realitzava manualment per mitjà d'un mecanisme a pedal que accionava el punxó inferior. La introducció dels extractors a molls amb els pistons hidràulics per a la primera i segona caigudes de plats va obligar a l'adaptació del motlle i va permetre, d'altra banda, la fabricació de motlles amb diverses eixides, la qual cosa va suposar, junt amb l'alta velocitat d'aquestes premses i la reducció del nombre d'operaris necessaris per a la seua conducció, un important augment de la productivitat de la planta (<www.macer.es>).

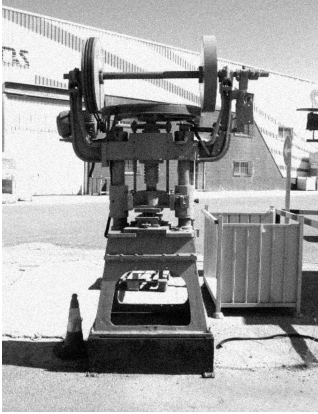
A més a més, les premses s'han desenvolupat molt en els últims anys i són equips amb automatismes molt sofisticats fàcilment regulables i molt versàtils. El motlle per al premsat en sec és un complicat sistema pensat per a treballar a altes pressions i elevades produccions. En l'actualitat és normal treballar amb premses de més de 5.000 tones, el que dóna idea de la robustesa del motlle. El motlle es fabrica en acer especial que ha d'estar cuidadosament rectificat per a evitar defectes en operació. En la figura 4b es presenta un motlle amb dos eixides. El punxó normalment calefactat (no apareix en figura 4b) té estampada la costella o relleu de la part inferior del taulellet. En la primavera de 2007 es va instal·lar la premsa PH 7500 XXL amb llum de 2.450 mm i 7.500 tones de màxima força de premsant a l'Alcora, la més gran de les utilitzades en la compactació de taulellets fins aqueix moment. Permet el premsat simultani de dos unitats de 800x800 mm de gres porcellànic per exemple (<www.sacmi.com>).

Figura 4. Premsat: (a) premses manuals de boles i de palanca (1910, Museu del Taulellet, Onda), (b) premsa de fricció, (c) línia de premsat, (b) seqüència del premsat i motlle.

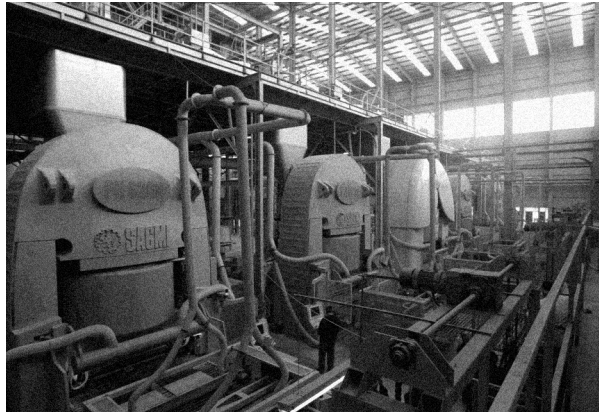
(a)



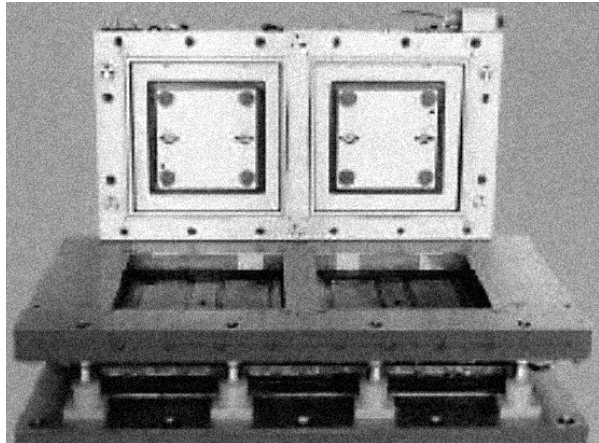
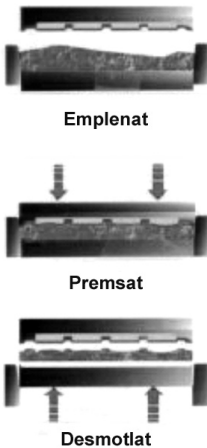
(b)



(c)



(d)



La premsa ja no és un objecte passiu en la producció ceràmica, a qui només se li demana que conforme amb alta productivitat i sense defectes. Amb la introducció de sistemes basats en la tecnologia productiva del doble premsat s'han desenvolupat productes ceràmics, particularment en gres porcellànic, dirigit a la imitació de productes naturals (marbres, granits, etc.) i constituït per un suport ceràmic i un recobriment superficial oportunament decorat. D'aquesta manera, s'ha ampliat la gamma dels efectes realitzables “en premsat”, sense afectar la productivitat de les línies.

En aquest sentit, l'últim desenvolupament d'aquesta tecnologia, consisteix en la realització de suports ceràmics precompactats amb un procediment continu. S'eviten d'aquesta manera les limitacions associades als tradicionals sistemes de càrrega i compactació, aconseguint així una decoració total, també a l'interior de la massa de la peça. El nou procés es pot resumir de la forma següent: (a) alimentació de pols per mitjà d'una cinta, amb la possibilitat d'obtenir efectes a l'interior de la massa (ratlles pintades,

peces amb tons diferents, etc.) actuant directament sobre la deposició de la pols en la cinta; (b) precompactació contínua de la grossària de la pols directament sobre la cinta transportadora, fins a obtenir valors de densitat i resistència mecànica intermedis respecte a la premsada final; (c) retall en moviment de la banda contínua prepremsada en formats compatibles amb la premsada final; (d) decoració superficial de les peces precompactades, combinant les més variades tècniques actualment disponibles; (e) introducció en el motlle i repremsat de les peces fins valors de densitat i resistència mecànica tipus; (f) eventual reducció a formats més xicotets per mitjà del tall en cru. El procés permet fabricar làmines i taulells ceràmics de qualsevol dimensió i grossària, particularment decorats en la superfície i en l'interior, a una elevada velocitat. D'altra banda, les possibles variacions dels efectes estètics són pràcticament il·limitades, al no estar vinculades ni a la forma ni a la dimensió dels sistemes de càrrega (Ricci i Bresciani, 2005).

La millora en el premsat ha disminuït la grossària del taulell permetent passar de consums en materials de l'orde de 50 Kg/m² a només 20 en els últims 50 anys. L'estalvi en materials i en energia de cocció supera el 60% per metre quadrat produït.

5. Decoració d'alta eficiència: *ink jet*

La decoració *ink jet* és una metodologia molt recent (Parkinson, 1977; Calvert, 2001; Zhao i Evans, 2002). En 1951, Elmquist va ser el primer a dissenyar la primera aplicació pràctica de la metodologia CIJ (Continuous Ink Jet) per a una cinta gravadora. Winston va desenvolupar el primer teletip imprès per CIJ i en 1968 apareix la primera impressora comercial, la 9600 d'AB Dick. En l'antiga tecnologia CIJ, un corrent continu de gotes de tinta conductores de l'electricitat es carreguen elèctricament i es llancen sobre el substrat, posteriorment es dispersen selectivament per un camp elèctric. El DOD (Drop On Demand) *ink jet* va estar desenvolupat més tard a fi de produir únicament les gotes necessàries. En la tècnica TIJ (Thermal Ink Jet), les gotes es formen a partir de la pressió generada per les bombolles dins de les embocadures per mitjà d'un mecanisme de calefacció local (figura 4.a). Recentment, en la tècnica PIJ (Piezoelectric Ink Jet), les gotes es produeixen per pressió generada per la deformació d'una peça piezoelèctrica col·locada en l'embocadura quan s'aplica un camp elèctric (figura 5.b).

Les tintes *ink jet* s'utilitzen en el disseny de materials ceràmics avançats aplicables al món de l'electrònica. La figura 5.c mostra una estructura bidimensional fabricada amb ZrO₂ per *ink jet* amb una resolució de 170±10 μm. Les tintes amb un contingut de càrrega en sòlid del 14% en volum és modifiqueu a fi d'obtenir propietats reològiques inusuals que permeten nous reptes de disseny de materials. Així mateix, es poden fabricar estructures tridimensionals fabricades per aplicació directa de tintes *ink jet*. L'adequació reològica de les tintes és fonamental; la metodologia es descriu en (Armster i altres, 2002).

La tecnologia de decoració *ink jet* s'ha utilitzat en substrats no ceràmics com ara tèxtil, paper,... bàsicament emprant la tècnica TIJ i amb tintes orgàniques. En el cas de la decoració de peces ceràmiques, aquesta tècnica ha despertat un enorme interès a causa de diversos avantatges (Monrós i altres, 2003):

(a) Absència de contacte entre l'aplicador i la superfície a decorar evitant moltes ruptures i defectes d'impressió per friccions.

(b) Obtenció d'imatges amb alta resolució. La tècnica *ink jet* permet llançar entre 2000-5000 gotes/cm de forma estrictament controlada. Emprant els mètodes de serigrafia, calcografia o flexografia, la resolució es troba molt limitada. A més, les imatges amb qualitat fotogràfica poden ser cuidadosament reproduïdes per mitjà d'una aplicació digital monitoritzada.

(c) La baixa resistència mecànica de les peces en cru i la poca quantitat d'esmalt que es necessita. A causa de l'absència de contacte aplicador-superfície, disminueixen els problemes de fractura de les peces en cru, la resistència està limitada únicament a un valor que permet d'adequada manipulació de les mateixes, a més la grossària de la peça es pot també reduir. El nombre d'operacions en la decoració es redueix moltes vegades a una, pel fet que es poden aplicar quatre colors al mateix temps.

(d) La topografia de la superfície del taulellet no és una limitació, i es poden decorar superfícies amb nombrosos relleus.

(e) La reducció de la quantitat de tinta necessària ($1g/m^2$), elimina completament les operacions de reciclat de tintes i llavat de les mateixes.

(f) La simplicitat del procés de decoració, ja que es redueix a una única aplicació emprant simultàniament els quatre colors CMYK (Cyan, Magenta, Yellow, Black).

Des de la perspectiva ambiental, la reducció del pes de tinta depositada i la relativa baixa concentració d'aigua redueix el temps d'assecat entre les successives aplicacions, permetent reduir la longitud de les línies d'esmaltació de forma dràstica. La reducció en la quantitat de tinta és ambientalment també important en quant es redueixen els components que poden induir certs nivells de perillositat en els materials tant en procés com en ús: esmalts i colorants ceràmics.

Les dificultats que es presenten en l'aplicació de la *ink jet* en la indústria ceràmica es deriven de la necessitat que les tintes presenten unes propietats molt estrictes; bàsicament són les següents:

(a) Una alta estabilitat, ja que la precipitació, aglomeració o canvis en la viscositat poden obstruir les embocadures.

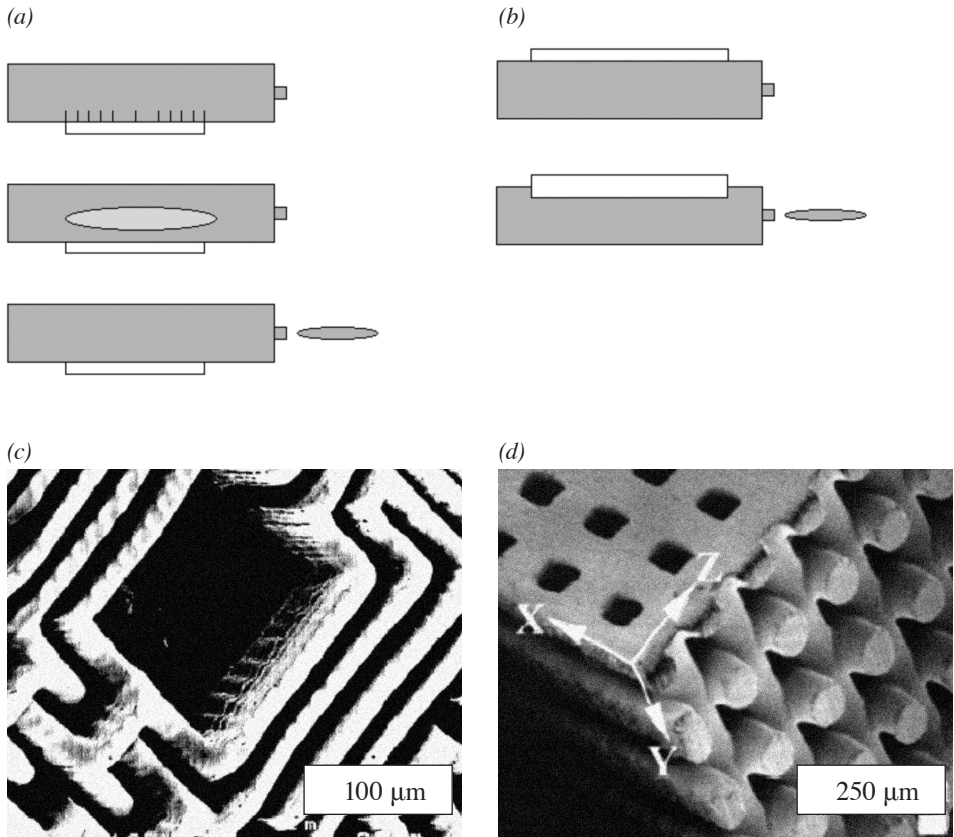
(b) Es necessita un alt poder colorant a causa de la reducció del pes de tinta depositada, en cas contrari, es produeix la difusió i debilitament del color obtingut donant origen a una pobra decoració.

(c) Es requereix un pH neutre a fi de previndre efectes de corrosió en les embocadures, no obstant no es requereix conductivitat pel fet que en la tecnologia PIJ o TIJ no cal, contràriament al que ocorria amb la tècnica CIJ en la que era necessària una capacitat de càrrega elèctrica de les gotes a fi de produir la seua dispersió selectiva per un camp elèctric.

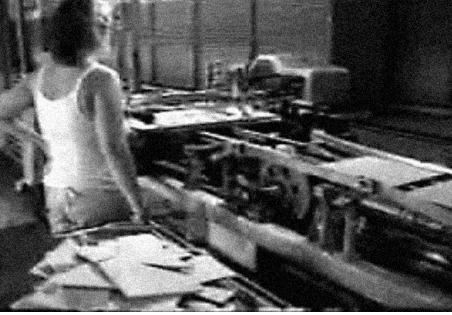
La tecnologia va estar inicialment desenvolupada l'any 2000, rebent l'alfa d'or de la SECV (Societat Espanyola de Ceràmica i Vidre), per KERAJET (Tomás, 2001), que va desenvolupar la màquina d'impressió i Ferro CO, que va distribuir les tintes de forma exclusiva fins al 2004 (García, 2001). Posteriorment la tecnologia s'ha desenvolupat amb tintes específiques de Torrecid S.A. (Sanmiguel, Concepción i Ruiz, 2006) associada a la tecnologia d'injecció. Aquestes tintes patentades combinen la filosofia anterior de generació de color "in situ" amb la utilització d'un sistema complex i flexible en la composició de quatre components: colorant + fixador + antisedimentant + líquid

dispersant. El colorant és una mescla de colors de grandària inferior a 3 µm de tipus tradicional o obtingut per procediments via química de nanopartícules. El fixador del color sobre el taulell és un fundent basat en frites o mineralitzadors inorgànics que fonen a temperatures en torn a 900°C. L'antisedimentant és un col·loide hidròfil d'alta superfície específica (140 m²/g), tipus gel d'hidròxid d'alumini. Finalment, la fase líquida que pot suposar entre el 40 i el 95% de la composició, està integrada per un sistema compatible de dissolvent apolar hidrocarbur, dissolvent polar tipus polipropenilglicol, additius estabilitzants tipus aminopropiltriètoxilà, additius dispersants tipus poliamida i potenciadors del color (cations cromòfors o adjuvants en dissolució). La tinta presenta propietats reològiques específiques: viscositat entre 15-40 cP i tensió superficial entre 25-40 mN/m.

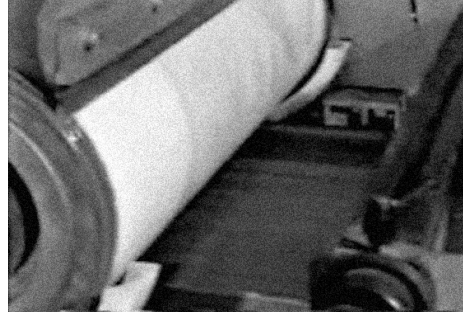
Figura 5. Ceràmica Ink Jet: (a) Principi de la tecnologia TIJ (Thermal Ink Jet), (b) Principi PIJ (Piezoelectric Ink Jet), (c) gravat bidimensional de ZrO₂ (Parkinson, 1977; Calvert, 2001), (d) peça tridimensional desenvolupada per capes de reixetes apilades integrades per diferents suspensions col·loïdals de microesferes de sílice-polietilenimina (Zhao, Evans, 2002), (e, f, g, h) evolució dels diferents equips de decoració: serigrafia, calcografia, flexografia i ink jet.



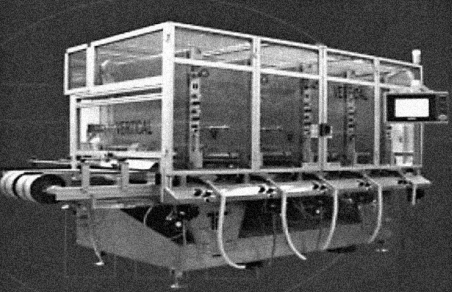
(e)



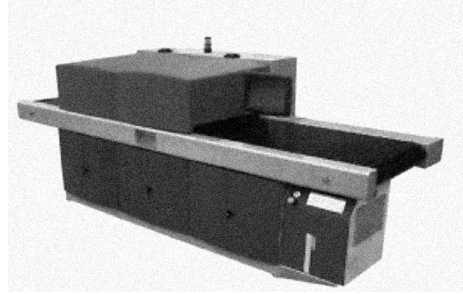
(f)



(g)



(h)



6. Conclusions

En definitiva, s'evidencia que tots els desenvolupaments d'innovació significatius al llarg de la recent història de la tecnologia de la ceràmica plana vidriada, s'associen a millores ambientals que permeten augmentar de forma directa, l'eficiència energètica (forn monoestrat i introducció del gas natural), la de materials (preparació de granulat i premsat), així com la minimització de materials significats ambientalment en l'etapa de decoració (*ink jet*). La major eficiència per unitat de producció ha permès un creixement sostenible de la producció: sense les innovacions descrites seria impensable desenvolupar la producció neta de més de 1.200 milions de metres quadrats de ceràmica plana vidriada, concentrada en els dos districtes europeus que no ocupen entre els dos les 30.000 Ha (Castelló i Sassuolo). No obstant, la producció intensiva en àrees delimitades genera situacions de deteriorament ambiental que han de ser assumides i corregides en l'entorn dels dos districtes ceràmics europeus.

BIBLIOGRAFIA

- ARMSTER, S.Q. i altres (2002): «Thermo-fluid mechanisms controlling droplet based materials processes», *International Materials Reviews* 47, 265-301.
- A.R.R.T. (Associazione Romagnola Ricerca di Tumori)(2002): «Inquinanti ambientali. Conseguenze sulla salute umana», Convegno organizzato da Cesena, 25 de maig.
- BUSANI G. i altres (1995): *Piastrelle ceramiche e ambiente: emissioni gassose, acque, fanghi, rumore*, Sassuolo, Editoriale Ceramiche.
- CALVERT, P. (2001): «Inkjet printing for materials and devices», *Chemical Materials* 13: 3, 299-3305.
- GARCÍA J. (2002): «Individual Inks and Ink Sert for Use in the Colour Ink Jet Printing of Glazed Ceramic Tiles and Surfaces», PCT/US00/33335.
- HUGHES R. i B. BOHOR (1970): «Random clay powders prepared by spray-drying». *American Mineralogist* 55, 1780-1786.
- MINISTERO DELL'AMBIENTE E DELLA TUTELA DEL TERRITORIO E DEL MARE (2007): *Schema di Decisione di Assegnazione 2008-2012 per le quote di CO₂*, 11 desembre.
- MOLINA-MORALES, F.X. (2002): «Industrial districts and innovation: the case of the Spanish ceramic tiles industry», *Entrepreneurship and Regional Development* 14.4, 317-35.
- MONRÓS, G. (2007): *La cerámica Plana vidriada: innovación y sostenibilidad*, Castelló, Ajuntament de Castelló.
- MONRÓS, G. i altres (2000): «La adaptación medioambiental de la industria cerámica», *Técnica Cerámica* 283, 581-594.
- MONRÓS, G. i altres (2003): *El Color de la Cerámica*, Castelló, Universitat Jaume I.
- NELSON, R. i N. ROSENBERG (1993): «Technical Innovation and National Systems», dins NELSON, R: *National Innovation Systems: a comparative analysis*, Nova York, Oxford University Press, 3-21.
- NOGUERO F. (1979): «Estudio sobre la correlación existente entre saturnismos registrados en la industria azulejera y las concentraciones de plomo medidas en los puestos de trabajo», *Cerámica Información*, 58, 20-26.
- PARKINSON, D.A. (1977): *Printing Ink Compositions for Jet Printing on Glazed Ceramics*, Us Patent 4.045.397.
- ROGERS, E.M. (2003): *Diffusion of innovations* (5th ed.). New York, Free Press EUA.
- RUSSO, M. (1996): *Cambiamento tecnico e relazioni tra imprese. Il distretto cerámico di Saussolo*, Torí, Rosenberg & Sellier.
- RICCI, C., i A. BRESCIANI (2005): «Precompactación continua», *Técnica Cerámica*, 332, 354-363.
- SANMIGUEL, F. i altres (2006): *Tinta aplicable a la decoración industrial*, Patente 2 257 957, España.
- TOMÁS, J.V. (2001): *Dispositivo para decoración de baldosas cerámicas*, Patente 2 152 167, España.
- ZHAO, X. i altres (2002): «Direct ink-jet printing of vertical walls», *Journal of the American Ceramic Society* 85, 2113-2115.

