

Resistencia al ataque químico

El ataque químico

Los productos cerámicos, tanto industriales como los elaborados artesanalmente, están sometidos durante su uso al contacto con diferentes agentes químicos: productos de limpieza, alimentos, agua (líquida o vapor) etc. Su comportamiento frente al contacto, esporádico, frecuente o continuo con estos agentes químicos depende de la composición del esmalte que lo recubre, de las características de la superficie, de la naturaleza y temperatura del agente químico y del tiempo de contacto. El resultado de una baja resistencia al ataque químico es la corrosión, en mayor o menor medida, de la superficie del vidriado:

Según el agente químico, los principales grupos de ataque químico son:

- Solubilidad en agua.
- Ataque ácido.
- Ataque alcalino.

Naturalmente, el grado de resistencia química (*) que debe tener un esmalte, depende del uso al que va destinado.

(*) Este "grado de resistencia química" está establecido cuantitativamente mediante normas de ensayo. Por ejemplo, para baldosas cerámicas existe una clasificación normalizada de la resistencia química ([UNE-EN ISO 10545-13:2017](http://www.unenormas.com/UNE-EN-ISO-10545-13-2017)). Según esta norma, la clasificación se realiza tomando como base el cambio de aspecto de las baldosas después de ser parcialmente sumergidas durante 24 horas a temperatura ambiente en diversas disoluciones agresivas en reposo.

Solubilidad en agua de los esmaltes.

Se han definido los esmaltes como superficies impermeables y, por tanto, insolubles en agua. Sin embargo en un contacto continuado con el agua entre 20 y 40 °C el ataque tiene lugar por intercambio iónico, formando una capa superficial protectora de gel de sílice ^{(1) (2)}.

En productos cerámicos expuestos a climas húmedos, el ataque del vapor de agua sobre el esmalte produce manchas y alteración de algunos colores como consecuencia de la condensación del agua sobre la superficie.

Los vidriados con altos contenidos en alcalinos (especialmente Na₂O y K₂O) son atacables por el agua. La mejor resistencia al ataque de agua (especialmente vapor de agua, mucho más agresivo), se obtiene con contenidos en ZrO₂, Al₂O₃ y SiO₂ lo más altos posibles y con valores bajos de alcalinos. La sustitución de Na₂O y/o K₂O por Li₂O disminuye la solubilidad del esmalte ⁽³⁾.

Ataque ácido

El ataque ácido a esmaltes cerámicos consiste en el intercambio iónico entre los iones H⁺ de la disolución que está en contacto con el esmalte y los iones alcalinos existentes en los huecos del retículo.

El ataque ácido no produce una destrucción del retículo (*) sino una sustitución de iones responsable de la formación en la superficie de una fina capa de ácido silícico hidratado. El cambio del índice de refracción del esmalte provoca cambios en las propiedades ópticas (brillo/mate, color, etc.).

El óxido más influyente en la resistencia al ataque ácido es el SiO₂. Esmaltes con contenidos inferiores a un 55 % de sílice tendrán una baja resistencia a los ácidos ⁽²⁾.

Para mejorar la resistencia a los ácidos de los esmaltes pueden realizarse las siguientes acciones^{(1) (3)}:

- Sustitución de Na₂O por K₂O.
- Sustitución de K₂O por Li₂O.
- Sustitución de álcalis (Na₂O o Na₂O) por alcalinotérreos (MgO, CaO, BaO, SrO).
- Sustitución de álcalis (Na₂O o Na₂O) por PbO.
- Sustitución de álcalis (Na₂O o Na₂O) por ZnO.

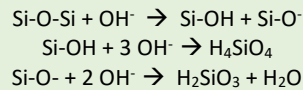
La sustitución de álcalis en la composición del esmalte lleva aparejado un aumento de la temperatura de maduración del esmalte, por lo que es conveniente añadir, si es posible, B₂O₃. Hay que tener en cuenta que un exceso de boro puede disminuir la resistencia del esmalte al ataque alcalino.

En esmaltes con contenidos elevados de plomo es conveniente que en la [composición Seger](#) el esmalte tenga un mínimo ⁽³⁾ de 0,1 mol de Al₂O₃ y 1,5 mol de SiO₂.

(*) Solo el ataque por ácido fluorhídrico produce destrucción del retículo del esmalte por disolución de los silicatos.

Ataque alcalino

Los agentes alcalinos atacan directamente a la red Si-O-Si, así pues, a diferencia del ataque ácido, el ataque alcalino a los esmaltes cerámicos provoca la destrucción del retículo y la disolución de los productos de reacción, según las siguientes reacciones ⁽¹⁾:



Para mejorar la resistencia al ataque alcalino de los esmaltes pueden realizarse las siguientes acciones⁽¹⁾ ⁽²⁾:

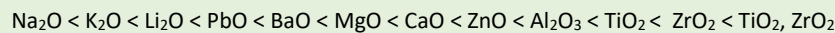
- Aumentar el contenido en Al₂O₃ y disminuir el de B₂O₃
- El ZrO₂ es el óxido ácido más estable frente a los álcalis, por lo que adicionar (o aumentar el contenido) de ZrSiO₄ puede beneficiar la resistencia a los álcalis.
- La resistencia al ataque alcalino aumenta también en esmaltes con elevados contenidos en BaO y/o CaO.

Influencia de la composición del esmalte en su resistencia química

La mayor parte de composiciones de esmaltes cerámicos tienen una elevada resistencia química. Sin embargo, pese a sus buenas cualidades, no pueden considerarse como rigurosamente inertes frente al ataque de los agentes químicos y siempre es posible una interacción entre el esmalte y los agentes químicos que se ponen en contacto con él.

En general, puede decirse que ⁽³⁾ ⁽⁴⁾:

- Los elementos alcalinos y alcalinotérreos disminuyen la resistencia química del esmalte.
- El PbO disminuye la resistencia a los ácidos y tiene un efecto variable en la resistencia a los álcalis.
- El B₂O₃ en porcentajes inferiores al 12 % actúa como estabilizador de red y tiene, por tanto, un efecto beneficioso sobre la resistencia química. En porcentajes superiores la empeora. Este cambio de comportamiento está relacionado con el cambio de coordinación que sufre el boro.
- En general la alúmina, Al₂O₃, aumenta la resistencia química aunque en grandes proporciones la disminuye.
- El SiO₂ aumenta la resistencia a los ácidos y la empeora frente a los álcalis. En general, todos los óxidos ácidos (SiO₂, SnO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂) aumentan la resistencia a los ácidos.
- Según Vargin ⁽²⁾ los óxidos frecuentemente presentes en la composición de los esmaltes pueden ordenarse de la siguiente manera según su mejora de la resistencia a los ácidos (de menos a más) :



¿Quieres saber más?

Cesión de Pb y Cd en materiales cerámicos en contacto con alimentos.

La solubilidad de los esmaltes que contienen Cd y Pb es muy importante debido a la alta toxicidad de estos elementos, especialmente en aquellos productos destinados a contener alimentos. Los límites máximos permisibles en la cesión de Pb y Cd existentes en la legislación actual sobre cerámicas se disponen en el **Real Decreto 891/2006** ⁽⁵⁾, de 21 de julio. Este RD es una transposición de la Directiva 84/500/CEE ⁽⁶⁾, que establece los requisitos para la comercialización de materiales cerámicos destinados a entrar en contacto con alimentos, de manera que se asegure que no suponen un riesgo para el consumidor. La legislación, diferencia entre tres tipos de materiales cerámicos para el uso alimentario con sus límites de migración de cadmio y plomo:

- **Categoría 1:** objetos que no puedan llenarse y objetos que puedan llenarse cuya profundidad interna medida entre el punto más bajo y el más horizontal que pase por el borde superior sea inferior o igual a 25 mm.
- **Categoría 2:** todos los demás objetos que puedan llenarse.
- **Categoría 3:** utensilios de cocción; envases y recipientes de almacenamiento que tengan una capacidad superior a 3 litros

Los límites de cesión establecidos en el RD son:

	Plomo	Cadmio
Categoría 1	0,8 mg/dm ²	0,07 mg/dm ²
Categoría 2	4,0 mg/L	0,3 mg/L
Categoría 3	1,5 mg/L	0,1 mg/L

Estos límites están siendo objeto de revisión en la actualidad. Esta revisión supondrá una modificación de la legislación actual que puede abarcar, además de los límites actuales, los métodos de análisis utilizados para su determinación. A título de ejemplo, puedes ver [aquí](#) los límites propuestos por AECOSAN (Agencia Española de Consumo, Seguridad Alimentaria y Nutrición) ⁽⁷⁾ ⁽⁸⁾.

Bibliografía

- (1) HEVIA, R; et al. "Introducción a los esmaltes cerámicos". Pgs 164-166. Ed. Faenza Editrice Ibérica. Castellón, s.f.
- (2) VARGIN, V.V. "Technology of enamels". Pg. 74. Ed. Maclaren & sons Ltd. London, 1967.
- (3) MATTHES, W.E. "Vidriados cerámicos". Pg 62. Ed. Omega. Barcelona, 1990.
- (4) ENRIQUE NAVARRO, J.E.; NEGRE MEDALL, F. "Tecnología cerámica. Vol.V. Esmaltes cerámicos" I.T.C. Universitat de València. València, 1985.
- (5) <https://www.boe.es/buscar/pdf/2006/BOE-A-2006-13274-consolidado.pdf> [Consulta 6/12/2019].
- (6) <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:31984L0500&from=ES> [Consulta 6/12/2019].
- (7) http://www.aecosan.msssi.gob.es/AECOSAN/web/seguridad_alimentaria/subdetalle/ceramicos.htm [Consulta 6/12/2019].
- (8) <http://eurolab.org.es/Newsletter/junio2014/11.MC.04.pdf> [Consulta 6/12/2019].