



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**ANALISIS DE BARNICES Y
PIGMENTOS EN TINTAS OFFSET**

TRABAJO MONOGRAFICO

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C O

P R E S E N T A

JOSE RAUL TEJEIDA FLORES

MEXICO, D. F.

1981



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

CAPITULO I .- INTRODUCCION

CAPITULO II .- GENERALIDADES

CAPITULO III .- TECNICAS DE ANALISIS

- 1) Porcentaje de cenizas
- 2) Examinación de las cenizas
- 3) Porcentaje de pigmentos
- 4) Identificación de Pigmentos Inorgánicos
- 5) Identificación de Pigmentos Orgánicos
- 6) Identificación y separación de barnices

CAPITULO IV .- CONCLUSIONES

CAPITULO V .- BIBLIOGRAFIA

CAPITULO I

INTRODUCCION

La investigación de los constituyentes de un barniz, de una tinta, un esmalte, una pintura, tanto cualitativa como cuantitativa, no es corrientemente fácil: muchas veces sólo puede llevarse a cabo nada más que en algunos aspectos.

La complejidad de los elementos que intervienen en la composición del material examinado, las variaciones que experimentan durante los procesos de manufactura, y la semejanza de muchos de ellos, física y aún químicamente, convierten la operación en un campo lleno de obstáculos que con criterio y conocimientos es posible salvar el problema.

Estos obstáculos se transforman muchas veces en lagunas infranqueables, sea por carencia de bibliografía sobre puntos concretos, sea por imposibilidad de convertir en realidad un criterio científico, ó por no existir técnicas analíticas de separación y reconocimiento de compuestos que se presentan al analista y no han sido suficientemente estudiadas; caso muy corriente a pesar de los grandes avances verificados modernamente por la ciencia de esta industria.

El analista deberá actuar con el mayor espíritu de investigación y dedicar mucha atención y pulcritud en todas las manipulaciones operatorias. Hay que tener presente que muchas operaciones no son completas y enmascararán en esas condiciones la reacción y determinaciones subsiguientes.

Al realizar este trabajo intentamos encontrar una metodología eficaz y rápida para la separación e identificación del pigmento y el barniz que

componen una tinta offset, con las debidas precauciones y cuidados que esto implica, intentando librar el mayor número de obstáculos posibles, ya que no es tan simple la separación, para poder realizar con buen éxito las operaciones analíticas.

CAPITULO II

GENERALIDADES

Cuatrocientos años antes de que Johann Gutenberg inventara los tipos móviles en 1450 e hiciera de la palabra impresa una fuerza arrolladora, la fabricación de tintas de impresión ya era un hecho en China. Bien podría decirse que las tintas de impresión estaban listas, esperando la invención de Gutenberg, ya que los chinos en el siglo II imprimían, usando bloques cortados a mano y piedras con sello, valiéndose de las modificaciones de las tintas de escribir que habían sido puestas en uso anteriormente, en el siglo III antes de Cristo.

Partiendo de estas raíces antiguas, el arte de la formulación de tintas de impresión se encaminó a través de los siglos sucesivos, mano a mano con el de la impresión.

En 1798 Alois Senefelder, inventó la litografía e ideó nuevos tipos de tinta para dibujo y escritura sobre piedra y para reportes normales.

Pero en cuanto a la impresión su tinta era esencialmente la misma que la que usan los impresores actuales.

La llegada de los colores de alquitrán de hulla en la última etapa del siglo XIX, hizo posible la revolución del color. Poco a poco el aceite de linaza básico le fué cediendo el campo a los aceites sintéticos de más fácil secado y las nuevas resinas elaboradas por el hombre mejoraron la versatilidad y la estabilidad de las tintas.

Tendieron éstas a parecerse más a los recubrimientos industriales que a

los fluidos para escribir; y en realidad se han vuelto tan completos que los economistas gubernamentales ya las clasifican como una sección de la industria química.

Si bien a finales del siglo pasado, los fabricantes de tintas ya empleaban químicos, su trabajo se limitaba a comprobar la calidad y uniformidad de las materias primas. Gradualmente, no obstante, los químicos empezaron a estudiar la química del secado de los aceites, secantes y procesos de secado. Los físicos empezaron a estudiar sobre la mojabilidad y dispersión de los pigmentos, así como los efectos de agentes humidificantes en la fabricación de la tinta y en las propiedades de las tintas de impresión.

Los métodos de transferencia de tinta a las superficies de impresión también se han multiplicado desde el método original que fuera usado por Gutenberg, hasta incluir litografías.

La tinta de imprimir se puede definir como una sustancia coloreada fluida o semifluida esencial para la obtención de reproducciones impresas.

Está constituida por un cuerpo coloreado, que suele ser un pigmento finamente dividido y un líquido portador o vehículo, necesario para la distribución del color en la prensa de imprimir. La mayor parte de las tintas están destinadas a la impresión del papel y sólo un pequeño porcentaje se destina a la impresión de otras superficies, como metales y plásticos. Hay tintas para la decoración de botes de hojalata y otros objetos metálicos. La impresión de películas y láminas de plásticos como el celofán, vinilita y polietileno, ha adquirido gran importancia para envases.

El proceso litográfico u offset, está basado en el principio de que el aceite y el agua no se mezclan fácilmente: los productos químicos y la química juegan un papel principal. La plancha de impresión consiste en áreas de impresión y no impresión, las cuales se encuentran substancialmente en el mismo plano ó nivel. El área de impresión es receptiva al agua. La imagen se transfiere desde el área receptiva de tinta, en vez de las superficies en relieve (como en el caso de la tipografía) ó de superficies en bajo relieve (como en rotograbado).

Se consiguen muchos tipos diferentes de planchas litográficas. Pueden ser de aluminio, de zinc, de magnesio, de acero ó de cualquier metal adecuado y hasta de papel procesado especialmente en esta última categoría, pueden incluirse las planchas de papel en las cuales la imagen puede producirse por mecanografía y por fotografía directa.

Se aplica un recubrimiento químico sensible a la luz, a la superficie de la plancha y la imagen se reproduce fotográficamente. Al nivelar la plancha, se quita el área donde no aparece la imagen de recubrimiento.

Se trata entonces la plancha químicamente, de tal forma que el área de la imagen se vuelve receptiva a la tinta y el área que no lleva imagen se vuelve receptiva al agua.

Generalmente las tintas litográficas tienen valores de color muy fuertes para compensar las delgadas películas que se aplican en este proceso de impresión.

Los pigmentos que se utilizan para las tintas litográficas, deben ser no sangrantes en presencia de soluciones de fuente. Los vehículos deben ser resistentes a la excesiva emulsificación; el mordiente debe ser alto

para asegurar una reproducción adecuada.

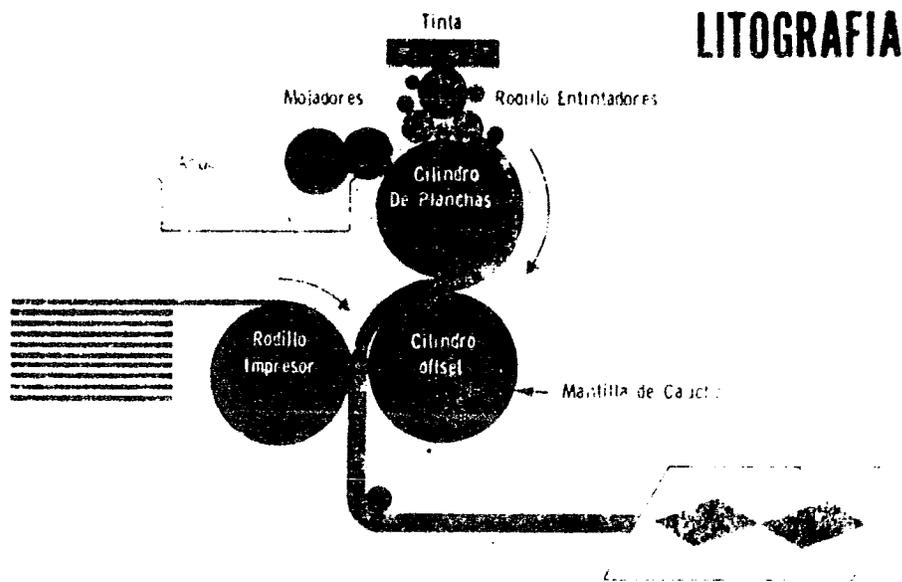
Las tintas litográficas pueden clasificarse como las que secan:

- 1) Por oxidación
- 2) Por evaporación a altas temperaturas
- 3) Por penetración
- 4) Por combinación de estos sistemas

Las tintas litográficas de tipo oxidante pueden contener una docena de ingredientes que aseguren su exitoso funcionamiento en la prensa y en el sustrato.

Los pigmentos suministran el color; el vehículo transporta el pigmento y forma la película sobre el sustrato; los compuestos añaden propiedades especiales: el "extender", afecta los valores de color y los secantes catalizan la conversión de la película de tinta fluida en un sólido.

A menudo los barnices sintéticos constituyen los barnices al aceite, de secado regular. Los sintéticos resisten a la emulsificación, aceleran el secado, forman películas de impresión fuertes y resistentes a la fricción y obtienen un alto brillo.



En la litografía, la tinta se transfiere de una plancha litográfica sin relieve, a una manilla intermedia de caucho, después pasa al papel. La plancha litográfica recibe tinta y agua. Las partes con imagen de la superficie, las retienen la tinta y repelen el agua, las partes sin imagen retienen el agua y repelen la tinta. Sinónimos de este método: offset, foto offset, fotolitografía. Los duplicadores de oficina que aplican este principio, son pequeñas prensas litográficas.

BARNIZ.- Es un compuesto líquido, el cual se convierte en una película sólida transparente o traslúcida, después de aplicarse en forma de una capa delgada.

Los vehículos para la tinta offset son los fluidos en los cuales se dispersan los pigmentos o tal como indica el término vehículo, es el medio que transporta el pigmento a través de los rodillos de las prensas, hasta el papel u otra superficie que se deba imprimir. O sea que se debe secar y actuar como adhesivos en la película de tinta impresa, ligando el pigmento a la superficie impresa.

Para cumplir su finalidad, los vehículos de las tintas offset deben ser líquidos viscosos capaces de humedecer los pigmentos y formar dispersiones que tengan buenas propiedades de trabajo en la prensa, y resistan la emulsión con el agua en la humedad de las planchas, cuando la película de tinta se ha transmitido a la superficie que se debe imprimir, el vehículo debe cambiar a sólido mediante uno ó más de los diversos procesos conocidos de secado.

Sigue a continuación una breve explicación sobre los principales vehículos empleados en las tintas offset.

BARNICES LITHO SINTETICOS

Barnices a partir de aceite de linaza, impuras, ya que la linaza es una mezcla de diferentes aceites, de fácil fabricación y durante este proceso se debe controlar la viscosidad de barniz, así con el número de acidez (contenido en ácido graso libre).

La viscosidad de una tinta depende de la viscosidad del vehículo ó barniz que contenga aunque las propiedades de trabajo de la tinta no dependen únicamente del vehículo sino también del pigmento.

BARNICES LITHO SIMIÉTICOS

Algunos barnices litográficos se obtenían por combinación de aceite de linaza y ciertas resinas naturales. Pero estas materias, siendo producto de la naturaleza, eran variables. La calidad de tales barnices costaba de controlar.

Con el descubrimiento y desarrollo de las resinas sintéticas y de los métodos para modificación y mejora de los aceites secables naturales, se han logrado sustanciales mejoras en los vehículos de las tintas; algunos se obtienen por combinaciones químicas con aceite de linaza ó barniz para producir las así llamadas resinas modificadas en aceite secable (resinas alquídicas).

RESINAS ALQUIDICAS.- Son resinas que resultan de la condensación de ácidos orgánicos polibásicos ó anhídridos con polialcoholes. Cuando los ácidos grasos de aceite secable se incluyen en la condensación, se produce una resina líquida que tiene propiedades secables. Estos se llaman aceites secantes modificados alquídicos ó simplemente aceites alquídicos.

Los vehículos de resina alquídica secan más rápidamente y requieren menos secante y menos oxígeno que los vehículos de linaza. Secan en películas duras, tenaces y brillantes. Ciertas resinas alquídicas modificadas, son las principales resinas empleadas en las llamadas tintas offset sintéticas. Se emplean en diversas proporciones con los barnices de linaza, con ó sin la adición de solventes.

RESINAS FENOLICAS.- Este grupo de resinas se obtienen de fenol y formal

dehído. Cuando su condensación tiene lugar en presencia de resinas ó aceites secantes o cuando se cuece el aceite soluble del tipo de resina para la tinta, han encontrado un buen empleo en los barnices brillantes y para después de la impresión pero no tan extensamente en las tintas offset como los barnices alquídalicos.

OTRAS RESINAS.- Otras resinas sintéticas que se emplean en alguna extensión para los vehículos de la tinta offset son la goma ester, resinas maleicas, resina formaldehído de urea, resina, formaldehído de melamina.

El empleo de algunas de éstas, es aún experimental. Las resinas "epoxy" producen películas tenaces, flexibles y resistentes al calor con excelente adhesión y se emplean en el pigmentado y revestimientos transparentes para la impresión metalgráfica.

PIGMENTOS PARA TINTAS OFFSET

Los pigmentos son materias sólidas finamente divididas, que dan a la tinta color, opacidad ó transparencia y otras importantes cualidades. El cuerpo y propiedades de trabajo de una tinta depende no sólo del tipo de vehículo y de su viscosidad, sino también de la naturaleza y cantidad del pigmento que contiene, aparte del color, las características del pigmento incluye el tamaño de las partículas, peso específico, índice de refracción, textura, humectabilidad y superficie activa libre.

En cuanto al tamaño de partícula se dispone para las tintas de pigmento comprendidos entre 0.01 a 0.5 micras. En general trabajan mejor los pigmentos que tienen las partículas de tamaño más pequeño y, con la excepción de los negros, producen la tinta más transparente.

El peso específico de un pigmento es la relación del peso de una de sus partículas al peso del mismo volumen de agua. Los pigmentos pesados requieren generalmente menos barniz por peso que los pigmentos ligeros, y el volumen que ocupa en cierto peso de sus tintas es menor.

El índice de refracción es una medida de la capacidad de una partícula de pigmento para desviar ó refractar los rayos luz.

En todos los pigmentos excepto el negro, las partículas individuales son transparentes para ciertos rayos de luz. si el pigmento de una película pasa los rayos de luz a su través sin desviarlos, la película será transparente, ésto sucede cuando el pigmento y el vehículo tienen un mismo índice de refracción. Si los índices de refracción son diferentes los rayos de luz serán desviados y dispersados y la película de tinta resultará más ó menos opaca.

La textura es la dureza ó suavidad de un pigmento en su forma seca. Si al cogerlo entre el índice y el pulgar se nota un polvo impalpable, diremos que es suave. Si se necesita apretar mucho para deslizar los dedos, ó si el polvo tiene aspecto de arena, diremos que es duro. La textura determina la facilidad de pulverizado ó dispersión de un pigmento en su vehículo.

La humectabilidad es la facilidad con que un pigmento se puede empapar completamente por el vehículo de la tinta. Las partículas de pigmento secas están siempre cubiertas por una película de aire absorbido que se debe desplazar completamente por el barniz, cuando se fabrica la tinta.

En las tintas offset especialmente, es necesaria una completa humidificación

ción del pigmento para evitar fallos y emulsificación en las soluciones acuosas.

La superficie activa libre, se refiere a las fuerzas moleculares en la superficie de la partícula de pigmento. Estas determinan si la partícula prefiere ser humedecida por los aceites ó por el agua; los pigmentos para tinta offset se deben humedecer preferentemente con aceite.

Como que los pigmentos varían mucho según el tamaño de las partículas, peso específico, humectabilidad y superficie activa libre, cada pigmento plantea un problema diferente en la formulación de una tinta. Es esta una de las razones por las cuales el fabricante de la tinta necesita muchas variedades de vehículos para la tinta, extendedores y modificadores para producir buenas tintas en todos colores.

TIPOS DE PIGMENTOS

Los pigmentos empleados actualmente, se pueden dividir en tres clases generales, tal como se describen brevemente a continuación:

PIGMENTOS INORGANICOS: BLANCOS { Hidrato de alumina, Blanco brillante
blanco fijo, Carbonato de Magnesio,
Carbonato de Calcio, Dióxido de Ti.

Amarillos y anaranjados de cromo

Anaranjado molibdato

Azules de hierro

Verdes de cromo

PIGMENTOS ORGANICOS: TINTES DE PIGMENTOS colores azo, contienen grupos que no forman sales como NH_2 , $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, rojo toluidina, anaranjado permanente, amarillo hansa y berdicina, amarillos y verdes ftalocianidas.

CAPITULO III

TECNICAS

Las tintas litográficas y de offset estaban basadas casi exclusivamente en aceite de linaza, y en otros. Vehículos tales como shellac, damar y resinas duras de lima eran utilizadas en tintas líquidas; simples consideraciones indicarían cuál sería el vehículo apropiado. El análisis químico de las tintas era llevado a cabo muy rara vez, si acaso era contemplado.

La manufactura moderna de tintas es mucho más compleja, y una amplia variedad de vehículos son ahora empleados así como un gran número de pigmentos.

El análisis puede proveer de regular información acerca de las tintas.

- a) % de Pigmentación
- b) La naturaleza de el pigmento responsable para opacidad, por ejemplo; cromos ó pigmentos blancos opacos.
- c) Identificación del barniz, constituyente por ejemplo: sea alquidial, maleica, fenólica.
- d) La proporción aproximada de la mezcla de pigmento.
- e) El porcentaje de solvente presente
- f) El rango de ebullición y la naturaleza del solvente ó solventes
- g) La viscosidad aproximada del vehículo de tinta offset

Antes de lanzarse al análisis de tintas, es importante que el analista tenga conocimiento de la tecnología de tintas, ya que así será más fácil predecir muchos de los materiales que espera identificar y tener alguna idea de la cantidad relativa presente.

El análisis de una tinta offset, presenta serias limitaciones debido a la

complejidad de esta, aún teniendo las debidas precauciones y cuidados
La identificación exacta de todos los pigmentos presentes en una tinta
es virtualmente imposible aún menos una estimación exacta de sus proporciones.

A continuación enumeraremos las pruebas posibles a seguir para poder
identificar y separar los pigmentos y barnices de una tinta:

- a) Porcentaje de cenizas
- b) Examinación de las cenizas
- c) Porcentaje de pigmentos
- d) Identificación de pigmentos inorgánicos
- e) Identificación de pigmentos orgánicos
- f) Identificación y separación de barnices

PORCENTAJE DE CENIZAS.- Una pequeña cantidad de tinta es calcinada en un crisol, para calcinarla se calienta al rojo vivo. Los pigmentos orgánicos se queman en forma entera, excepto aquellos tonos los cuales tienen muy pequeñas cantidades de Ca, Sr, Ba y óxidos de sodio ó sales por ejemplo los rojos litol.

EXAMINACION DE LAS CENIZAS.- Un número de pruebas preliminares usados en análisis cualitativo son usadas antes de iniciar cualquier separación de grupo. Algunas de las pruebas especiales para los metales son también usadas.

Recordemos que el titanio en la forma de óxido de titanio blanco es usado en las tintas de impresión, y tungsteno y molibdeno están presentes en pigmentos ácidos fosfotungstomolibdico.

Pruebas de la flama: Humedezca un poco de las cenizas con HCl (c) y manténgala en la flama de un mechero bunsen.

El color de la flama dada para varios colores es la siguiente:

Color de la flama	Radical
Amarillo	Na
Violeta	K
Rojo ladrillo	Ca
Rojo carnesí	Sr
Verde amarillento	Ba
Verde	Boratos, Cu
Azul pasajero	Pb, Sb

Carbonato de sodio.- Algunas de las cenizas son mezcladas con carbonato de sodio anhidro e introducidos en el hueco de un pedazo de carbón y calentado en la flama de un soplete. Una masa infusible blanca, incandescente en caliente indica Mg, Ca, Sr ú óxido de bario, si el residuo es alcalino para papel tornasol húmedo, pero alúmina, óxido de Zn ó sílica si el residuo es neutro para papel tornasol húmedo.

Aún sin mezclar las cenizas con carbonato de sodio anhidro es posible la determinación y esto se hace de la misma forma, es decir, introducir las cenizas en un pedazo de carbón y calentar, si esto es blanco al calentar y amarillo cuando enfría, indica óxido de zinc; si es blanco y con olor a ajo indica óxido arsenioso; si es café el óxido de cadmio esta presente.

PORCENTAJE DE PIGMENTO.- Una porción de tinta de 10 a 15 g, es exactamente pesada dentro de un matraz erlemeyer, y 10 ml. de eter, benceno y acetona y cristales de cloruro ferrico son agregados. El cloruro ferrico sirve para inhibir la tendencia a dejar una fina suspensión coloidal y consecuentemente promueve una mas limpia separación.

El matraz se cierra herméticamente y se deja reposar por una noche; la mezcla se centrifuga y se separa el pigmento desalojando el sobrenadante el pigmento es nuevamente lavado y centrifugado dos ó tres veces con la mezcla de solventes orgánicos, posteriormente el pigmento se seca en estufa a aproximadamente 70°C y ya seco se pesa.

Otro método que podría emplearse en la separación de un pigmento es, pesar de 10 a 15 g de tinta, disolver con 50 ml de benzol y se hierve con refrigerante a reflujo durante cierto tiempo. Se vacía el benzol por decantación, cuando está bien reposado y se repite la extracción.

Se juntan las dos porciones y añadiendo más benzol, se agita en frío y se filtra sobre filtro tarado, lavando el filtrado con algo más de benzol, que añade al total anterior.

El peso hallado, referido a 100 de muestra, da el pigmento contenido en ella. En la solución en el benzol quedan los aceites, resinas y secantes.

PIGMENTO INORGANICO Y EXTENSORES.- Se puede hacer pruebas mediante las cenizas de un pigmento al ser calcinado; por lo regular los pigmentos inorgánicos dejan algo de cenizas a diferencia de los orgánicos, los cuales se queman totalmente a excepción de los rojos litoles, los cuales dejan trazas.

Un simple y regular método seguro para la identificación de pigmentos blancos es, examinar una impresión que contenga pigmentos blancos bajo radiación ultravioleta. Regularmente una tinta blanca contiene 40% de pigmento blanco, 58% de barniz litográfico y 6% de secante de Co. La forma de análisis es la siguiente:

Sobre una impresión con tinta blanca son dejadas caer gotas de HCl, al 5%, en otra área de la misma impresión, es dejado caer unas gotas de NaOH al 5% esto nos producirá diferentes manchas, pasados cinco minutos son removidas las gotas de ambos reactivos por absorción dentro de un pa pel filtro y la impresión es examinada bajo radiación ultra-violeta.

IDENTIFICACION DE PIGMENTOS BLANCOS:

PIGMENTO	APARIENCIA	BAJO RADIACION	ULTRAVIOLETA
Blanco	Impresión normal	Región ácida	Región Alcalina
Alumina	Brillo azul	Sin cambio	Café oscuro
Antimonio blanco	Malva	Azulado con anillo naranja	Café oscuro
Blanco fijo	Azul pálido	Azul malva	Café oscuro
Sulfato de plomo	Azul malva	Oscuro	No cambia
Oxido de Ti	Café con amarillo violeta	No cambia	No cambia
Oxido de Zn	Amarillo	Azul	Oscuro
Litofono	Azul malva	No cambia	Amarillento

Todos los pigmentos para tintas blancas son inorgánicos.

PIGMENTOS ORGANICOS.- El pigmento seco es examinado sin calentamiento. Muchas pruebas se pueden correr para distinguir los pigmentos. En una mezcla de pigmentos puede haber una parcial separación de una tinta por una simple cromatografía en papel.

Un método rápido de identificación de pigmentos orgánicos aún más que la separación química y que las pruebas de mancha, es el uso de curvas de transmisión espectrofotométrica con soluciones de pigmentos en diversos solventes. En este método las soluciones de pigmentos de la tinta mues-

tra (después de haber separado y secado el pigmento) son preparados en dos ó más solventes. Las curvas de transmisión de la solución son determinados con un instrumento tal como un espectrofotometro graficador, dibujando el logaritmo de densidad como una función de la longitud de onda.

La curva obtenida es comparada con una curva de referencia tomada.

Solventes tales como H_2SO_4 al 98% NaOH 10% y cloroformo son recomendados. El H_2SO_4 concentrado destruye algunos pigmentos, por eso se recomienda diluir un poco.

Un método es preparar una mezcla de H_2SO_4 al 98% y cloroformo en proporción 1:3, diluir el pigmento con la mezcla y posteriormente vaciar la solución dentro de 10 volúmenes de agua fría. La dispersión obtenida es usualmente estable en el espectrofotometro. Si no resultara color en la dispersión, ésto implica que el pigmento es destruido por el H_2SO_4 y hay necesidad de diluir un poco más.

Los pigmentos Fanal, y algunos otros tienen la propiedad de ser atacados por el H_2SO_4 .

El cloroformo puede separar los colores insolubles como los compuestos "azo", como los rojo toluidina y amarillo bencidina.

(1) Pruebas de Mancha

(a) Son reacciones químicas acompañadas por un pronunciado cambio de color. Hay cuatro reglas generales, las cuales recordaremos: compuestos aromáticos Nitro rinden soluciones coloreadas, con alcali fuerte.

El H_2SO_4 , conc. dá colores intensos con muchos pigmentos orgánicos, colo -

res ácidos son solubles en alcali cáustico diluido en caliente, colores básicos son solubles en mezcla de ácido clorhídrico en metanol.

(b) Los pigmentos casi todos, son solubles en dióxano.

Estas pruebas de mancha se pueden llevar a cabo con una muestra de impresión, ó bien en el pigmento separado, y consiste en dejar gotear determinados reactivos, sobre la impresión ó sobre el pigmento en papel filtro y observando lo que ocurre así como el sangrado ó escurrimiento sobre la superficie de papel.

Esta prueba es una de las más útiles, además que es bastante rápida y eficiente, ya que claramente nos indica el tipo de pigmento que estamos identificando así como algunas de sus propiedades; en la tabla 3-1, 3-2 y 3-3 estan indicados los reactivos, tipo de pigmentos propiedades y comportamiento de los pigmentos frente a los reactivos.

(2) ANALISIS FLUORESCENTE

Al separar y secar el pigmento, éste puede ser finamente dividido y absorbidos en algún sustrato orgánico ó inorgánico y pueden exhibir intensos colores fluorescentes al ser expuestos a luz ultra-violeta. Sin embargo este método es muy limitado ya que colores muy brillantes y matices muy profundos pueden diferir considerablemente en colores fluorescentes.

Ejemplos:

COLORES FLUORESCENTES DE PIGMENTOS ORGANICOS

SUBSTANCIA	COLOR FLUORESCENTE
Eosina (laca de Pb)	Rosa claro
Hansa 10 G	Verde
Rojo litol G G	Naranja
Rojo laca C	Naranja

IDENTIFICACION Y PROPIEDADES DE PIGMENTOS ORGANICOS

TABLA 3-1

NOMBRE COMUN DEL COLOR	PRUEBAS DE MANCHA			PRUEBAS DE SANGRADO		PROPIEDADES		
	H ₂ SO ₄ C	HNO ₃ C	KOH 90%	SANGRADO EN H ₂ O CALIENTE	SANGRADO EN CH ₃ COOH	PRUEBAS EN PAPEL ENCERADO	HORNEO 20 MIN. 132°C	RESISTENCIA A LA LUZ
Laca verde acida	Oro amarillo	Oro café	Sin cambio	Sangrado verde	Sangrado verde	No hay sangrado	Buen calcinado	Poca
Rojo antosina	café	Ligeramente amarillo	De pálido a amarillo	No hay sangrado	Ligero sangrado rojo	No hay sangrado	Sin cambio	Buena
Azul alcali toner	Cambia a café	Cambia a verde	Destruye el bronce	No hay sangrado	Fuerte sangrado azul	No hay sangrado	Buen calcinado	Regular
Naranja benzidina	Rojo intenso	Rojo brillante	Sin cambio	No hay sangrado	Ligero sangrado amarillo	Sangrado ligero	Buen calcinado	Buena
Marrón B.O.N.	Morado rojizo	Oro café	Pálido	No hay sangrado	Fuerte sangrado rojo	No hay sangrado	Buen calcinado	Excelente
Rojo laca-C	Sin cambio	Rojo morado	Pálido	No hay sangrado	Sangrado naranja amarillo	No hay sangrado	Sin calcinar	Regular
Eosina y flosina	Amarillo brillante	Verde brillante	Sin cambio	Sangrado opalescente rosa	Sangrado rosa	No confiable	Sin calcinar	Muy fugitivo
Rojo laca-D	Morado	Morado	Pálido	No hay sangrado	Sangrado naranja	No hay sangrado	Buen calcinado	Pobre
Rojo fuego toner	Violeta	Sin cambio	Sin cambio	No hay sangrado	Ligero sangrado	Sangrado rojo	Regular	Excelente
Rojo litol toner	Azul violeta	Sin cambio	No hay sangrado	No hay sangrado	No hay sangrado	No hay sangrado	Cambia a azul	Regular
Litol rubí toner	Rojo rubí	Rojo rubí	Pálido	No hay sangrado	Sangrado rojo ó naranja	No hay sangrado	Buen calcinado	Buena
Amarillo benzidina	Naranja brillante	Pálido	Sin cambio	No hay sangrado	No hay sangrado	No hay sangrado	Buen calcinado	Buena

TABLA 3-2

NOMBRE COMÚN DEL COLOR	PRUEBAS DE MANCHA			PRUEBAS DE SANGRADO		PROPIEDADES		
	H ₂ SO ₄ (C)	HNO ₃ (C)	KOH 90%	SANGRADO EN H ₂ O CALIENTE	SANGRADO EN CH ₃ COOH	PRUEBAS EN PAPEL ENCERADO	HORNEAR 20 MIN. A 132°C	RESISTENCIA A LA LUZ
Rojo Litho sol 2B	Rojo rubí	Pálido	Pálido	No hay Sangrado	Sangrado rojo	No hay sangrado	Buen calcinado	Buena
Laca rubí	Café	Oro café	Sin cambio	No hay sangrado	No hay sangrado	No hay sangrado	Sin calcinar	Excelente
Laca violeta metilo	Oro-café brillante	Naranja brillante	Pardo grisáceo	Sangrado lento	Sangrado rojo violeta	No hay sangrado	Limpio	Poca
Laca verde malaquita	Oro-café brillante	Verde amarillento	Tono oscuro	Sangrado verde	Sangrado verde	No hay sangrado	Limpio	Poca
Rojo naftanil	Rojo rubí	Pálido	Pálido	No hay sangrado	Sangrado rojo	No hay sangrado	Buen calcinado	Regular
Amarillo Naftols	Pálido	Pálido	Gris	Sangrado amarillo	Sangrado ligero	No hay sangrado	Sin calcinar	Ninguna
Rojo para toner	Rojo intenso	Sin cambio	Morado con KOH Alc.	Sangrado rojo	Sangrado amarillo	Sangrado rojo	Cambia a café	Excelente
Laca azul pavo-real	Verde gris	Amarillo verdoso	Verde grisáceo	Sangrado azul	Sangrado azul	No hay sangrado	Cambio a rojo	Poca
Azul permanente pavo real	Amarillo verdoso	Amarillo verdoso	Verde grisáceo	Sangrado azul	Sangrado azul	No hay sangrado	Regular	Regular
Azul permanente victoria	Amarillo verdoso	Azul-verde a café	Gris oscuro	No hay sangrado	Sangrado azul	No hay sangrado	Regular	Regular
Verde permanente toner	Oro & café	Naranja	Sin cambio	Sangrado lento	Sangrado verde	No hay sangrado	Buen calcinado	Regular
Violeta permanente toner	Oro & café	Oro & café	Gris oscuro	No hay sangrado	Sangrado violeta	No hay sangrado	Buen calcinado	Regular

TABLA 3-3

NOMBRE COMUN DEL COLOR	PRUEBAS DE MANCHAS			PRUEBAS DE SANGRADO		PROPIEDADES		
	H ₂ SO ₄ (C)	HNO ₃ (C)	KOH, 90%	SANGRADO EN H ₂ O	SANGRADO EN CH ₃ COOH	PRUEBAS EN PAPEL ENCERADO	HORNEO 20 MIN. 132°C	RESISTENCIA LA LUZ
Rodamina permanente	Café amarillo	Café amarillo	Sin cambio	Sangrado ligero	Sangrado opalescente rosa	No hay Sangrado	Buen calcinado	Regular
Naranja persia	Rojo	Rojo	Sin cambio	No hay sangrado	Sangrado naranja	No hay sangrado	Regular	Poca
Pigmento escarlata	Oro café	Oro café	Pálido ligero	Sangrado lento	Sangrado lento	No hay sangrado	Buena	Excelente
Escarlata 2R	De Pálido a café	Naranja con anillo vio- leta	Sin cambio	Sangrado ligero	Sangrado rosa	No hay sangrado	Cambia lenta mente a azul	Poca
Azul ftalocianina	verde	verde	Sin cambio	No hay sangrado	No hay sangrado	No hay sangrado	Excelente	Excelente
Verde ftalocianina	Amarillo	Sin cambio	Pálido	No hay sangrado	No hay sangrado	No hay sangrado	Excelente	Excelente
Laca amarillo quinolina	Ligeramen- te café	Oro a pálido	Café	Sangrado lento	Sangrado amarillo	No hay sangrado	Regular	Poca
Laca amarillo tartrazina	No cambia	Sin cambio	Sin cambio	Sangrado ligero	Sangrado lento	No hay sangrado	Excelente	Regular
Rojo toluidina toner	Morado rojizo	Sin cambio	Sin cambio	Sangrado lento	Sangrado naranja	Sangrado rojo	Pobre	Excelente
Naranja permanente	Violeta	Sin cambio	Sin cambio	No hay sangrado	Sangrado lento	Sangrado lento	Regular	Excelente
Amarillo Hansa	Oro café	Pálido	Ligeramente pálido	No hay sangrado	Sangrado lento	Sangrado lento	Cambia a café	Excelente

(3) ANALISIS ESPECTROGRAFICO PARA CONSTITUYENTES INORGANICOS.- Los pigmentos pueden ser confirmados por las lineas molibdeno y tungsteno.

Los pigmentos que contienen sales de metales dan las líneas características de los metales.

Por ejemplo Eosina A (laca de Pb) muestra la línea para Pb. Blancos de pruebas pueden ser hechos con pigmento de composición conocida, donde huellas de metales pesados son frecuentemente encontrados en muchos pigmentos orgánicos.

IDENTIFICACION Y SEPARACION DE BARNICES.- La solución que contiene el vehículo obtenida al separar el pigmento, es dejada expuesta al aire para perder todo el solvente. La huella final de el solvente es removida por secado en estufa eléctrica a 100-120°C, por una hora; la cantidad de barniz sera cuidadosamente pesada.

El siguiente paso es determinar los posibles aceites secantes; los aceites son insolubles en el alcohol etílico no concentrado y frío; pero el aceite de ricino es soluble en dicho alcohol, e insoluble en eter de petroleo.

Varios aceites son parcialmente solubles en alcohol y por lavados podría mos separar el aceite de la resina.

Al separar el aceite de la resina, podríamos valernos de determinaciones como índice de saponificación, índice de yodo, índice de acidez ó bien un espectro infrarojo.

Estas pruebas podrían correrse paralelamente contra blancos ó estandar de los posibles aceites que podríamos encontrar tales como, aceite de linaza, aceite de soya, aceite de tung, aceite de cártamo, aceite de perilla, aceite de pescado, etc.

Al separar la resina de los aceites, debemos identificar la ó las posi - bles resinas que componen las tintas, ésto podemos hacerlo mediante pruebas de solubilidad de las resinas; a continuación indicaremos en una tabla los posibles solventes que nos ayudaran a reconocer la ó las posibles resinas.

TIPO DE RESINA	DISOLVENTE PRINCIPAL
Fenolica	Alcohol
Fenolica modificada	Hidrocarburos alifáticos
Alquídicas	Acetato de etilo Benzol
Ureicas	Eutanol
Maleicas	Esencia de trementina
Acrílicas	Acetona

RESINAS ALQUIDICAS.- Una prueba cualitativa para resinas alquídicas ftálicas, es llevada a cabo por calentamiento de una muestra de barniz con una poca de muestra de resorcinol y una gota de H_2SO_4 conc. La mezcla se alcaliniza, y se vacía a un volumen aproximado de 200 ml. de agua. Una fluorescencia verde indica la presencia de anhídrido ftálico.

La detección del ftalato de resina alquídica por la prueba de la fluorescencia será confirmada por la prueba de fenolftaleína, esta prueba es bastante efectiva y puede servir para otros materiales como sulfonamidas.

La prueba de fenolftaleína es llevada a cabo por calentamiento de 1 g de barniz con 0.30 g. de fenol y tres gotas de H_2SO_4 conc. hasta fundir el barniz a un color café intenso. Después diluir con agua y alcalinizar con sosa cáustica al 10%, un color rojo intenso ocasionado por la fenolftaleína confirma la presencia del ftalato.

Si la prueba para ftalato es positiva, la siguiente determinación cuantitativa es llevada a cabo 2g. de barniz son pesados dentro de un matraz erlenmeyer y 40 ml. de hidroxido de sodio 0.5N en isopronapol es agregado. La mezcla es refluada por dos horas. Si un alquídico está presente, aparece un precipitado blanco cristalino. El contenido del matraz es filtrado

a través de un filtro gooch. El precipitado es lavado con isopropanol y eter, secado a 60°C y pesado como ftalato de isopropanol potasico, $C_6H_4(COOK)_2$ C_3H_7OH , 1 mg. de esta substancia corresponden a 0.4814 mg. de anhídrido ftalico.

Podríamos utilizar también hidroxido de potasio alcoholico 0.5N, pero es menos exacto, ocasionado por la solubilidad de el precipitado blanco en la sol. alcohólica.

Determinación para Alquidal modificado de estireno aproximadamente 5 g. de muestra de barniz de estireno son disueltos en 75 ml. de benceno y 50 ml. de KOH en alcohol absoluto son agregados. La mezcla es entonces saponificada por 1.30 horas. Después se deja enfriar y 16 ml. de eter son agregados. El precipitado es filtrado y lavado en crisol con una mezcla de volúmenes iguales de alcohol, benceno y eter. En esta forma el ftalato de potasio puede ser obtenido libre de contaminación por productos de derivados del estireno.

Posteriormente se destilan los solventes (alcohol, eter, y benceno), y el residuo es descompuesto en la forma normal con ácido clorhídrico diluido. Se agita con eter, se lava con solución de cloruro de sodio hasta neutralizar, el "ácido graso estireno", es separado. Todos los ácidos grasos y derivados del estireno son de este modo obtenidos juntos.

El estireno puede ser identificado por olor y punto de ebullición y por aislamiento de su dibromuro de punto de fusión de 73°C. En pirolisis, poliestireno da monomero de estireno libre y cuando hierve con ácido nítrico concentrado, el poliestireno da un polvo amorfo amarillento

(m-nitroestireno), el cual es insoluble en alcohol y eter.

DETERMINACION DEL FILTRADO.

Para enfriar el filtrado son agregados 40 ml. de agua destilada y el producto es entonces extraído con tres porciones de 25 ml. de eter, petroleo 60-40. La capa más baja es saponificable, mientras la capa superior es insaponificable.

En la capa acuosa es probada la presencia de resina maleica y fenol.

La capa de eter-petroleo es extraída con tres porciones de 20 ml. de alcohol al 50%.

La capa superior conteniendo materia no saponificable es evaporada en el aire y las huellas finales de solvente son removidas por secado en estufa a 100°C por 20 minutos. Después enfríe, la muestra seca es pesada.

RESINA FENOLICA

A una gota del barniz saponificado es agregado una gota de 2,6 clorimida dibromoquinona, $O=C_6H_2Br_2 = NCl$. Una coloración azul indica fenol, particularmente en la presencia de una solución que contenga ácido clorhídrico.

Un poco de barniz es hervido con solución de NaOH al 10%, después acidificada con HCl al 10%, la solución es filtrada y agua de bromo es agregada. Muchos fenoles dan un bromuro insoluble.

La prueba de fenolftaleína puede ser usada para confirmar la presencia de resinas fenolicas. Para este propósito, 1 g. de resina ó 2 g. de barniz, son calentados con 1 g. de anhídrido ftálico y tres gotas de H_2SO_4 conc, hasta fundir y desarrollar un color café intenso. La prueba es entonces completada como se describió en la parte de resinas alquídicas.

Una prueba útil para resinas fenólicas es la prueba de la p-nitroanilina de Moir's; y consiste en tomar 1 g. de polvo de resina ó 2 g. de barniz, se agregan aproximadamente 8 ml. de metanol en un tubo de prueba.

La mezcla es muy cuidadosamente calentada en una pequeña flama de gas. Después de hervir por 30 a 60 segundos, el tubo de prueba es enfriado y el sobrenadante en la capa de metanol, el cual es normalmente incoloro pero altamente turbio, es filtrado dentro de un tubo de prueba limpio.

Finalmente pase una corriente de N_2 , después agregar 4 ml. de etanol (con KOH) y 2 ml. de p-nitroanilina diazotizado (reactivo de Moir's).

Si el fenol está presente, un color rojo ó violeta aparece y persiste cuando la mezcla es diluida con un gran volumen de metanol ó etanol.

Cuando la reacción de acoplamiento es llevada a cabo en medio ácido, no se debe producir coloración roja, y por este medio podemos distinguir los fenoles de otras materiales como aceites de Uretano.

El reactivo de Moir's requerido para dicha prueba debe ser preparado recientemente ó al momento de usarse ya que puede descomponerse y consiste en agregar unas gotas de Nitrito de Sodio al 5% a una solución de 1.5g. de p-nitroanilina en 500 ml. de H_2O . y 40 ml. de HCl, hasta que la mezcla este justamente incolora.

CONSTITUYENTES MALEICOS.- La siguiente prueba es provechosa, pero no completamente confiable. Un poco de barniz saponificado es acidificado y evaporado a sequedad.

Una gota de reactivo de trifenil fosfina es colocada en papel filtro y expuesta a los vapores. Una coloración rosa indica constituyentes maleicos.

Pequeñas cantidades de anhídrido maleico pueden ser detectadas por reacción del barniz con dimetilamina; un compuesto rojo-naranja intenso resulta de la adición.

Para el ácido fumarico, una incorporación de 4 ml. de solución de sulfato de cobre al 10% con 1 ml. de piridina y 5 ml. de agua, al barniz, da como resultado la formación de cristales azul verdoso en presencia de ácido fumarico.

PRUEBA DE LIEBERMAN-STORCH.-Una muestra de resina ó barniz es calentada con anhídrido acético; se deja gotear sobre una placa produciéndose una mancha blanca y una gota de H_2SO_4 (C) es agregada. Una transitoria coloración violeta brillante, la cual se vuelve café, indica la presencia de resina, ester de resina ó resina en alguna forma combinada. Una muestra de el barniz original después de separar el pigmento, es extraído con alcohol caliente. El alcohol es evaporado y la operación de extracción repetida 1 ó 2 veces más; esta muestra es la que nos será útil para la prueba de Lieberman-Storch.

La coloración intensa, violeta-morado es específica para resinas esterificadas ó derivadas de brea; y la coloración es ocasionada por la conjugada insaturación presente en los diferentes anillos en la estructura abietil y además esta prueba nos distinguirá resinas con insaturación abiética de las que no, por ejemplo: resinas oxidizadas e hidrogenadas.

A continuación propondremos otros métodos de identificación de diferentes resinas con reactivos específicos y en la tabla 3-4 y 3-5 tendremos una relación completa de reactivos, pruebas y coloración característica y tipo de resina.

PRUEBA DE HALFEN-HICKS.- Esta prueba requiere de dos reactivos. Solución (1) que consiste en 1 volúmen de fenol en dos volúmenes de CCl_4 ; y la solución (2) que consiste en 1 volúmen de bromo ó algún bromuro en 4 volúmenes de CCl_4 . Cinco gotas de solución (1) son agregadas a un poco de barniz en una placa y agitada con una varilla de vidrio. Cinco gotas de la solución (2) son agregadas, sobre la mezcla y observar el desarrollo de el color en el barniz por un período de 30 minutos.

PRUEBA DE MILLON'S.- El reactivo es hecho por disolución de 1 parte de Hg en 1 parte de $\text{HNO}_3(\text{C})$, y diluyendo la solución con un volúmen igual de agua.

Una poca cantidad de barniz es disuelta en benceno ó alcohol en un pequeño crisol. Una gota de reactivo de Millon's es agregada y el color es observado después de pocos minutos. Si no se produce color la mezcla es calentada, dejada enfriar y así es notorio el desarrollo de color.

PRUEBA DE GIBB'S.- El reactivo es una solución al 1% de 2, 6 dibromoquinona clorimida en alcohol.

Una poca cantidad de barniz es disuelta en alcohol ó benceno y una gota de reactivo de Gibb's es agregado. La solución se alcaliniza con NaOH 0.1N y el color es observado.

PRUEBA DE KJELDHAL.- La prueba de Kjeldahl establecerá la presencia ó ausencia de resinas conteniendo Nitrógeno por ejemplo: Urea, formaldehido, melamina ó nitrocelulosa, etc.

TABLA 3-4 IDENTIFICACION DE RESINAS DERIVADAS DE B R E A POR PRUEBAS DE MANCHA

RESINA	PRUEBA LIEBERMAN STORCH	PRUEBA HALPHEN HICKS	FLOURESCENCIA EN U. V.	PRUEBA MILLON'S		PRUEBA GIBB'
				FRIO	CALIENTE	
Resina	Violeta	Violeta-azul	Blanco ó azul verdoso	Nada		Nada
Resina oxidizada	Morado-café	Azul-verdoso-morado	Café amarillento	Nada		Nada
Ester gum	Morado-rosa	Azul verdoso violeta	Blanco	Nada		Nada
Resina de resorcinol modificada	Café amarillento	Morado-chocolate	Café	Nada	Café pálido	Morado
Resina fenol modificada	Rosa pálido	Violeta-chocolate	Amarillo pálido	Nada	Rosa	Azul
Resina m-cresol modificada	Café-morado	Azul pálido violeta	Amarillo pálido	Nada	Rosa pálido	Azul
Resina Ester glicerol de fenólica modificada	Morado pálido	Violeta-morado	Amarillo pálido	Nada	Rosa pálido	Azul
Ester Gum de fenólica modificada	Café	Azul-violeta	Amarillo sucio	Rosa pálido	Rosa	Azul
Resina ester glicerol de fenólica condensada	Rosa-morado	Morado-azul	Amarillo pálido	Nada	Café	Azul
Resina fenol condensada 1: 1: 2	Café-morado	Morado-azul chocolate	Amarillo pálido	Nada	Rosa pálido	Azul-gris
Resina modificada de p-metilolfenol	Café-morado intenso	Azul-violeta	Amarillo pálido	Rosa rojo	Rosa escarlata	Azul sucio
Resina modificada de o-metilolfenol	Azul-morado	Azul verdoso violeta	Amarillo pálido	Nada	Rosa	Azul oscuro
Resina de fenol condensada 1:1:1	Morado sucio	Morado-azul chocolate	Amarillo pálido	nada	Rosa pálido	Azul gris

TABLA 3:5 IDENTIFICACION DE RESINAS POR PRUEBAS DE MANCHA

RESINA	FLUORESCENCIA	HALPHEN - HICKS	LIBBERMAN STORCH
Blanco de prueba	-	-	-
Resina colofonia	Azul débil verde	Azul intenso violeta	Violeta
Congo copal	Azul	Café	Rosa
Copal ester	-	Violeta	Café
Kauri	Azul débil verde	Azul pálido violeta	Rojo-café
Manila	Azul débil verde	Azul pálido violeta	Rosa
Damar	Azul pálido	Café lila	Rosa
Shellac	Naranja-rojo	-	Rojo intenso

Esta prueba, podría pasarse, ya que casi no es frecuente el uso de estas resinas en tintas litográficas; muy rara vez es posible encontrar este tipo de resinas.

En términos generales podemos decir que las pruebas más útiles para identificar, resinas ó barnices son fluorescencia en radiación ultravioleta, Lieberman-Storch, Halphen-Hicks, Gibbs, y Millon's, tomando en conjunción unas con otras.

TABLA 3-4 y 3-5

Es posible aplicar los principios de cromatografía por partición para identificar resinas naturales como, resina damar, copal, sandarach, etc., cada cromatograma es característico para cada resina.

RESINAS EPOXY.- Las pruebas en estas resinas son; primero disolver la resina en H_2SO_4 (C) y observar la coloración al reaccionar con (a) HNO_3 , seguido por neutralización con NaOH y (b) adición del reactivo de Dénigés el cual es una solución de óxido mercurico en H_2SO_4 .

Si examinamos una resina, primero se pesan .25g y se disuelven en 25 ml. de H_2SO_4 al 98%, se agita con cuidado. Si la resina está en forma de barniz se usan 0.5 g.

Podemos mencionar otra forma de separar el pigmento en la tinta con otra mezcla de solventes que es 10 partes de dietil eter, 6 partes de benceno, 4 partes de metanol y 1 parte de etanol (todo en volúmen), al igual que los anteriores métodos la prueba es centrifugada y de ahí se separa el pigmento.

El residuo (resina) se trata con H_2SO_4 , y se corren las siguientes pruebas.

PRUEBA 1.- A 1 ml. de la solución de resina en H_2SO_4 , se agrega 1 ml. de HNO_3 al 63%. La mezcla es agitada y dejada reposar por cinco minutos y vaciada en 100 ml. de solución de NaOH al 5% con agitación. Un desarrollo inmediato de un color rojo-naranja, indica la presencia de una resina epoxy.

PRUEBA 2.- El reactivo Déniges es preparado por adición lenta de 10 ml. de H_2SO_4 (C) a 50 ml. de H_2O , y disolviendo 2.5 g. de óxido mercurico en la solución caliente. El producto puede requerir ser filtrado.

A 1 ml. de la solución de resina en H_2SO_4 se añaden 5 ml. del reactivo Déniges; la mezcla es bien agitada y dejada reposar por 30 minutos. Alternadamente el reactivo puede ser añadido por las paredes del tubo sin agitación. Un precipitado naranja es formado en presencia de una resina epoxy ó derivado.

Detección de secantes en barnices.- Los secantes más usuales que pueden estar contenidos en un barniz son Cobalto, Manganese, Plomo, Zinc, fierro etc., dependiendo la tinta es el secante que se aplica.

DETERMINACION DE COBALTO.- Una poca cantidad de barniz es pesada dentro de un crisol y calcinada. Algo de las cenizas es disuelto en ácido acético diluido; una ó dos gotas de solución acuosa de α -nitroso β naftol al 0.05% son agregados, se alcaliniza ligeramente con NaOH. Un precipitado café indica cobalto.

DETERMINACION DE SECANTE DE MANGANESO.- Algo de las cenizas es disuelto en HCl al 5% y hervido; una solución acuosa de oxalato de potasio es agregada seguida por una poca de solución de nitrato de sodio; una coloración roja-rosa indica manganeso.

DETERMINACION DE SECANTE DE PLOMO.- Aproximadamente 5 g. de el barniz es vaciado dentro de un tubo de prueba y 8 ml. de petroleo con punto de ebullición de 40-60°C es agregado, seguido por un volúmen similar de solución acuosa de dicromato de potasio. Se tapa el tubo y se agita bien. Un precipitado amarillo en la interfase entre el petroleo y la capa acuosa indica plomo.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

Los datos bibliográficos reunidos en este trabajo, fueron seleccionados específicamente, buscando los métodos más eficaces y rápidos para la separación e identificación de pigmentos y barnices en una tinta litográfica.

A pesar de los grandes avances científicos, en la actualidad se tiene muy poco conocimiento sobre este tipo de análisis, y por lo mismo existen pocas publicaciones, y las pocas existentes son material de tipo confidencial de las grandes compañías fabricantes de tintas.

Un análisis de tintas es bastante complejo y quizá no se llegue a los resultados esperados, pero consideramos que la información aquí recopilada si puede acercarse considerablemente a resultados satisfactorios, sin embargo considero que esta información no es todo lo que puede existir con respecto al análisis de tintas litográficas; pero por los motivos antes expuestos (de poca información publicada) no es posible ampliarnos en conceptos.

CAPITULO V

BIBLIOGRAFIA

- 1) HERBERT JAY WOLFE
"Printing and Litho Inks"
4a. Edición
MacNair - Dorland Co.
1950
- 2) CAMPINS A.
"Tecnología Química de los Barnices y Pinturas"
Edit. Reverte
- 3) CASALS RICARDO
"Tintas para Offset"
Public. Offset
1970
- 4) BLANCO MATIAS ALBERTO Y VILLEGAS YVES LUIS
"Tecnología de Pinturas y Recubrimientos Orgánicos"
Edit. Química, S. A.
1966
- 5) GARDNER/SWARD
"Paint Testing Manual"
American Society for Testing and Material
1972
- 6) ASOCIACION VENEZOLANA DE FABRICANTES DE TINTAS
"Manual de Tintas para Imprimir"
1969
- 7) APPA E. A.
"Ink Technology for Printers and Students"
Leonard Hill, London
1963
- 8) APPS, E. A.
"Printing Ink Technology"
Leonard Hill, London
1961

- 9) KIRK - OTHMER
"Enciclopedia de Tecnologia Quimica"
UTEHA, 15, 336 - 349
1965