



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA**

**PIGMENTOS A BASE DE BIOXIDO DE TITANIO Y SU
IMPORTANCIA PARA LA INDUSTRIA DE PINTURAS**

TESIS MANCOMUNADA

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTAN:

EDUARDO ANTONIO ARCE GAMAS

MARIA DEL ROCIO MIÑAUR BAZTERRICA



MÉXICO, D.F.

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor:** **ROBERTO ENRIQUEZ MENDOZA**

VOCAL: **Profesor:** **JESUS GRACIA FADRIQUE**

SECRETARIO: **Profesor:** **ALEJANDRO IÑIGUEZ HERNANDEZ**

1er. SUPLENTE: **Profesor:** **JOSE MANUEL MENDEZ STIVALET**

2° SUPLENTE: **Profesor:** **MARIA DEL LOURDES GOMEZ RIOS**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

QUIMICA RANA, S.A. DE C.V.

ASESOR DEL TEMA:

JESUS GRACIA FADRIQUE

SUSTENTANTE (S):

EDUARDO ANTONIO ARCE GAMAS

MARIA DEL ROCIO MIÑAUR BAZTERRICA

Dedico esta tesis a una gran persona muy querida, Federico Galdeano.

También a todos aquellos que se nos adelantaron en el camino, Papá, Pier, Poncho, Javier, tíos, familiares y amigos.

En especial a mi madre, hermanos, familia y a Fercho, que sin ellos no hubiera logrado llegar a titularme.

Por último le doy las gracias a Química Rana por el apoyo para la realización de este trabajo, así como a grandes amigos entre los que están CM, CC, LM, AF, EC, JP, OM, JLP, EL, MP, PF, ER, ACh, MO Y MG, entre otros.

INDICE	
Introducción	5
CAPITULO I	
Historia	7
CAPITULO II	
El Color	11
El color como fenómeno físico	11
Efecto de la luz coloreada sobre los objetos de color	12
El color como fenómeno sensorial	12
Colores y mezclas	13
Modelo de color CIE	14
Modo de tono, saturación y brillo	15
CAPITULO III	
Generalidades y Características del Bióxido de titanio	18
Propiedades Químicas	18
Propiedades Físicas y Cristalografía	18
Densidad	19
Dureza	19
Índice de Refracción	19
Tipos de Cristales de Bióxido de Titanio	24
Tamaño de Partícula y su Distribución	25
Dispersión del Bióxido de Titanio	25
Estabilidad a la Luz	26
Mecanismo Foto catalítico	27
CAPITULO IV	
Procesos Comerciales para la Producción de Pigmentos a Base de Bióxido de titanio	29
Proceso Sulfato	30
Proceso Cloruro	31
Ventajas entre el Proceso Cloruro y el Sulfato	34
Tratamiento de la Superficie del Bióxido de Titanio	37

Capacidad Mundial de TiO ₂ , Finales de 2010	41
Los 7 productores de TiO ₂ , Capacidad Efectiva por año	42
Los 7 productores de TiO ₂ , 1999-2010 Capacidad de crecimiento anual promedio	43
Capacidad Mundial	44
Capacidad de TiO ₂ por Proceso	45
Consumo mundial de TiO ₂ por región	46
Uso de TiO ₂ Per Cápita 2010	47
Consumo de pigmento de TiO ₂ por aplicación final	48
TiO ₂ oferta / demanda	49

CAPITULO V

Grados de Pigmentos a Base de Bióxido de Titanio	50
Teoría Óptica	50
Refracción y Difracción	50
Índice de Refracción	53
Poder Cubriente Seco en Acabados Mate	55
Tamaño de Partícula de Bióxido de Titanio	55
El Poder de Desviación de la Luz y el Tamaño de las Partículas	55
El Color y el Tamaño de las Partículas	56
Concentración Volumétrica de Pigmento	57
El Coeficiente de Desviación de la Luz y la CVP	59
El Color y la CVP	59
Tratamiento de la Superficie del Bióxido de Titanio	59
El Color, la CVP y el tamaño de las Partículas	60
Ampliantes	61
Propiedades Ópticas	61
El Poder Cubriente y el Poder Tintóreo	61
Subtono del Bióxido de Titanio	63
Brillo	63
Dispersión del Bióxido de Titanio	65
Floculación	66

Resistencia a la Intemperie	67
Resistencia al Caleo	67
Aplicaciones: recomendaciones sobre los grados de TiO ₂	69
Control de Calidad	72
Métodos de Prueba al Bióxido de Titanio	74
Preparación tono lleno	74
Preparación tono reducido	74
Pruebas de propiedades ópticas al Bióxido de Titanio	74
CAPITULO VI	
Usos de los Pigmentos a Base de Bióxido de Titanio	77
PVC	77
Poliiolefinas	78
Poliestireno y ABS	79
Pinturas	79
Tintas	81
Cerámicos	81
Cosméticos	82
Productos Farmacéuticos	82
Jabones	82
Dulces y Chocolates	82
CAPITULO VII	
Equipos de Dispersión	84
Molinos de bolas de acero o porcelana	84
Molinos de perlas o arena	84
Dispensores de disco de alta velocidad	85
CAPITULO VIII	
Prueba y Evaluación de las Pinturas a Base de Bióxido de Titanio	88
Antecedentes	88
Diseño experimental	88
Criterios de evaluación	90

Eficiencia en el uso del TiO ₂	91
Comentarios de las tres clases evaluadas	93
Resultados	94
CAPITULO IX	
Conclusiones	103
Apéndices	106
Apéndice 1	106
Apéndice 2	110
Apéndice 3	112
Bibliografía	122

INTRODUCCION

Los pigmentos blancos, son un componente indispensable para la fabricación de pinturas esto se debe a que más de un 60% de la pintura que se produce es blanca o contiene una importante proporción de blanco (colores pastel), además sin sospecharlo existen pinturas amarillas, azules, etc. que también contienen pigmentos blancos. Para la industria de pinturas resulta imposible operar sin pigmentos blancos.

A lo largo de este trabajo se pretende sustentar porque los pigmentos blancos a base de bióxido de titanio son los mejores pigmentos blancos que se conocen, y lo importante que son para la fabricación de pinturas.

CAPITULO I

HISTORIA

HISTORIA

Las pinturas protegen y embellecen, dan características especiales a cientos de los objetos que nos rodean, pueden servir también para hacer señalamientos y hasta como un modo de expresión artística. Las pinturas se han venido utilizando durante miles de años con un incremento gradual de su consumo a medida que la civilización se ha ido desarrollando. Desde la prehistoria, la pintura se usaba para la decoración de personas, cavernas, moradas y como un modo de comunicación.

Los antiguos aplicaban recubrimientos a sus barcos, utensilios, instrumentos musicales, armas, momias, templos y palacios con una gran variedad de pigmentos y aglutinantes, algunos de los cuales se siguen utilizando hoy en día; aunque la gran mayoría de estos componentes se han venido sofisticando para lograr mejores desempeños. Los pigmentos blancos eran blanco de plomo y tierras blancas naturales, tales como la arcilla, el yeso y el blanco de España.

A través de la Edad Media y aun después de haber empezado la era industrial, el volumen de pinturas fabricadas era insignificante comparado con el de ahora, a causa del bajo nivel de vida de la inmensa mayoría de los habitantes del mundo. Mucha gente se sorprendería al saber que aun en la América colonial, la pintura era considerada como un lujo. Una casa pintada en aquellos días era una señal de considerable distinción, ya que la clase baja y la clase media vivían en casas de troncos o tablones aserrados a mano, piedra, tabique sin pintar.

Hasta que las primeras fábricas de pinturas y barnices fueron puestas en marcha en el siglo XIX, los pintores tenían que elaborarse las pinturas ellos mismos, mezclando pigmentos con líquidos por medio de toscos molinos o morteros. Un tipo de molino consistía en una bola de piedra que rodaba de un lado a otro contra otra piedra. La formulación era entonces casi un arte. Los pintores guardaban los limitados conocimientos, que habían obtenido lenta y pacientemente a lo largo de pruebas y errores, y estos conocimientos pasaban de padres a hijos a través de generaciones. Los progresos técnicos eran extremadamente lentos. En los comienzos del siglo XIX la técnica de la pintura era aún bastante elemental. Hay datos que indican que la primera fábrica de albayalde

de los Estados Unidos se construyó en Filadelfia en 1804, y la primera planta de barniz apareció alrededor de 1815, aunque la fabricación de pinturas preparadas no comenzó hasta 1867. Estos fueron, realmente, los comienzos de la moderna industria de la pintura. Rápidamente, otros irrumpieron en el nuevo campo y la competencia se adueñó del mercado entonces existente. Las pinturas eran generalmente de baja calidad, ya que la técnica de la industria era todavía muy limitada y los químicos y laboratorios de investigación eran, por entonces, desconocidos en este ramo.

Alrededor de 1900, los fabricantes de pinturas empezaron a emplear químicos tratando de hallar el modo de producir pinturas y barnices realmente de buena calidad. Este periodo también se caracterizó por la formación de asociaciones comerciales para un intercambio mutuo de conocimientos, de los cuales surgió la National Paint, Varnish and Lacquer Association, según la conocemos hoy en día.

Desde aquellos primeros días del siglo XX la historia de la industria de la pintura ha ido en constante y acelerado crecimiento en tecnología, así como en la cantidad de artículos vendidos.

Cierto número de pinturas, que eran virtualmente desconocidas hace 50 años, se producen ahora en grandes cantidades. Las pinturas modernas están muy por encima de aquellas fabricadas, hace unas cuantas décadas. Las constantes investigaciones actuales garantizan que estos cambios seguirán dándose, la verdad es que los nuevos desarrollos no dejan de sorprendernos, pinturas que hace algunos años parecerían algo imposible, hoy son una realidad.

Posiblemente la manera más simplista de describir la composición de una pintura, es decir, que esta está compuesta de un vehículo (resina ó aglutinante), pigmentos y aditivos.

La función de los pigmentos en las pinturas son las siguientes:

- Cubrimiento.- es la habilidad que tiene una pintura para cubrir el sustrato que se está pintando.
- Color.- existen pigmentos de distintos colores; estabilidad al calor, a la luz o a otros agentes externos.

- Propiedades especiales.- existen pigmentos capaces de inhibir la corrosión, retardar la flama, aumentar la resistencia a la abrasión, etc. También existen pigmentos capaces de dar efectos especiales como la perlescencia o la fluorescencia.

Los pigmentos a base de bióxido de titanio resultan ser los mejores pigmentos blancos que se conocen actualmente. Los pigmentos blancos constituyen en la actualidad, con mucho, el porcentaje más alto de los pigmentos usados, probablemente con un promedio del 90% del total. Esto se debe en parte al gran volumen de pinturas blancas o casi blancas como esmaltes y lacas que se fabrican para toda clase de acabados.

CAPITULO II

EL COLOR

EL COLOR

El ojo humano puede percibir una amplia gama de colores normalmente mucho más amplia que la gama de colores asociada a un dispositivo. Estos dispositivos utilizan métodos diferentes para apreciar los colores. Los colores disponibles para un dispositivo en concreto se conocen como la gama de color.

El modelo de color CIE se utiliza normalmente para representar la gama de colores visible por el ojo humano y para visualizar la gama de colores disponible con los dispositivos que utilizan los espacios de color RGB y CMYK. El modelo CIE puede utilizarse para demostrar, por ejemplo, que la gama de colores visualizada por un monitor en color difiere de la gama de colores de una impresora en color, y explica al color como un vector en un sistema tridimensional.

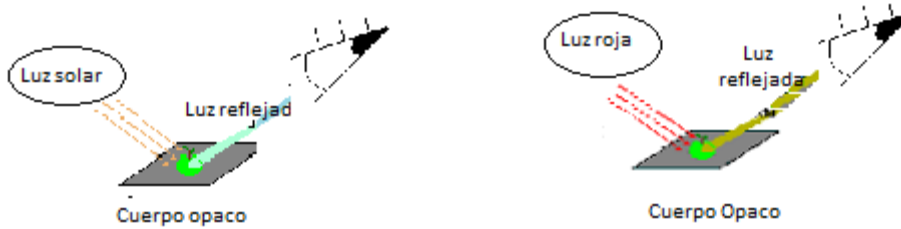
EL COLOR COMO FENÓMENO FÍSICO

Recordemos brevemente que la luz blanca del sol está formada por la unión de rayos luminosos con diferentes longitudes de onda y cuando estos se separan lo que observamos son los colores del arco iris, cada uno con su correspondiente rango de longitud de onda. Los colores van del violeta (380 nm) hasta el rojo (770 nm) y su distribución espectral aproximada es:

Color	Longitud de onda (nm)
Violeta	380-436
Azul	436-495
Verde	495-566
Amarillo	566-589
Naranja	589-627
Rojo	627-770

Cuando un cuerpo opaco es iluminado por luz blanca refleja un color o una mezcla de estos absorbiendo el resto. Las radiaciones luminosas reflejadas determinarán el color con que nuestros ojos verán el objeto. Si la refleja toda será blanca y si las absorbe todas negro. Si, por el contrario, usamos una fuente de luz monocromática o una de espectro discontinuo, que emita sólo en algunas

longitudes de onda, los colores se verán deformados. Este efecto puede ser muy útil en decoración pero no para la iluminación general.

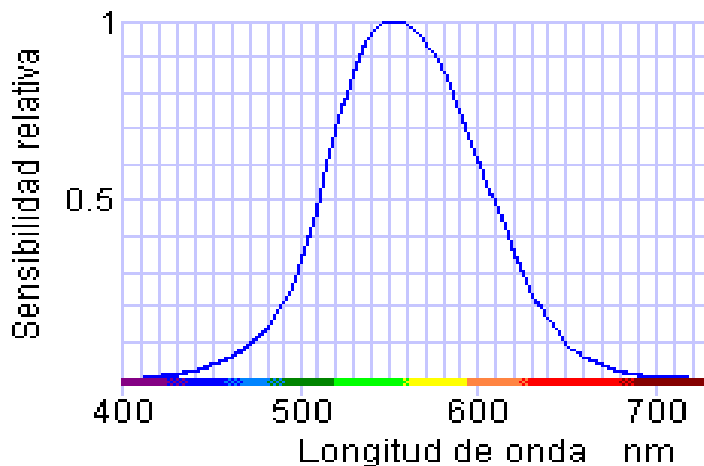


Fuente de luz blanca.

Fuente de luz Monocromática.

EFFECTO DE LA LUZ COLOREADA SOBRE LOS OBJETOS DE COLOR:

El ojo humano no es igual de sensible a todas las longitudes de onda que forman la luz diurna. De hecho, tiene su máximo para un valor de 555 nm que corresponde a un tono amarillo verdoso. A medida que nos alejamos del máximo hacia los extremos del espectro (rojo y violeta) esta va disminuyendo. Es por ello que muchas señales de peligro y advertencia, la iluminación de emergencia son de color amarillo.



EL COLOR COMO FENÓMENO SENSORIAL

El color como otras sensaciones que percibimos a través de los sentidos está

sometida a criterios de análisis subjetivos. Depende de las preferencias personales, su relación con otros colores y formas dentro del campo visual (el contraste, la extensión que ocupa, la iluminación recibida, la armonía con el ambiente...), el estado de ánimo y de salud, etc. Tradicionalmente distinguimos entre colores fríos y cálidos. Los primeros son los violetas, azules y verdes oscuros. Dan la impresión de frescor, tristeza, recogimiento y reducción del espacio. Por contra, los segundos, amarillos, naranjas, rojos y verdes claros, producen sensaciones de alegría, ambiente estimulante y acogedor y de amplitud de espacio.

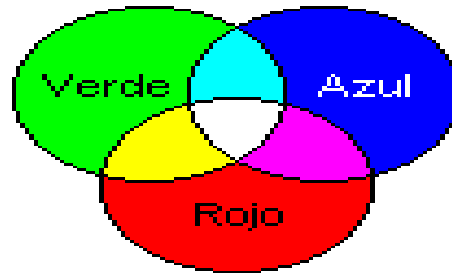
Sensaciones asociadas a los colores.	
Blanco	Frialdad, higiene, neutralidad.
Amarillo	Actividad, impresión, nerviosismo.
Verde	Calma, reposo, naturaleza.
Azul	Frialdad
Negro	Inquietud, tensión.
Marrón	Calidez, relajación.
Rojo	Calidez intensa, excitación, estimulante.

Hay que destacar también el factor cultural y climático porque en los países cálidos se prefieren tonos fríos para la decoración de interiores mientras que en los fríos pasa al revés. Existen estudios del efecto psicológico, muy profundos, que causan al ser humano los colores y sus combinaciones.

COLORES Y MEZCLAS

A todos aquellos que hayan pintado alguna vez les sonarán términos como colores primarios, secundarios, terciarios o cuaternarios. Los colores primarios o básicos son aquellos cuya combinación produce todos los demás. En pintura son el cian, el magenta y el amarillo y en iluminación el azul, el verde y el rojo. Cualquier otro color se puede obtener combinándolos en diferentes proporciones. Así los secundarios se obtienen con mezclas al 50%; los terciarios mezclando dos secundarios entre sí, etc. Las mezclas, que en luminotecnia se consiguen

mediante filtros y haces de luces, pueden ser aditivas o sustractivas. Las mezclas aditivas u ópticas se obtienen sumando haces de luces de colores. El color resultante dependerá de la componente que se halle en mayor proporción y será más intenso que estas. Si la suma diera blanco se diría que son colores complementarios.



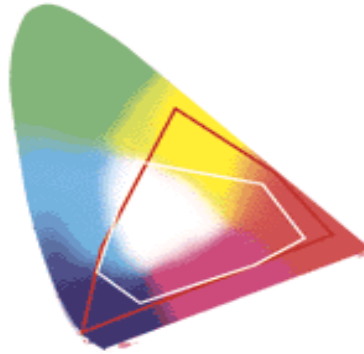
Mezcla aditiva

Para definir los colores se emplean diversos sistemas como el RGB o el de Munsell. En el sistema RGB (Red, Green, Blue), usado en informática, un color está definido por la proporción de los tres colores básicos - rojo, verde y azul - empleados en la mezcla. En el sistema de Munsell se recurre a tres parámetros: tono o matiz (rojo, amarillo, verde...), valor o intensidad (luminosidad de un color comparada con una escala de grises; por ejemplo el amarillo es más brillante que el negro) y cromaticidad o saturación (cantidad de blanco que tiene un color; si no tiene nada se dice que está saturado).

MODELO DE COLOR CIE

En los años 30, la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) definió un espacio de color estándar, una manera de definir colores en términos matemáticos, para facilitar la comunicación de la información de color. Este espacio de color está basado en la investigación sobre la naturaleza de la percepción del color. El diagrama de cromaticidad CIE es un modelo de dos dimensiones de visión del color. El arco alrededor de la parte superior de la herradura incluye los colores espectrales puros desde el violeta azulado hasta el rojo. Mezclando dos colores espectrales puros en diferentes proporciones es posible crear todos los colores que se encuentran en la línea recta dibujada entre ellos en el diagrama. Es posible crear el mismo tono de gris mezclando el verde

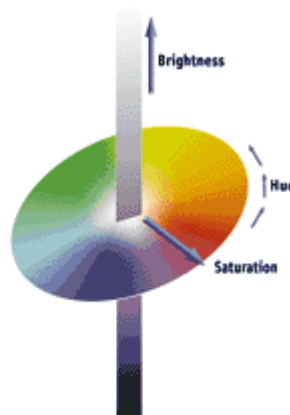
azulado y el rojo o mezclando el verde amarillento y el violeta azulado. Esto es posible debido a un fenómeno peculiar de la visión del color llamado metamerismo. Los colores púrpura, que no existen en el espectro de la luz pura, se encuentran en la parte inferior del diagrama. Los púrpuras son mezclas de rojo y azul, los extremos opuestos del espectro.



MODO DE TONO, SATURACIÓN Y BRILLO

En este modelo de color un color puede describirse en términos de tres características variables:

- El tono, o tinte (el aspecto cualitativo de un color rojo, verde o naranja): Cuando decimos que un objeto es 'rojo', no referimos a su tono. El tono está determinado por la longitud de onda dominante.
- Saturación, o la pureza del color: La saturación de un color va desde neutra a brillante. La parte exterior del círculo es de un rojo más intenso que el centro del círculo - aunque ambos tienen el mismo tono.
- La brillantez se refiere a la cantidad de luz que el color refleja o transmite



El diagrama de cromaticidad CIE refleja el tono y la saturación, pero es necesario un modelo tridimensional para añadir el componente del brillo. Cabe aclarar que no es posible lograr todos los colores mezclando solo tres pigmentos, lo que se hace en realidad, por ejemplo en tintas de impresión, es crear pequeños puntos, hará que la luz que refleja predomine en mayor o menor grado, la mezcla de los tres hará que de lejos se observe como un solo color. Aún así ciertos tonos requieren del uso de pigmentos específicos. En pinturas el color no puede lograrse a base de puntitos sino mezclando distintos pigmentos.

CAPITULO III

GENERALIDADES Y CARACTERISTICAS DEL BIOXIDO DE TITANIO

GENERALIDADES Y CARACTERÍSTICAS DEL BIÓXIDO DE TITANIO

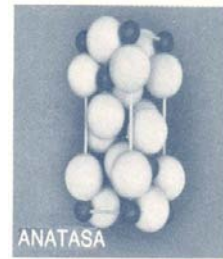
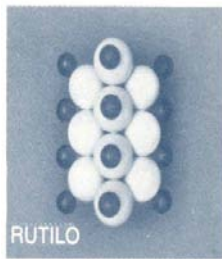
PROPIEDADES QUÍMICAS

El TiO_2 es químicamente resistente a influencias atmosféricas tales como el oxígeno, hidrógeno, bióxido de azufre, bióxido de carbono, amoníaco, etc. en condiciones normales de uso. No es susceptible a oxidación ni a reducción. El TiO_2 es resistente a la mayoría de las sustancias químicas, exceptuando al ácido fluorhídrico y al ácido sulfúrico concentrado caliente. No reacciona con ningún ácido ó base ya sean orgánicos ó inorgánicos, ni con ningún disolvente ó soluciones salinas, El TiO_2 es totalmente inerte, tiene una gran resistencia a la temperatura y no causa ningún efecto tóxico.

PROPIEDADES FÍSICAS Y CRISTALOGRAFICAS

El TiO_2 se encuentra en 3 formas cristalinas; anatasa (tetragonal), brookite (ortorrómbica) y rutilo (tetragonal).

De estas 3 estructuras cristalinas, únicamente la anatasa y rutilo son importantes para la producción de pigmento. Sin embargo pertenecen a la misma estructura cristalina, pero existen diferencias en la red. En el tipo rutilico, el entretendido de la red se encuentra mucho más empacado que en el tipo anatásico, y esto produce que el tipo rutilico sea el más termodinámicamente estable entre los dos. La estructura octaédrica formada entre el titanio y el oxígeno, en el tipo anatásico, están unidas en cuatro extremos y únicamente dos en el tipo rutilico. Entre menor sea el número de uniones, la estabilidad de la red cristalina se incrementa. En esto, se encuentra basada la mayoría de las diferencias entre los dos. En la figura siguiente se aprecian dos modelos que tratan de explicar las estructuras cristalinas del tipo anatásico y el rutilico.



DENSIDAD

Esta es una de las propiedades afectadas por la estructura de la red cristalina.

Las densidades para los dos tipos son:

- Anatasa 3.9 g/cm^3
- Rutilo 4.2 g/cm^3

DUREZA

La dureza es la resistencia que presenta la partícula primaria a influencias mecánicas. Esta propiedad no nos lleva a una conclusión directa en cuanto a que tan abrasivo sea un pigmento. Sin embargo, la dureza no debe de ser confundida con la "Dureza de Dispersión" ya que ésta dispersión representa la dureza de los aglomerados y no de la partícula primaria.

La dureza Mohs para el TiO_2 es:

- Anatasa 5.5 - 6.0
- Rutilo 6.0 - 7.0

ÍNDICE DE REFRACCIÓN

Cuando un rayo de luz pasa a través de la interface entre dos objetos ópticamente distintos, ocurre el fenómeno de la refracción. Esto se mide bajo el índice de refracción, que es obtenido como la relación de las 2 velocidades de la luz. A menudo es relacionado con el Sistema Substrato - Aire, por lo que el índice de refracción de una substancia es obtenido directamente como una constante del

material. Ya que el índice de refracción indica el grado de luz refractada, éste es determinante para el poder tintóreo y cubriente de los pigmentos blancos.

El índice de refracción para el TiO_2 es:

- Anatasa 2.55
- Rutilo 2.75

El índice de refracción es sumamente importante para difundir la luz entre el pigmento y el medio. Entre mayor sea la diferencia, mayor será el grado de difusión del pigmento blanco en particular, o sea que tendrá mayor poder tintóreo y cubriente.

FORMAS DEL CRISTAL DE TiO₂ - ANATASICO

- En forma de Cristal
 - Densidad
 - 3.87
 - Dureza
 - 5 – 6
- En forma de Pigmento
 - Densidad
 - 3.8 – 4.1
 - Índice de Refracción
 - 2.55
 - Absorción de Aceite
 - 18 - 30
 - Poder Tintoreo
 - 1200 - 1300

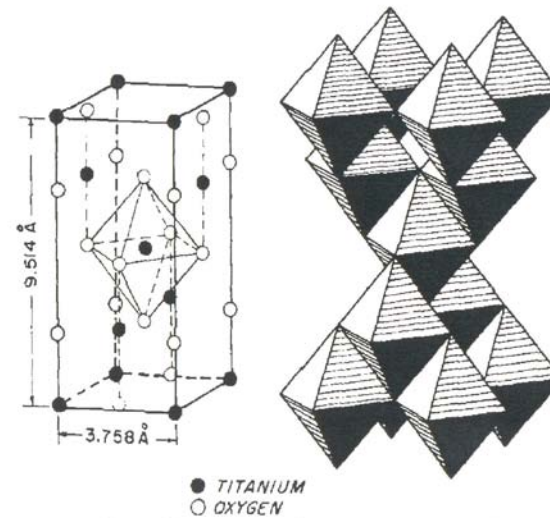


Figura 1

FORMAS DEL CRISTAL DE TiO₂ - RUTILICO

- En forma de Cristal
 - Densidad
 - 4.24
 - Dureza
 - 6 - 7
- En forma de Pigmento
 - Densidad
 - 3.9 – 4.2
 - Índice de Refracción
 - 2.76
 - Absorción de Aceite
 - 16 - 48
 - Poder Tintóreo
 - 1650 - 1900

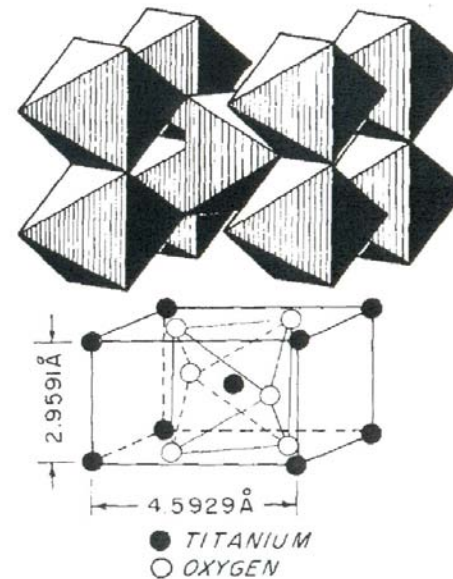
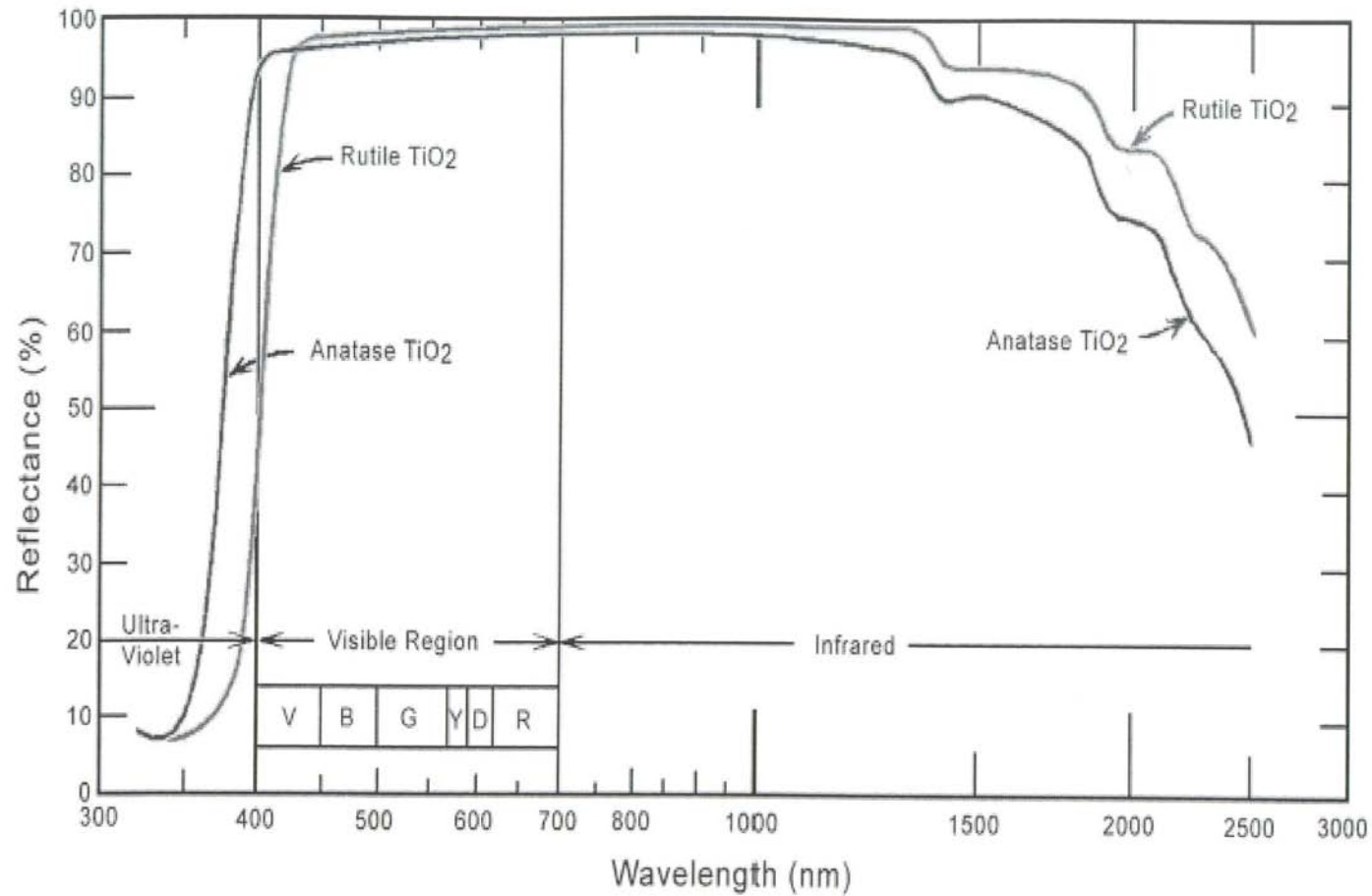


Figura 2



Reflectancia de los pigmentos de Bióxido de titanio anatásico y rútilico en las regiones UV, visible e IR.

Gráfica 1

TIPOS DE CRISTALES DE BIÓXIDO DE TITANIO

El Bióxido de titanio se fabrica en 2 tipos de cristales: anatásico y rutilico.

Ambos Bióxidos de titanio, anatásico y rutilico, producen alta opacidad debido a su alto índice de refracción en comparación con los extendedores y cargas. Sin embargo, aunque el Bióxido de Titanio anatásico fue el primero en producirse, y represento un cambio decisivo en el desempeño de los pigmentos que lo precedieron, el rutilico ofrece una alta opacidad y durabilidad.

Revisando las propiedades básicas de las 2 formas de cristales, muestran diversas diferencias en gravedad específica, dureza, índice de refracción y relativamente en el poder tintóreo. La absorción de aceite en los pigmentos rutilicos y anatásicos, también presentan diferencias en los distintos tratamientos de superficie que se les aplican., esto lo podemos ver en las Figuras (1 y 2) de las propiedades de los cristales anatásicos y rutilicos.

Aunque ambos sean pigmentos blancos, presentan diferentes tonos, los anatásicos son producidos con un tono más azulado que los rutilicos, la razón la podemos ver en las curvas en donde se aprecia diferentes curvas de reflectancia en el espectro visible., esto lo podemos apreciar en la grafica (1) de curvas de reflectancia.

Debemos tomar en cuenta que el tono final de los pigmentos anatásicos y rutilicos es influenciado también por su pureza y por las impurezas de iones coloridos como pueden ser hierro, vanadio, cromo etc. Los cuales tienen efecto significativo en el color final de los pigmentos.

Debido a que la forma rutilica absorbe más radiación UV, reduce la cantidad de energía disponible para degradar el sistema y provee relativamente mejor durabilidad en el sistema que el anatásico. Sin embargo, la durabilidad del pigmento titanio rutilico se puede mejorar con la adición de un tratamiento superficial.

Aunque la diferencia en el índice de refracción de los pigmentos rutilicos da una ventaja del 15% de opacidad contra la de los pigmentos anatásicos, el tono más azul y la dureza más baja de los pigmentos anatásicos son muy útiles en algunas

aplicaciones especiales, donde la abrasividad baja puede ser una ventaja. Originalmente los pigmentos anatásicos eran la opción preferida para el relleno de papel y su recubrimiento, así como para las fibras sintéticas.

En donde se requiera la mayor eficiencia óptica y durabilidad, los pigmentos rutilicos son superiores. En la práctica, las pinturas y plásticos, son pigmentados con pigmentos rutilicos con tratamiento superficial, el cual dependerá de las características de funcionamiento que se requiera para su máximo desempeño. Los pigmentos rutilicos especialmente tratados también se usan en aplicaciones de papel laminado donde se requiere de alta opacidad y en donde la estabilidad a la luz es esencialmente requerida.

TAMAÑO DE PARTÍCULA Y SU DISTRIBUCIÓN

Independientemente de los índices de refracción de los pigmentos, el tamaño de las partículas, así como la distribución de estas, tienen también un efecto directo en la desviación de la luz en los sistemas vehículo -- pigmento. Los pigmentos Anatásicos y Rutilicos en vehículos alquidálicos, el poder de dispersión de la luz pasa a través de un máximo, por ejemplo para la luz verde se encuentra entre 0.2 y 0.3 micrones. Todas las partículas por grandes ó pequeñas que sean, contribuyen a la eficiencia óptica del pigmento, por lo que es importante tener un tamaño de partícula uniforme. A continuación se muestra una figura que nos representa el poder de dispersión contra el tamaño de partículas de los pigmentos anatásicos y rutilicos.

DISPERSION DEL BIOXIDO DE TITANIO

En la práctica, el fabricante de pinturas no modifica el tamaño de la partícula de los pigmentos a base de bióxido de titanio, los procesos de fabricación de pinturas solo logran la humectación del pigmento, la ruptura de los aglomerados de partículas. El

tamaño de partículas es controlado por el fabricante cuidando ciertas variables del proceso de fabricación del pigmento, de esto hablaremos más adelante.

El método más común para determinar el grado de dispersión es la “Barra Gardner”, esta consiste en un canal de profundidad de cero a ocho grabado en una barra de acero inoxidable, con un enrasador se extiende la dispersión que se va a medir, desde la parte más profunda a la menos profunda y la lectura será el punto del canal en donde comiencen a notarse las partículas gruesas.

ESTABILIDAD A LA LUZ

El TiO_2 es en sí mismo foto reactivo y puede catalizar la oxidación de algunas resinas orgánicas cuando se expone a la luz del sol y a la radiación ultravioleta. El resultado de esta degradación es la pérdida de características físicas y la formación de una capa de pigmento suelto (caleo). Este TiO_2 se pierde por la degradación de la resina. Para minimizar esta forma de degradación se aplican tratamientos de superficie. El tratamiento de superficie actúa como una barrera entre la partícula de TiO_2 y la resina, de tal suerte que se minimiza la degradación fotoquímica. Los tratamientos de superficie se hacen a base de Alúmina, Sílice, Zirconio y algunos componentes orgánicos.

La durabilidad de las pinturas se puede considerar como la resistencia a la degradación causada por el medio ambiente.

La velocidad de degradación depende de:

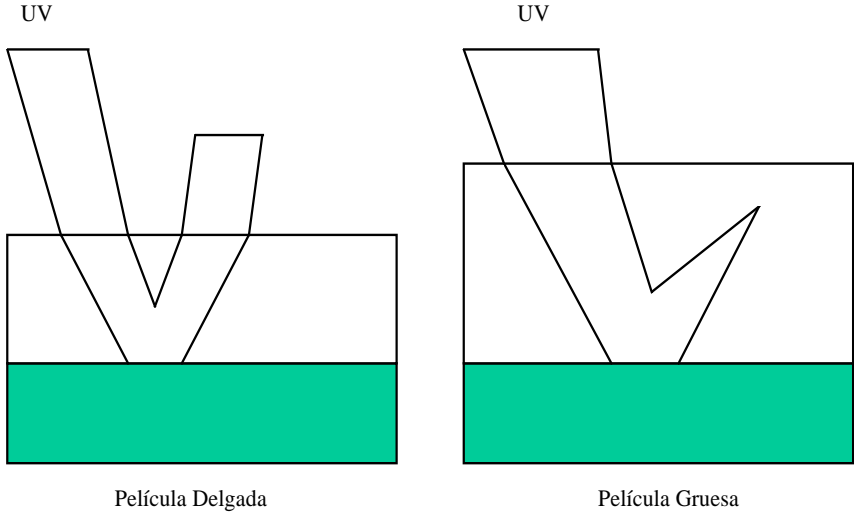
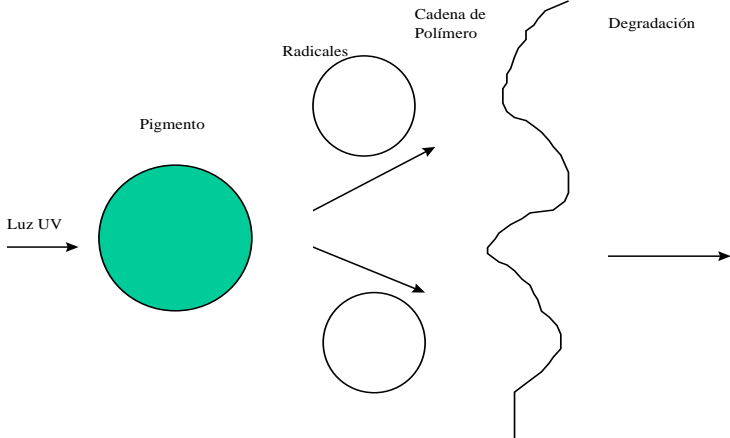
- La longitud de onda de la luz ultravioleta
- Intensidad de la luz ultravioleta
- Absorción y naturaleza química de la sustancia aglutinante

Los Factores que afectan la durabilidad de las pinturas son:

- Grado del pigmento
- Concentración del pigmento
- Espesor de la película
- Dispersión del pigmento
- Floculación

Cuando se requiere de una alta durabilidad en una pintura, el tratamiento de superficie es la respuesta, ese encapsula al bióxido de titanio y evita que entre el contacto directo con el polímero.

MECANISMO FOTOCATALITICO



CAPITULO IV

PROCESOS COMERCIALES PARA LA PRODUCCION DE PIGMENTOS A BASE DE BIOXIDO DE TITANIO

PROCESOS COMERCIALES PARA LA PRODUCCIÓN
DE PIGMENTOS
A BASE DE BIÓXIDO DE TITANIO.

Un punto crucial en la fabricación de pigmentos a base de bióxido de titanio es el suministro de mineral que contiene titanio. Aunque el titanio está clasificado entre los 10 elementos más abundantes en la tierra, está ampliamente distribuido en la naturaleza, pero en bajas concentraciones. Por tanto, es necesario contar con eficientes operaciones de minería y proceso de minerales, para garantizar un suministro adecuado de material que satisfaga los requisitos económicos de la fabricación de TiO_2 . El mineral que contiene titanio recibe el nombre de ilmenita, se considera que este se presenta como un titanato férrico. La ilmenita es el mineral más empleado por los fabricantes de TiO_2 . El titanio también se encuentra en las arenas de rutilo como bióxido de titanio, estas también son fáciles de encontrar en la naturaleza, este bióxido de titanio natural no puede ser utilizado directamente como pigmento por la presencia de impurezas que le dan un color rojo-marrón y porque tampoco posee las características propias de un pigmento.

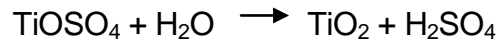
Existen en el mundo empresas dedicadas a la fabricación de "Rutilo Sintético" cuya importancia radica en proporcionar a los fabricantes de este tipo de pigmentos concentrados de titanio que pueden usarse de manera directa o en mezclas con los de origen natural buscando un balance entre los costos de materia prima y los costos de producción. Las principales zonas productoras de mineral de titanio son Australia y Sudáfrica y recientemente Brasil. Actualmente existen 2 métodos comerciales para la obtención de pigmentos a base de bióxido de titanio; el llamado Proceso Sulfato y el Proceso Cloruro. Por medio del proceso sulfato se puede obtener pigmentos anatásicos y rutilicos. Por medio del proceso cloruro, solo se obtiene pigmento rutilico, que es el que hoy tiene más interés comercial.

PROCESO SULFATO

En 1931 se comercializó el método de sulfato produciendo TiO_2 anatasa. Este proceso es considerado un proceso de lotes, en este proceso el mineral que contiene titanio se pulveriza hasta alcanzar un tamaño de partículas muy fino, posteriormente se disuelve en ácido sulfúrico concentrado, la mezcla de mineral y sulfúrico se calienta con vapor en reactores (digestores), hasta que el ácido sulfúrico reacciona con los compuestos de titanio, fierro y demás impurezas, formando los sulfatos de estos elementos. Luego se enfría para permitir la cristalización de los productos de reacción, los cuales son una masa cristalina, sólida y porosa, la cual se procede a disolver en agua caliente, y se le adiciona una solución concentrada de titanio (+III) para que todo el fierro trivalente se reduzca a su forma bivalente. Esta reducción es necesaria ya que el fierro bivalente es más fácil de separar del titanio, que el trivalente. Esta solución es diluida luego con agua caliente y posteriormente es hervida produciendo que el titanio se precipite como óxido de titanio hidratado y se obtenga también ácido sulfúrico. Este óxido de titanio hidratado se filtra y se lava, para después secarlo y calcinarlo en grandes hornos a temperaturas entre 800°C y 1000°C . Los aglomerados calientes pasan a través de un enfriador, y son molidos y separados por una corriente de aire. El Proceso Sulfato da como resultado bióxido de titanio anatásico, el pigmento más utilizado actualmente se elabora con el cristal rutilico. El cristal anatásico se convierte en rutilico mediante calentamiento a altas temperaturas en un horno rotatorio. Hasta aquí se tiene un TiO_2 de cierto tamaño de partícula que para ser convertido en pigmento requiere de ciertas propiedades específicas de acuerdo con su uso final, tales como mejorar la estabilidad a la luz, su dispersión, etc. . Cada fabricante da a sus productos propiedades distintas y tanto los métodos como los componentes utilizados son parte de la tecnología que han tenido que desarrollar buscando productos que brinden mejores resultados a sus clientes, por lo general estos procesos inician moliendo el aglomerado que sale del horno finamente, después es mezclado con agua y agentes dispersantes y posteriormente se pasan por un molino; generalmente estas partículas finas son

recubiertas cuidadosamente por una precipitación con óxido de aluminio y/o óxidos de silicio, y posteriormente son filtradas y lavadas con agua totalmente desmineralizada para remover las sales solubles, el producto luego es secado y nuevamente molido. Los aglomerados formados durante el secado son micronizados después el bióxido de titanio está listo para ser envasado.

Las reacciones que se llevan a cabo durante el proceso Sulfato son las siguientes:



PROCESO CLORURO

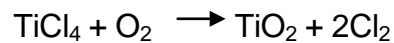
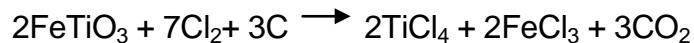
El proceso cloruro se comercializó en la década de los 50'S para producir únicamente pigmentos a base de TiO_2 rutilo, dado que este proceso da este tipo de cristal de manera directa; a partir de 1975, algunos fabricantes encontraron variaciones este proceso para ser utilizado también para producir pigmentos anatásicos. Este proceso es mucho más simple que el Proceso Sulfato desde el punto de vista químico, puesto que el producto deseado se logra en menos pasos, mediante un proceso continuo, sin embargo es un proceso que involucra alta tecnología y requiere de personal altamente capacitado para su operación. El mineral ilmenita se hace reaccionar con cloro gaseoso y carbón, en un reactor de lecho fluidizado a temperaturas entre los 900°C y 1000°C , para obtener tetra cloruro de titanio e impurezas metálicas en forma de cloruros, los cuales se eliminan más tarde.

El gas de tetra cloruro de titanio es enfriado y condensado, para posteriormente purificarlo mediante la destilación para obtener el tetra cloruro de titanio totalmente claro y libre de cualquier impureza.

El tetra cloruro de titanio altamente purificado se oxida (se evapora y se mezcla con el oxígeno) a alta temperatura para producir TiO_2 intermedio de

excelente blancura, el cloro es recuperado y recirculado en el proceso. El paso de oxidación en proceso de cloruro permite un mejor control de la distribución del tamaño de las partículas y del tipo de cristal, lo que hace posible producir TiO₂ con alto poder cubriente y excelente poder tintóreo, este paso es uno de los más importantes en la producción de estos pigmentos, pues determina el tamaño de partícula.

Las reacciones que se llevan a cabo durante el proceso son las siguientes:



En el proceso cloruro al igual que en el de sulfato, el producto intermedio es TiO₂ en forma de aglomerados de cristales los cuales deben separarse mediante la molienda para lograr un óptimo rendimiento óptico. Según los requerimientos del uso final, se usan diversos métodos de tratamiento para convertir al TiO₂, entre los que se incluyen la precipitación de hidróxidos de silicio, aluminio o zirconio sobre la superficie de las partículas de TiO₂ en pigmento. Se pueden usar tratamientos individuales con SiO₂, Al₂O₃, Zr, etc., o bien, combinaciones de ellos, para lograr determinadas características que permitan optimizar el desempeño en aplicaciones específicas.

Los procesos de tratamiento de superficie son prácticamente iguales entre una planta de proceso sulfato y una de proceso cloruro, estos tratamientos son procesos tipo batch. Una vez obtenido el bióxido de titanio virgen, este es sometido a una serie de pasos que consisten básicamente en dar el tratamiento, filtrar, lavar, secar y micronizar, es esta parte del proceso donde cada fabricante de pigmento le da su sello particular a sus pigmentos, especialmente en la proporción que aplica de cada uno de los tratamientos. Cuando una planta de proceso sulfato es transformada a cloruro, en realidad la parte que se tiene que cambiar es toda la que antecede a la formación de la partícula de bióxido de titanio, el resto de la planta generalmente queda igual.

En el mundo existen 75 plantas productoras de bióxido de titanio, de las cuales el 62% (60 plantas) trabajan con el Proceso Sulfato; en cambio el 38% (15 plantas) utilizan el Proceso Cloruro.

Se ha venido observando una marcada disminución en la producción del bióxido de titanio por el Proceso Sulfato, especialmente en los Estados Unidos de Norte América.

Se ha visto que el Proceso Cloruro tiene grandes ventajas sobre el Proceso Sulfato, donde podemos listar; que el Proceso Sulfato consume casi el doble de la energía en (M BTU/lb TiO_2), que el Proceso Cloruro. Además la mano de obra necesaria (Tons/Hr Hombre) es casi un 50% mayor. Y por último el volumen de desechos que genera el Proceso Sulfato como (Tons métricas de desecho/Ton métricas de producto) resulta ser casi 5 veces superior al volumen generado de volumen de desechos por el Proceso Cloruro.

Por otro lado el Proceso Cloruro por ser un proceso continuo da como resultado mayor consistencia en las características generales del producto y en especial mejor color.

El Proceso Cloruro es mucho más flexible que el Sulfato en cuanto a las concentraciones del mineral que puede manejar, es decir de acuerdo a las circunstancias puede alimentarlo con minerales de alta o baja concentración, el Sulfato por su parte solo puede operar económicamente con minerales de muy alta concentración.

Se puede considerar que el proceso de fabricación de pigmentos a base de bióxido de titanio es un proceso delicado, aunque los volúmenes de producción que la mayoría de estas plantas manejan son bastante grandes, pequeñas desviaciones pueden provocar que el producto no sea aceptado por los clientes. Es de imaginarse un proceso tan delicado, requiere de pruebas de control a lo largo de todo el proceso, desde la evaluación de las materias primas incluyendo fases críticas del proceso que ayudan a garantizar que el producto final estará dentro de ciertos rangos, hasta las pruebas que se le realizan al producto terminado.

VENTAJAS ENTRE EL PROCESO CLORURO Y EL SULFATO

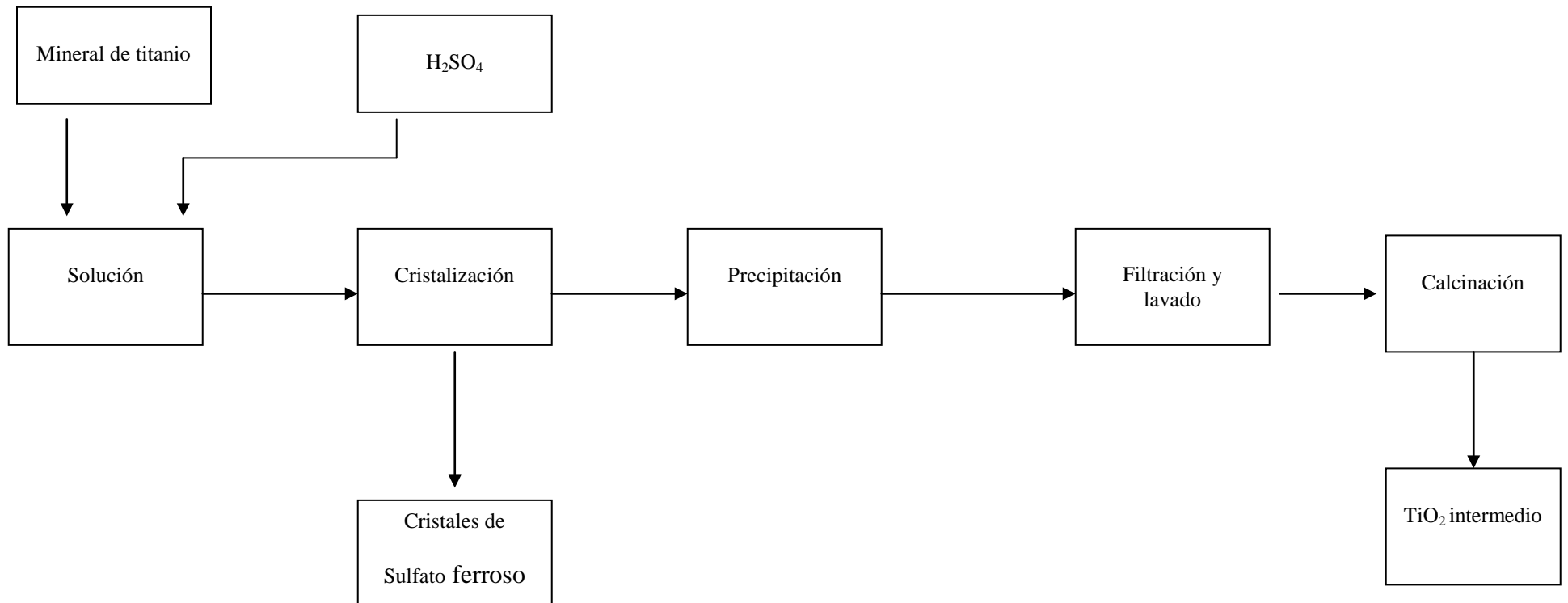
VENTAJAS DEL PROCESO CLORURO:

- Color (Purificación $TiCl_4$)
- Brillantez (Menor impurezas en oxidación)
- Opacidad (Distribución del tamaño de las partículas)
- Durabilidad (Cristal rutilico menos foto reactivo)
- Menos desechos al final del proceso (Se recircula el cloro)

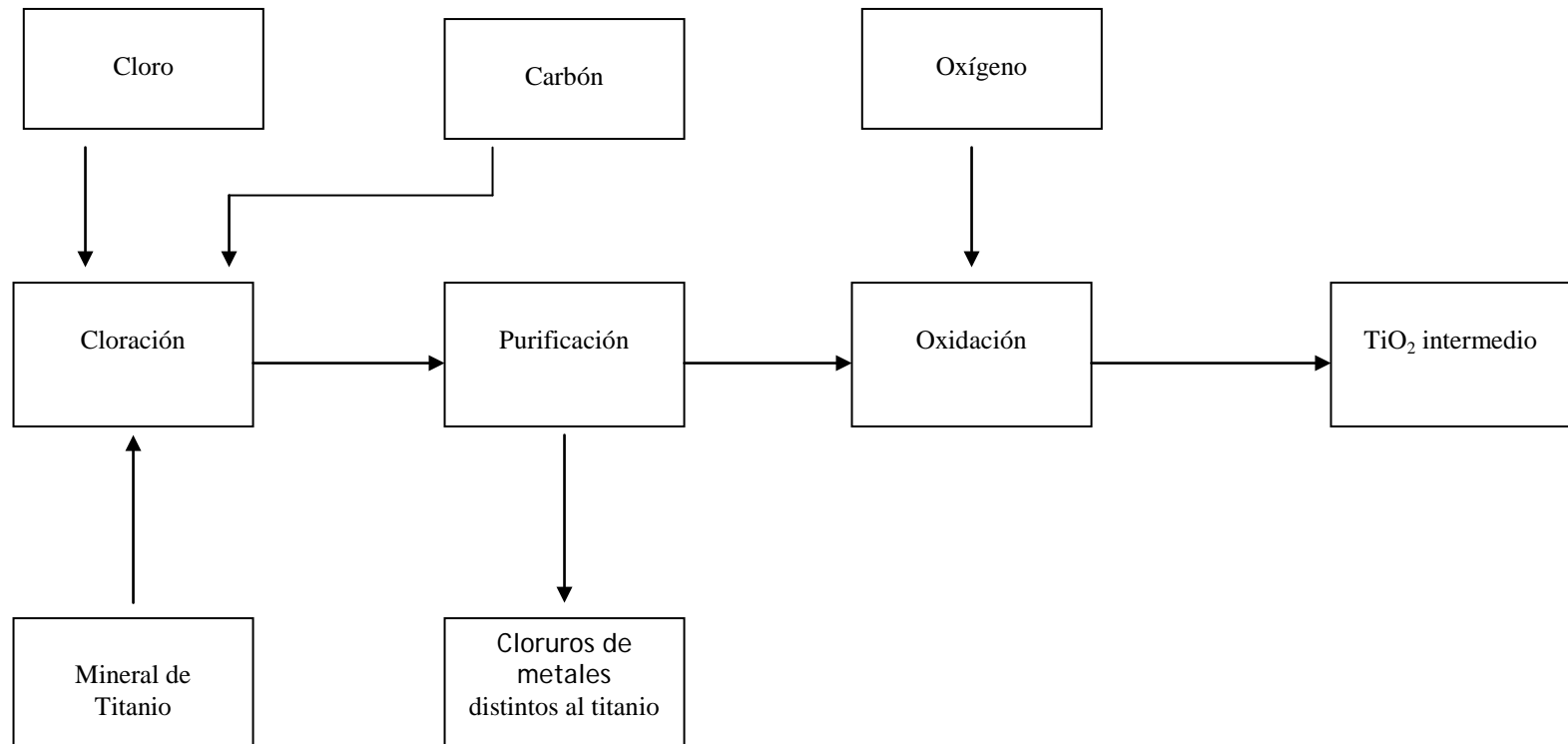
VENTAJAS DEL PROCESO SULFATO:

- Utiliza ácido sulfúrico el cual hay gran disponibilidad
- Es un proceso más versátil, se puede obtener anatásico y rutilico.
- Fácil control del tamaño de las partículas.

PROCESO SULFATO



PROCESO CLORURO



TRATAMIENTOS DE LA SUPERFICIE DEL BIÓXIDO DE TITANIO

Existen diversos tratamientos a las partículas de bióxido de titanio para darle la particularidad de pigmento. Dependiendo del tratamiento de superficie de los pigmentos a base de bióxido de titanio van a depender las propiedades que se lograran en las aplicaciones, así como se podrá definir más hacia qué área pueden ser dirigidos estos productos. Dentro de las propiedades y aplicaciones de los pigmentos a base de bióxido de titanio podemos listar las más comunes:

Tratamiento de Alúmina

- Proporciona muy buena dispersabilidad y brillo
- Muy buena intensidad de tono y opacidad
- Buena estabilidad
- Se pueden producir con una muy baja conductividad y un bajo contenido de sodio, cloro e iones sulfato.
- Se utilizan en recubrimientos electrostáticos.
- Recomendado para pinturas arquitectónicas para interior, exterior e industriales, donde no se requiere una alta durabilidad.

Tratamiento de Alúmina y Sílice

- Muy buena dispersabilidad y buen brillo
- Buena intensidad de tono y opacidad
- Muy buena durabilidad
- Buen compromiso entre las propiedades ópticas y la durabilidad
- Se recomienda para pinturas arquitectónicas grado estándar y durables
- También se emplea en plásticos para uso exterior como por ejemplo en PVC

Tratamiento de Alúmina y Zirconio

- Muy buena dispersabilidad, excelente brillo
- Excelente intensidad de tono y opacidad
- Muy buena durabilidad

- Es un grado universal empleado para pinturas arquitectónicas e industriales, también se utiliza en recubrimientos industriales y automotrices de alta calidad.

Tratamiento de Alúmina, Sílice y Zirconio

- Muy buena dispersabilidad y brillo
- Muy buena intensidad de tono y opacidad
- Máxima durabilidad
- Se recomienda para recubrimientos automotrices, pinturas en polvo en donde se requiere de gran durabilidad.

Tratamiento con alto contenido de Sílice

- Muy buena dispersabilidad
- Excelente durabilidad
- Muy buena intensidad de tono y opacidad en emulsiones de alto P.V.C.
- Se recomienda para tintas de impresión en cartón.

Bióxido de titanio (proceso sulfato) con tratamiento de Alúmina

- Buena dispersabilidad en agua
- Muy buena retención y opacidad en papeles decorativos
- Excelente resistencia a la luz en papeles decorativos y PVC rígido.
- Dentro de las aplicaciones principales encontramos los papeles decorativos, papeles laminados, PVC rígido, etc.

Tratamiento de Alúmina (Hidrofóbico)

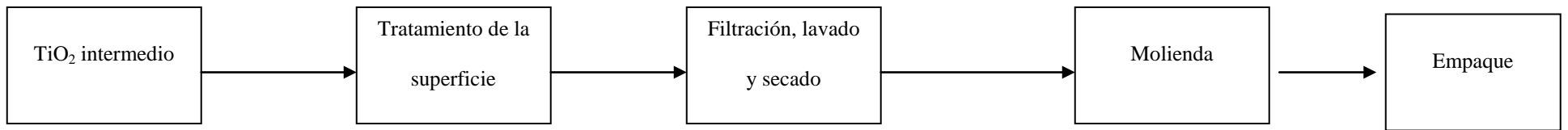
- Muy buena dispersabilidad
- Excelente intensidad de tono y subtono azul
- Bajo contenido de humedad
- Se recomienda para plásticos en general
- Recomendado para la fabricación de masterbatch, ABS, PVC suave, poliestireno y algunos plásticos de ingeniería, así como hule

Tratamiento de Alúmina, Sílice y Zirconio (Hidrofóbico)

- Muy buena dispersabilidad
- Excelentes propiedades ópticas

- Se recomienda para plásticos que van en exterior, PVC rígido y plásticos de ingeniería

ACABADO



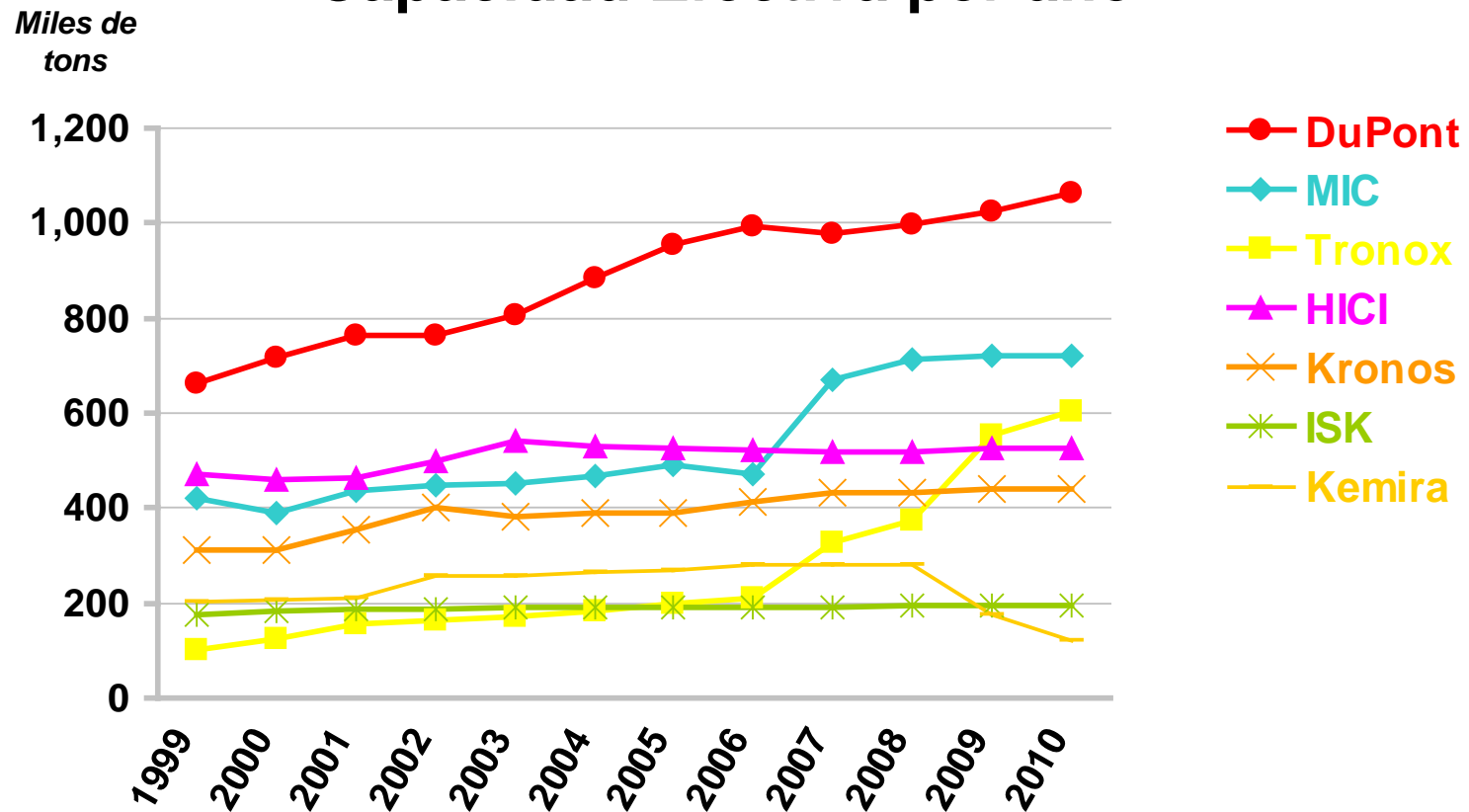
Capacidad Mundial de TiO₂ Finales de 2010

<u>Productor</u>	<u>Miles de tons</u>	<u>%</u>
DuPont	1,063	24%
Millennium	721	17
Tronox	605	14
HICI	525	12
Kronos	440	10
Ishihara	194	4
Kemira	120	3
<u>Others</u>	<u>695</u>	<u>16</u>
Total Mundial	4,363	100

Fuente: ANIQ

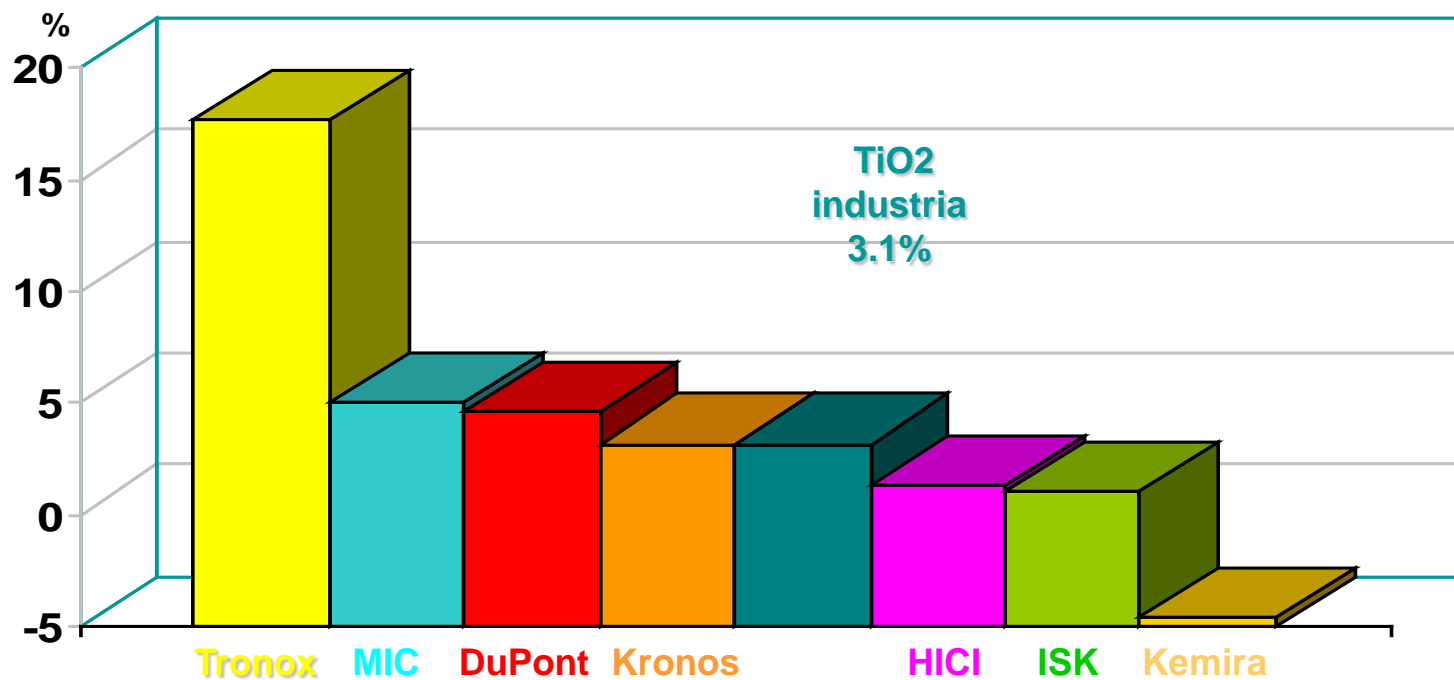
Los 7 productores de TiO₂

Capacidad Efectiva por año



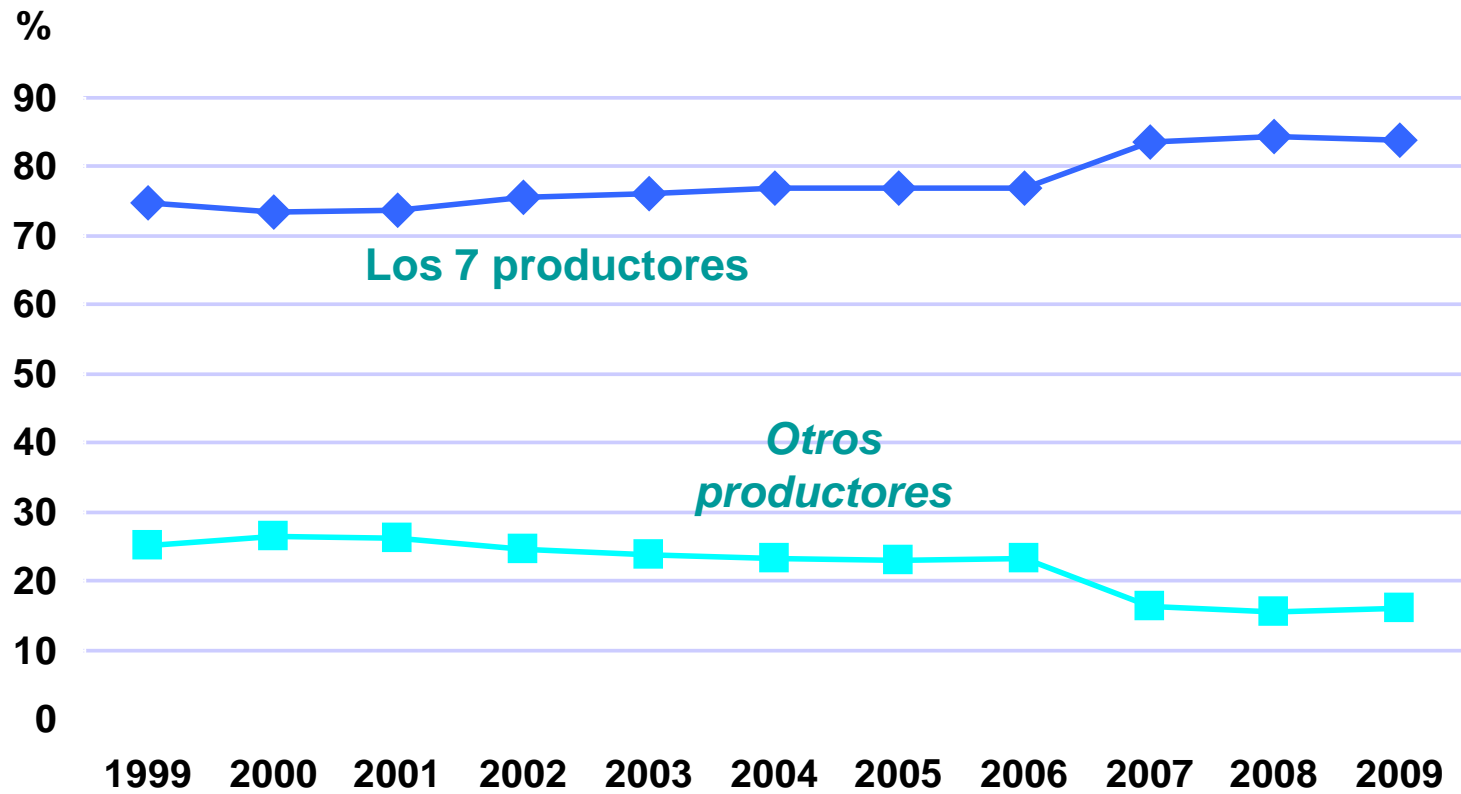
Fuente: ANIQ

Los 7 Productores de TiO₂ 1999-2010 Capacidad de crecimiento anual promedio



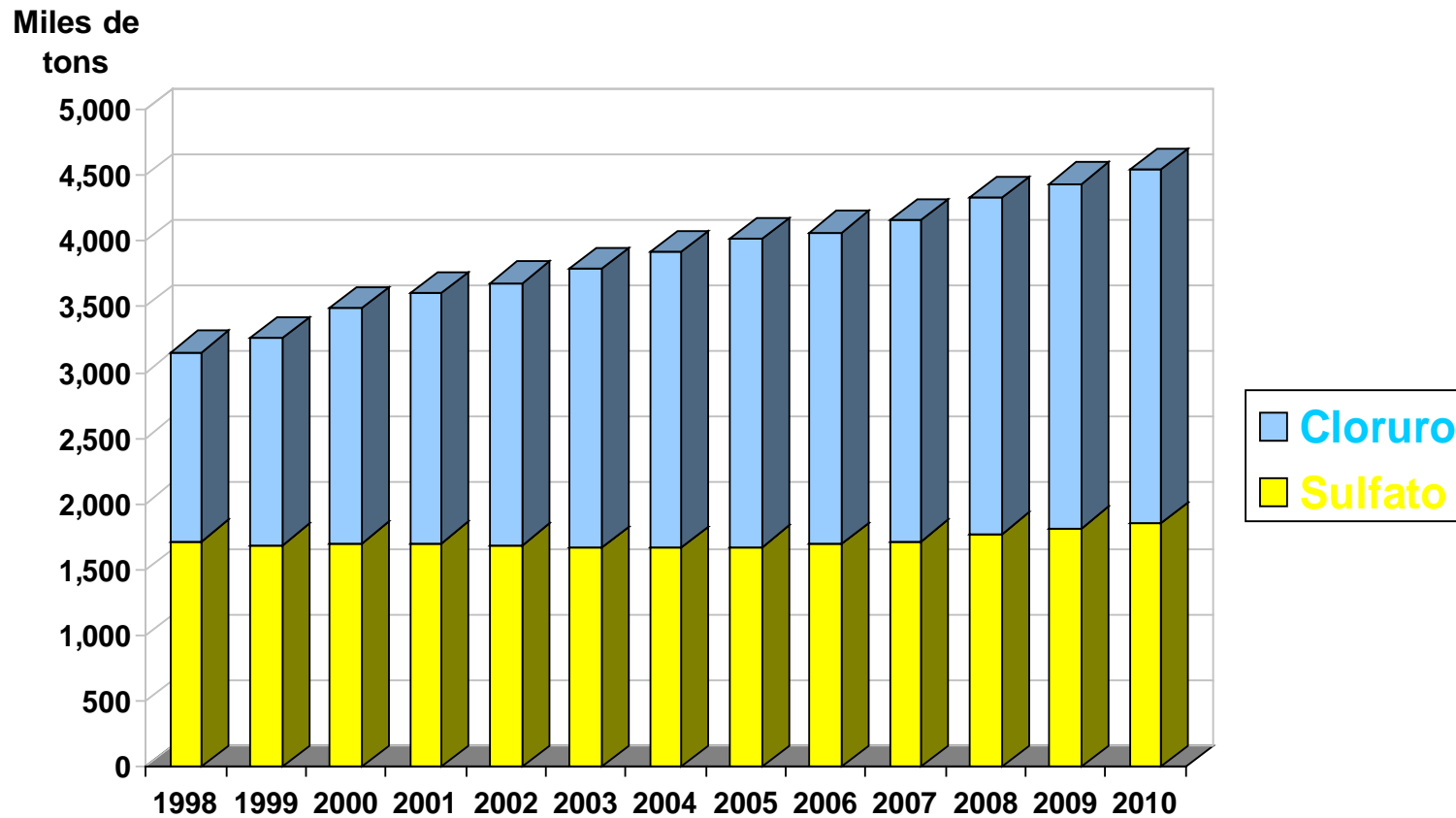
Fuente: ANIQ

Capacidad Mundial

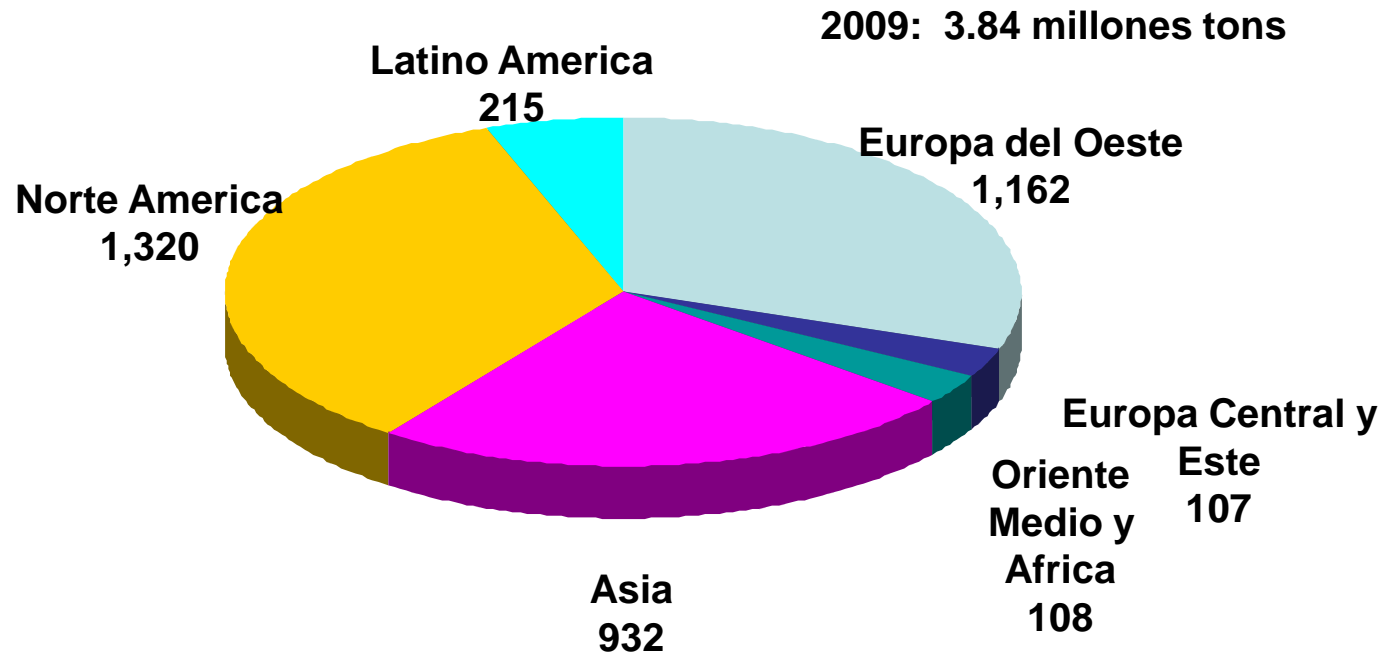


Fuente: ANIQ

Capacidad de TiO₂ por proceso

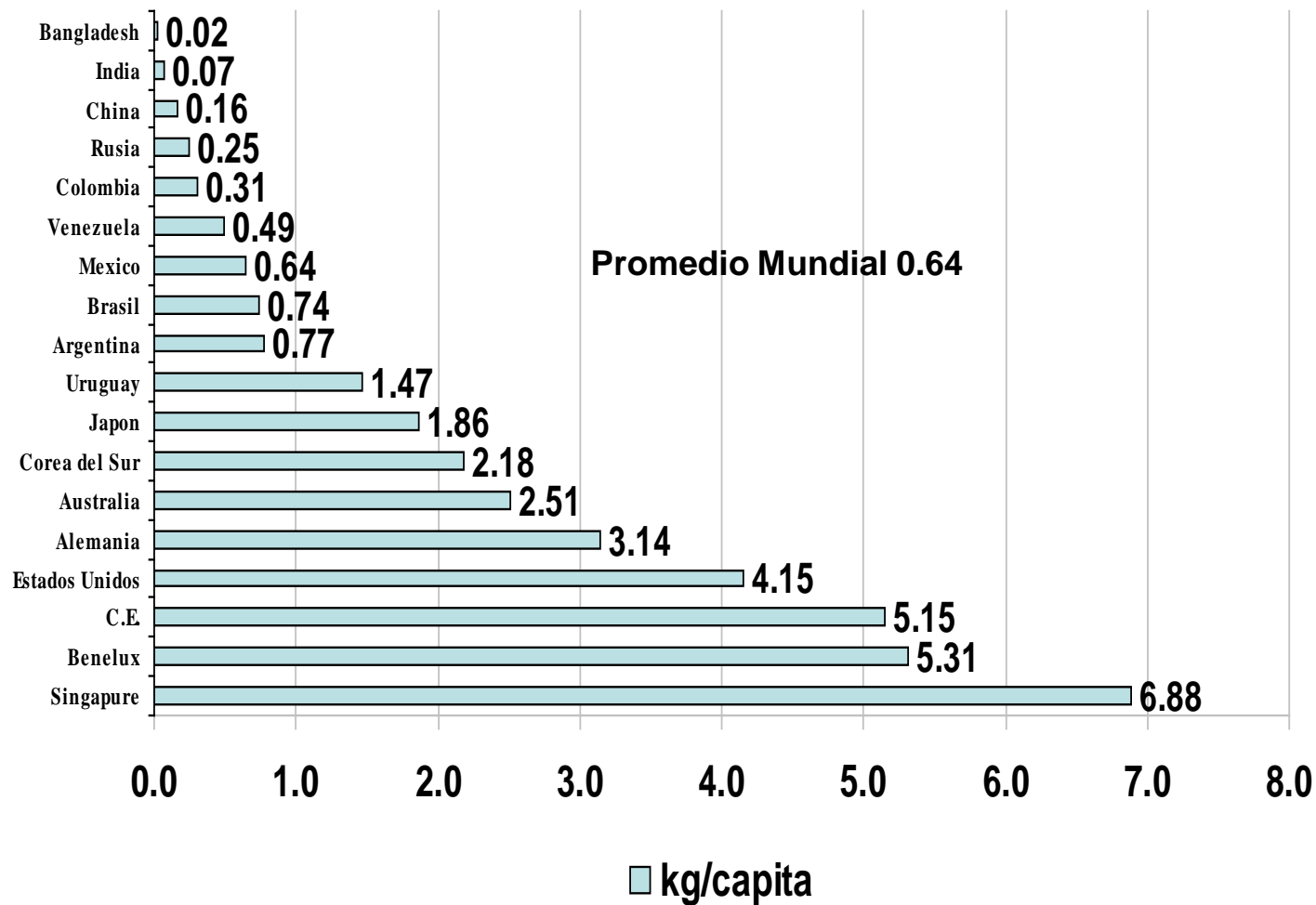


Consumo mundial de TiO₂ Por Region (miles tons)



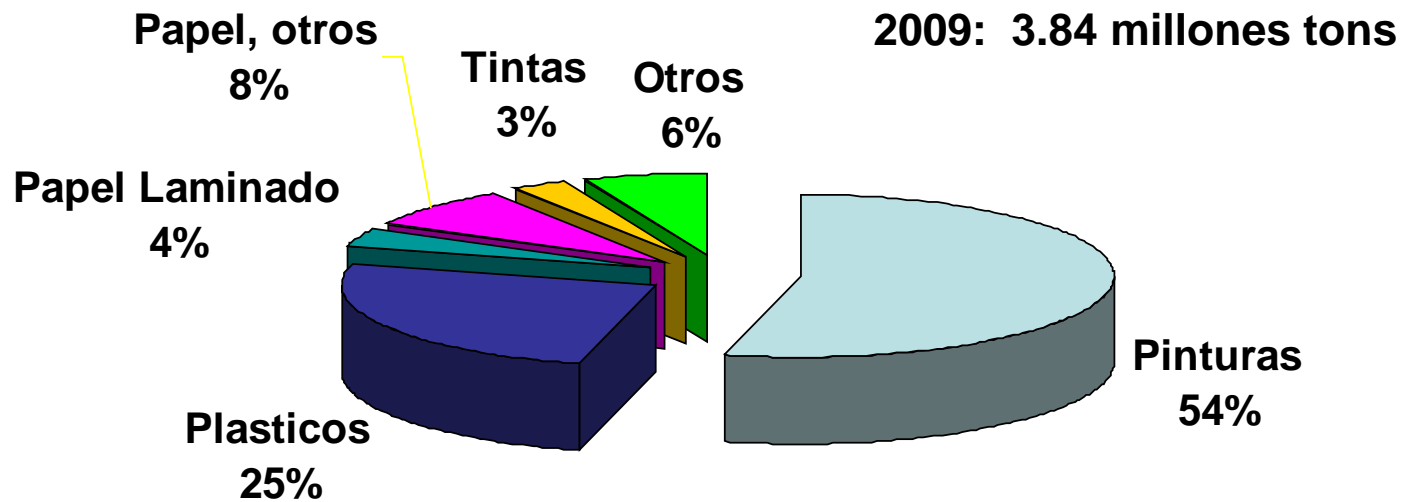
Norte America incluye México
Asia Pacifico incluye Sudafrica

Uso de TiO₂ Per capita 2010



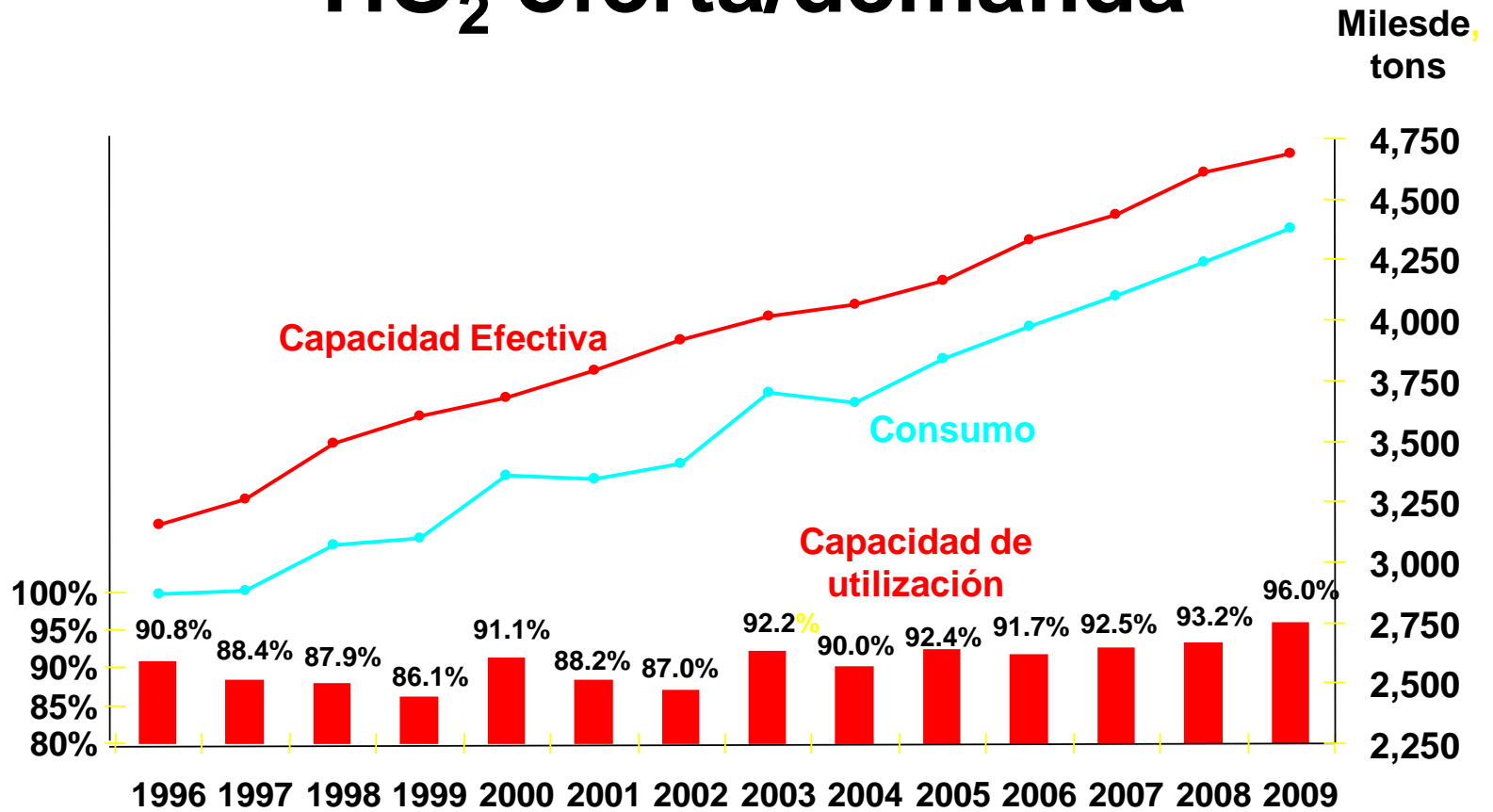
Fuente: ANIQ

Consumo de pigmento de TiO_2 por aplicación final (miles de tons)



Otros, incluye: fibras, cerámicos, vidrio, barnices, cosméticos, electrodos, electrocerámicos, alimentos, farmaceuticos, compuestos de titanio, etc.

TiO₂ oferta/demanda



Fuente: ANIQ

CAPITULO V

GRADOS DE PIGMENTOS A BASE DE BIOXIDO DE TITANIO

GRADOS DE PIGMENTOS A BASE DE BIOXIDO DE TITANIO

Los pigmentos de bióxido de titanio son insolubles en los vehículos en que suelen dispersarse; por tanto, sus propiedades químicas, fotoquímicas y físicas están determinadas primordialmente por el tamaño de las partículas de pigmento y por la composición química de su superficie; factores, ambos, que pueden modificarse. Por lo general, los modificadores de superficie son Al_2O_3 y SiO_2 , cuidadosamente controlados en cuanto a tipo, cantidad y método de precipitación sobre la superficie ofrecen mejoras en una o más características importantes, tales como: dispersabilidad en agua y en diversos líquidos orgánicos, resistencia al caleo, eficacia del poder cubriente y resistencia a la decoloración por calor y/o foto reducción. Sin embargo, una sola formulación para el tratamiento de superficies no produce un pigmento óptimo para todo tipo de pintura; de aquí la existencia de distintos grados. No es correcto considerar una concentración alta de TiO_2 como signo de un mejor rendimiento del pigmento contenido en la pintura. Por ejemplo, el grado de TiO_2 con un contenido de 80 a 88% de TiO_2 es marcadamente superior en cuanto a poder cubriente, con respecto a otros grados con mayor contenido de TiO_2 , si éste se utiliza en pinturas domésticas mate de alta concentración volumétrica de pigmento.

TEORIA OPTICA

El poder cubriente del bióxido de titanio y otros pigmentos blancos se debe principalmente a que reflejan la luz de manera difusa. Ello ocurre porque el bióxido de titanio desvía eficientemente la luz. Si hay suficiente cantidad de pigmento blanco en una capa de pintura, casi toda la luz que llegue a ella (excepto una pequeña cantidad que será absorbida por el vehículo o el pigmento) será reflejada, y la capa de pintura parecerá opaca, blanca y brillante.

REFRACCION Y DIFRACCION

La desviación de la luz se logra refractando y difractando los rayos de la luz conforme pasan a través y alrededor de las partículas de pigmento. El bióxido de titanio no absorbe prácticamente ninguna longitud de onda excepto la que corresponde a la luz ultravioleta. La refracción se ilustra en la fig. (a) en la cual, la esfera representa una partícula de TiO_2 . Cuando un rayo de luz llega a la partícula contenida en la capa de pintura, se desvía porque la luz viaja más despacio a través de pigmento, el cual tiene un índice de refracción alto, que a través del aglutinante en el que está disperso el pigmento, ya que el aglutinante tiene un índice de refracción más bajo. En la fig. (b) se ilustra la difracción. En este caso, la luz que pasa cerca de la partícula de TiO_2 se desvía, lo cual significa que la luz se desviará después en varias direcciones. Este fenómeno explica la capacidad de los pigmentos para desviar la luz en un área adyacente varias veces mayor que el área transversal de la partícula de pigmento.

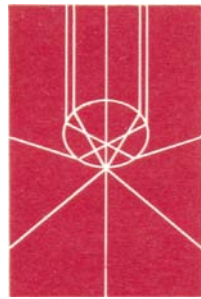


Figura (a)

Refracción de Luz en una esfera

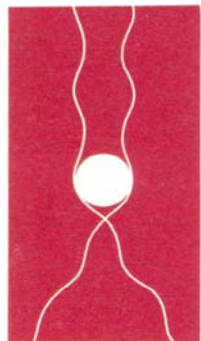


Figura (b)

Difracción de la Luz alrededor de
Una partícula de pigmento

INDICE DE REFRACCION

La sección transversal de dos capas de pintura con pigmento blanco, de la fig. (c) , ilustra cómo las diferencias en el índice de refracción afectan la desviación de la luz y el poder cubriente.

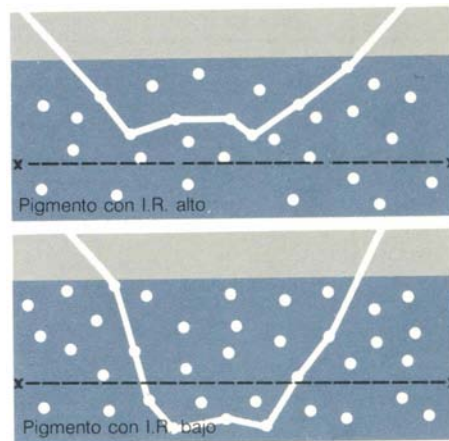


Figura (c)

Trayecto de la luz en distintas películas de
Pintura blanca

En la película que contiene un pigmento con alto índice de refracción, la luz se desvía más que en la pintura con pigmento de bajo índice de refracción, lo cual da como resultado que la luz que penetra en la pintura tenga un trayecto más corto y no penetre mucho. Ambas películas parecen opacas y blancas, pues no tienen partículas absorbentes y prácticamente toda la luz que incide sobre ellas regresará a la superficie. Sin embargo, si las películas tuvieran sólo el espesor indicado por la línea X y estuvieran aplicadas sobre una superficie negra, la película cuyo pigmento es de alto índice de refracción aún parecería opaca, mientras que la película con el pigmento de bajo índice de refracción permitiría que algo de luz pasara a la superficie negra y fuera absorbida. Esta última película no parecería completamente opaca y se vería gris en comparación con la capa blanca.

Para comprender por qué el bióxido de titanio, y en particular el TiO_2 rutilo, ofrece tan grandes ventajas de poder cubriente, basta comparar el índice de refracción del rutilo y de la anatasa con el de otros pigmentos blancos y vehículos para pinturas.

Mientras mayor sea la diferencia entre el índice de refracción del pigmento y el del medio en el que se encuentra disperso, mayor será la desviación de la luz.

Índice de refracción (IR) de algunos pigmentos y vehículos usados en la fabricación de pinturas

Pigmentos blancos		Vehículos o medios	
	IR		IR
Tierra de diatomeas	1.45	Vacío	1.0000
Sílice	1.45 - 1.49	Aire	1.0003
carbonato de Calcio	1.63	Agua	1.3330
Baritas	1.64	Resina de acetato	
Caolín	1.65	de polivinilo	1.4700
Silicato de magnesio	1.65	Aceite de soya	1.4800
Litopón	1.84	Aceite de linaza	
Oxido de zinc	2.02	refinado	1.4800
Oxido de antimonio	2.09 - 2.29	Resina vinílica	1.4800
Sulfuro de zinc	2.37	Resina acrílica	1.4900
Bióxido de titanio (anatasa)	2.55	Aceite de tung	1.5200
Bióxido de titanio (rutilo)	2.73	Alquidal de soya oxidado	1.5200 - 1.5300
		Resina de estireno	
		Butadieno	1.5300
		Alquidal/melamina/urea 70/15/15	1.5400
		Alquidal/melamina 75/25	1.5500

Velocidad de la luz en el vacío

Índice de refracción = _____

Velocidad de la luz en la sustancia

En la fig. (d) se ilustra la diferencia en opacidad de distintas pinturas cuyos pigmentos blancos tienen distinto índice de refracción.



Figura (d)

Efecto del índice de refracción en la opacidad

PODER CUBRIENTE SECO EN ACABADOS MATE

Resulta interesante que al incorporarse el aire a la capa de pintura seca (por ejemplo, al formular pinturas con alto contenido de pigmentos), disminuya el índice promedio de refracción de la matriz del vehículo, aumentando la diferencia entre el índice de refracción del pigmento y el del medio que lo rodea, incrementando la desviación de luz. En ocasiones, los formuladores utilizan este efecto, llamado poder cubriente seco en acabados mate, para mejorar el poder cubriente de las pinturas domésticas.

TAMAÑO DE LAS PARTICULAS DE TiO₂

Para que la desviación de luz sea más eficaz, el diámetro de las partículas de pigmento de TiO₂ debe ser un poco menor de la mitad de la longitud de onda de la luz que va a dispersar. Puesto que el ojo humano es más sensible a la luz amarillo-verdosa (cuya longitud de onda es de aproximadamente 0.55 micras), las partículas de TiO₂ tienen, en promedio, diámetro de entre 0.2 y 0.3 micras.

EL PODER DE DESVIACION DE LA LUZ Y EL TAMAÑO DE LAS PARTICULAS

Las curvas de la fig. (e) derivadas de la consideración teórica de sistemas muy diluidos, muestran el poder de desviación relativa del TiO_2 rutilo para la luz azul, verde y roja, como función del tamaño de las partículas. Cuando este valor es de aproximadamente 0.2 micras, llega al máximo la suma de la luz dispersa, en todas las longitudes de onda. Cuando el tamaño de la partícula aumenta a 0.25 y 0.30 micras, la desviación de la luz azul disminuye sensiblemente, aunque la de la luz verde y la luz roja permanece casi idéntica. Cuando el tamaño es de 0.15 micras, diámetro con el que se logra la máxima desviación de la luz azul, disminuye notablemente la de la luz roja y la luz verde.

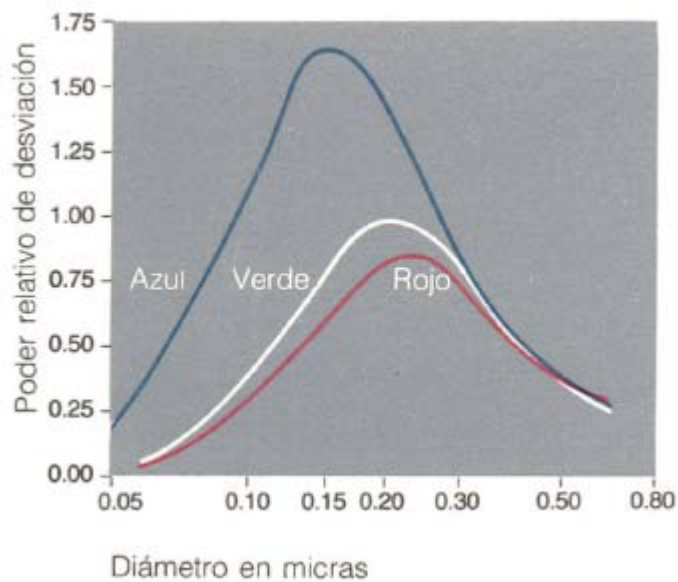


Figura (e)

Poder relativo de desviación de luz vs. Tamaño de partícula del rutilo

EL COLOR Y EL TAMAÑO DE LAS PARTICULAS

En una película blanca no absorbente, pigmentada a cubrimiento completo, el cambio de tamaño de las partículas no tiene efecto alguno en el color, ya que toda la luz que llega a ella se refleja por completo. En la fig. (f) se ilustra este punto, con una representación de una película de tales características. La luz azul, cuya longitud de onda y trayecto son los más cortos, y la luz roja, cuya longitud de onda

y trayecto son los más largos, se reflejan totalmente y el efecto visual es igual que si toda la luz tuviera el mismo trayecto.

En la fig. (g) se muestra que al agregar un pigmento absorbente, como el negro, a un pigmento blanco en la capa de pintura, hay más probabilidad de que sea absorbida la luz roja, que tiene el trayecto más largo. En este caso el tono reflejado parece ser más azulado. Como ya se mencionó antes, al disminuir el tamaño de las partículas de TiO_2 se aumenta la intensidad del subtono azul. De modo que en una pintura que contenga algún elemento absorbente de luz, al disminuir el tamaño de las partículas de TiO_2 , se aumentará lo azulado. Este fenómeno es inherente a los pigmentos que desvían la luz y se conoce con el nombre de subtono.

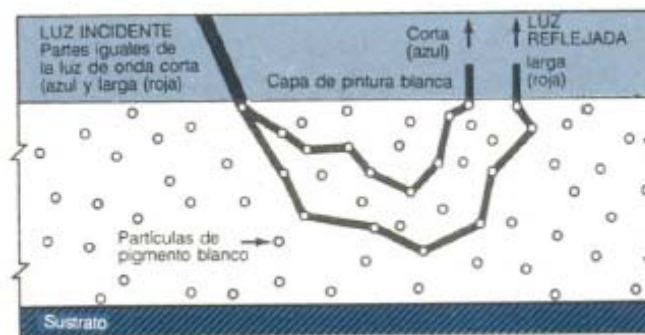


Figura (f)

Desviación de la luz en pintura blanca

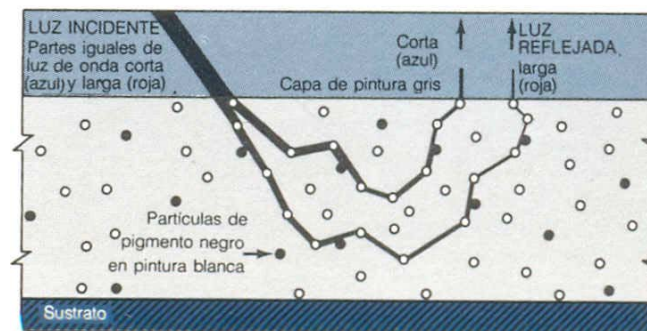


Figura (g)

Desviación y absorción de luz en pintura gris

CONCENTRACION VOLUMETRICA DE

PIGMENTO (CVP)

Puesto que una capa de pintura seca es una estructura tridimensional, la relación de volumen entre sus componentes tendrá un efecto importante en su comportamiento. La concentración volumétrica de pigmento (CVP) es la proporción, por volumen, de todos los pigmentos, en relación con el total de componentes no volátiles. Por ejemplo, en una pintura blanca es:

$$\% \text{ CVP} = \frac{V_1}{V_1 + V_2} * 100$$

Donde:

V_1 = Volumen de pigmento TiO_2 + Ampliantes

V_2 = Volumen de aglutinantes sólidos

En un valor determinado de CVP, denominado concentración volumétrica de pigmento crítica (CVPC), muchas de las propiedades físicas y ópticas de la pintura cambian abruptamente. Por lo general se considera que la CVP es el punto en que hay tan sólo suficiente aglutinante para cubrir la superficie de las partículas de pigmento y llenar los huecos entre ellas. Las propiedades como brillo, permeabilidad, porosidad, poder cubriente y poder tintóreo están relacionadas directamente con la CVP. En las concentraciones de pigmento típicas de las pinturas comerciales, las partículas de TiO_2 empiezan a aproximarse entre sí, como se ilustra en la fig.(h). Este agrupamiento de pigmento afecta tanto la altura, como la forma de las curvas ilustradas en la fig.(e).

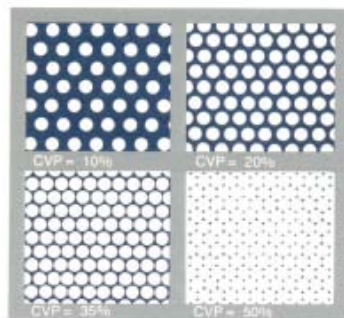


Figura (h)

Separación entre partículas en diferentes valores de CVP

EL COEFICIENTE DE DESVIACION DE LA LUZ Y LA CVP

Al rebasar la CVP el 10%, la eficiencia de desviación de la luz difractada disminuye, debido al agrupamiento de partículas de TiO_2 . El resultado es una pérdida de opacidad en capas de pintura preparadas con un contenido constante de TiO_2 por unidad de área, como se ilustra en la curva azul de la fig. (i). La curva muestra que a espesor constante de película seca, al incrementarse la CVP, se incrementa la opacidad sin importar la pérdida de eficiencia, hasta que se llega a un límite al alcanzar una CVP de 25%. De este punto en adelante, al adicionar mayor cantidad de TiO_2 , el poder cubriente disminuye; esto sucede debido a que la pérdida de eficiencia en la desviación de la luz no se ve compensada por la concentración mayor de TiO_2 y continúa hasta que se llega a la CVP crítica. En ese momento, el efecto de aumento del poder cubriente en seco en acabados mate causa que la opacidad se incremente de nuevo.

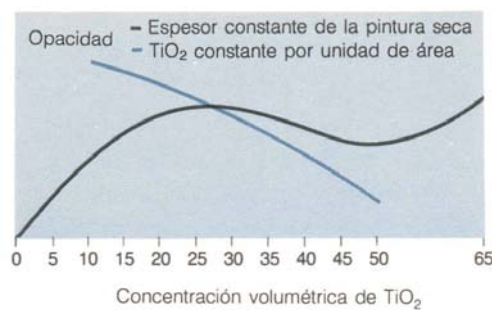


Figura (i)

Efecto de la concentración volumétrica de pigmento en la opacidad

EL COLOR Y LA CVP

La reducción en la eficiencia de difracción debida al aumento en la CVP del TiO_2 ocurre en mayor proporción en el extremo rojo del espectro. Es por ello que la luz reflejada se torna azulada conforme aumenta la CVP.

TRATAMIENTO DE LA SUPERFICIE DEL TiO_2

Una forma de evitar el agrupamiento de las partículas de TiO_2 en los sistemas con alto contenido de pigmento consiste en recubrir, de manera controlada, la superficie de las partículas de pigmento.

El recubrimiento funcionará entonces como un espaciador físico, manteniendo una separación entre las partículas adyacentes del TiO_2 , y reducirá al mismo tiempo la pérdida en la eficiencia de desviación de la luz difractada, debida al aumento en la concentración de pigmento. Si bien un pigmento especialmente recubierto contiene menos TiO_2 por unidad de peso o de volumen, en comparación con un pigmento no recubierto, su capacidad de desviación de luz es mayor en algunas pinturas de alta CVP.

EL COLOR, LA CVP Y EL TAMAÑO DE LAS PARTICULAS

El efecto combinado del tamaño de las partículas y de la CVP de TiO_2 en el color de una pintura es importante, como se ilustra en la fig.(j). Es probable que muchos intentos infructuosos de igualar colores no se deban a la combinación inadecuada de pigmentos, sino al uso de un tamaño incorrecto de partículas de TiO_2 y/o al hecho de no identificar los cambios en el subtono que ocurren al variar la concentración de TiO_2 .

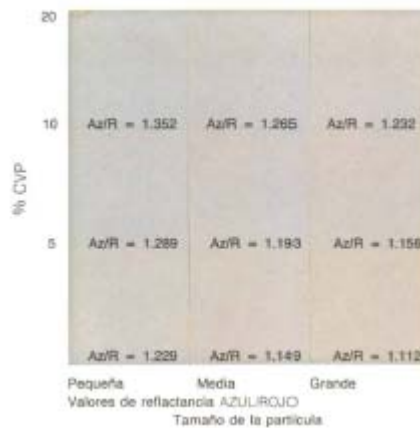


Figura (j)

Efecto de la CVP y del tamaño de partículas de TiO_2 en el subtono

AMPLIANTES

Además del TiO_2 y el vehículo, muchas pinturas contienen pigmentos ampliandes. Estos materiales, que generalmente son de bajo costo, realizan diversas funciones. En pinturas con alto contenido de pigmento (por arriba de la CVP crítica) los ampliandes contribuyen al poder cubriente en seco. En pinturas con contenido moderado de pigmento (por debajo de la CVP crítica) los ampliandes cuyo tamaño de partícula sea similar al del TiO_2 pueden aumentar la eficiencia del poder cubriente del TiO_2 , al actuar como espaciadores físicos. Los ampliandes con partículas grandes pueden funcionar como "ventanas" en la pintura y disminuir al poder cubriente.

PROPIEDADES OPTICAS

EL PODER CUBRIENTE Y EL PODER TINTOREO

El poder cubriente de una pintura puede definirse como su capacidad para oscurecer un fondo de color contrastante. El cubrimiento ocurre cuando la penetración de la luz incidente a través de la capa de pintura se reduce, ya sea por desviación, debida principalmente al TiO_2 , o por absorción, debida a la presencia de material colorido, o por ambas. En la fig.(k) se ilustra el cubrimiento completo y el incompleto.

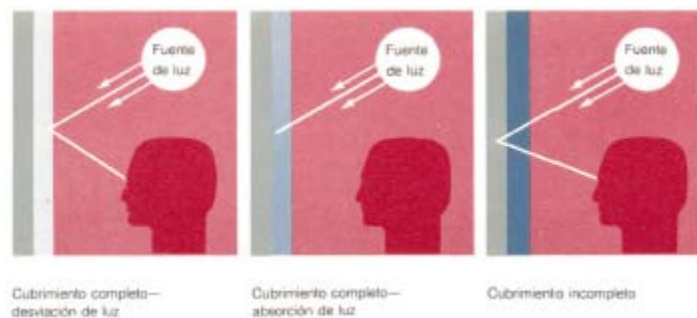


Figura (k)

Opacidad de una película de pintura

El poder tintóreo es también una medida crítica de la eficiencia de desviación de luz del TiO_2 en las pinturas, aunque es paralelo al poder cubriente, siempre y cuando no exista una floculación significativa del pigmento, sea blanco o coloreado. El poder tintóreo describe la contribución del TiO_2 a la desviación de luz, en relación con la capacidad de un pigmento de color para absorber luz, cuando una pintura blanca se colorea a 50 o 60 % de reflectancia con pigmento verde, azul o negro. Cuando ni el TiO_2 ni el pigmento coloreado se floculan, el mayor poder cubriente del TiO_2 también produce el color más claro y la mayor reflectancia en una pintura coloreada. Para asegurarse de que la floculación no produzca resultados erróneos en cuanto a poder tintóreo debe hacerse una prueba de uniformidad de esfuerzo cortante/resistencia en la pintura coloreada. Esta puede ser tan sencilla como hacer una prueba de frotamiento con el dedo en un área parcialmente seca de pintura coloreada.

Color cuando se usa por sí solo en un vehículo incoloro, el color inherente del TiO_2 en el cubrimiento completo es completamente independiente de su subtono. Sin embargo, existen muchas circunstancias que pueden causar efectos indeseables de color. Algunas de ellas se indican en el sig. cuadro.

Causas de efectos indeseables en el color.

1. Contaminación - incluyendo equipo de proceso gastado, generalmente debida a algún percance durante la fase de dispersión.
2. Productos coloreados de reacciones del TiO_2 con otros ingredientes de la pintura, tales como sustancias fenólicas, fuertes agentes reductores, etc.
3. Decoloración azul, púrpura o gris en las películas impermeables al oxígeno expuestas a radiación ultravioleta.
4. Excesiva exposición al calor - se afecta el color del vehículo.
5. Poder cubriente inadecuado - transparencia de la superficie cubierta.

Las expresiones más comunes para describir el color de las pinturas blancas son la blancura (reflectancia con filtro verde) y el amarillamiento, donde:

A (reflectancia ámbar) - Az (reflectancia azul)

Amarillamiento=_____

V (reflectancia verde)

Ocasionalmente se mide la blancura en seco en muestras compactadas de TiO_2 .

SUBTONO DEL TiO_2

El subtono es la contribución del TiO_2 al color de una pintura coloreada y es función del tamaño de las partículas, la calidad de la dispersión y el contenido de pigmento. Con frecuencia, el subtono se describe como la relación entre la reflectancia azul y roja de las pinturas grises o de las dispersiones de TiO_2 y negro de humo en aceite de silicón. Los grados con partículas de tamaño pequeño (0.20 micras) dispersan la luz de manera más efectiva que los grados con partículas de tamaño mayor (0.25 micras) que, por ello, tienen un subtono más azulado.

A menudo se confunden los conceptos de color y de subtono. Es completamente posible que una pintura con subtono azul por el TiO_2 tenga color amarillo, a causa de algunos de los efectos indeseables listados en el cuadro anterior. Aún más, es común que los pigmentos TiO_2 , con subtono azul, y los de subtono amarillo tengan igual color al ser evaluados.

BRILLO

Aunque la evaluación del brillo puede no ser completamente objetiva, hay por lo general una correlación en las gradaciones visuales hechas por distintos observadores.

La discusión de la observación visual del brillo revela a menudo que, cuando menos, uno de los siguientes factores se usó para calificar el brillo:

- Distinción de la imagen (ojos enfocados en la imagen virtual, detrás del tablero)
- Apariencia de la superficie (ojos enfocados en la superficie del tablero)
- Blancura contrastante de imágenes claras y oscuras.

La medición, mediante instrumentos, de la reflectancia especular con uno o varios ángulos de incidencia de la luz también se emplea regularmente para calificar tanto el brillo inicial como la retención de brillo en pinturas viejas o después de exposición en exterior.

El brillo es principalmente una propiedad del vehículo. Sin embargo, si ha de lograrse el brillo potencial del vehículo, debe evitarle el uso de partículas de pigmento que, por su tamaño grande, produzcan rugosidad en la superficie de la capa de pintura.

La selección del grado adecuado de TiO_2 , la correcta formulación de la base de molienda, la molienda adecuada y el buen diseño de los procedimientos de reducción de la base de molienda contribuyen al brillo obtenido. Los acabados de horneado también se someten a una serie de condiciones durante la manufactura, el almacenamiento, la aplicación y el curado, que pueden afectar el brillo final. En el sig. cuadro se indican algunos de estos factores.

Factores que afectan el brillo

Manufactura

Finura de la dispersión

Tipo de molino

Materias primas

Relación pigmento/aglutinante

Almacenamiento

Humectación gradual del pigmento

Mala reincorporación de partículas gruesas asentadas

Crecimiento orgánicos, formación de cristales o jabón

Incremento gradual de la viscosidad

Aplicación

Rugosidad de la superficie por cubrir

Pérdida de aglutinante en la superficie por cubrir

Disolución del aglutinante de la capa de primario

Diversos grados de esfuerzo cortante durante la aplicación

Diversos grados de nivelación o flujo, resultantes del método particular de aplicación; por ejemplo, "cáscara de naranja" en la aplicación con pistola.

Contaminación con polvo

Espesor de la capa de pintura

Índice de pérdida de solventes; por ejemplo, evaporación instantánea antes de hornear

Tiempo y temperatura de horneado

Humedad durante el secado

Usos

Variación de la pintura con el paso del tiempo y según las condiciones de exposición

DISPERSION DEL BIÓXIDO DE TITANIO

Durante la molienda, los grumos (agregados y aglomerados) compuestos de muchas partículas individuales de TiO_2 que se forman durante la fabricación, el empaque y el almacenamiento, se separan, para dar una mezcla uniforme de TiO_2 y vehículo. Una buena dispersión no sólo elimina los grumos indeseables, sino que contribuye a optimizar el poder cubriente y el brillo, y a lograr un subtono uniforme.

Hay tres puntos importantes que deben tenerse presentes:

- Independientemente de lo que se haga durante la dispersión, las partículas individuales de TiO_2 no se rompen. Sólo se separan una de otras al descomponerse los grumos.
- Al término "dispersión" se le da con frecuencia un significado vago. Por ejemplo, algunos supuestos problemas de dispersión del pigmento son en realidad problema de uso incorrecto del surfactante, que dan como resultado una pobre uniformidad de color o poca uniformidad al variar de color o poca uniformidad al variar los métodos de aplicación de la pintura (por ejemplo, con brocha y con rodillo). Otros resultan del crecimiento de aglomerados que se forman por el choque que puede producirse durante la dispersión o el terminado de la pintura. Usualmente este choque se debe a un balance inadecuado de solventes.

- Generalmente se usan medidores de finura para evaluar el grado de dispersión de estos sistemas.

La dispersión del TiO_2 en aglutinantes oleo resinosos depende, por lo general, del índice de esfuerzo cortante, la viscosidad de la base de molienda y del tiempo y del grado de humectación proporcionados por el vehículo.

En los sistemas con base de agua, se usan sustancias dispersantes para mejorar la humectación. Es importante tener presente que tanto la cantidad como el tipo de sustancias dispersantes empleada afectan la calidad de la dispersión. El exceso de sustancias dispersantes es contraproducente, en especial con los tipos iónicos, y debe evitarse.

La cantidad óptima varía según el tipo particular de sustancia dispersante que se emplee, el grado de TiO_2 y la dureza del agua.

Una prueba muy sencilla de la demanda de dispersante incluye la medición de la viscosidad Brookfield de una mezcla de 70/30 de TiO_2 y agua, preparada con diferentes concentraciones de dispersante.

La concentración óptima del dispersante es la que desarrolla la mínima viscosidad. Si el dispersante se usa en esa proporción, la concentración del pigmento puede variarse para lograr la reología deseada en la base de molienda.

FLOCULACION

La floculación es la formación de aglomerados de partículas de TiO_2 en un sistema fluido. Es característico que estos grumos se descompongan fácilmente bajo una cierta agitación, pero se formarán nuevamente si las partículas se dejan en libre movimiento en el vehículo. La floculación puede provocar varios problemas serios, entre los cuales se encuentran:

- Pérdida de opacidad y de poder tintóreo: los grumos no desvían la luz de manera tan eficiente como las partículas individuales de TiO_2 .

- Excesiva viscosidad y baja fluidez; con frecuencia, al mezclar la suspensión disminuirá su viscosidad; sin embargo, al regresar al reposo se presentará nuevamente la floculación.
- Bajo brillo.

Los problemas de floculación se resuelven mediante el método de prueba y error, utilizando surfactantes y otros aditivos.

RESISTENCIA A LA INTEMPERIE

En el término resistencia a la intemperie se incluyen todos los cambios, tanto funcionales como de apariencia, de los recubrimientos pigmentados, expuestos a la intemperie. Comprende todos los parámetros de servicio en exterior, tales como retención del color, retención de brillo, caleo, adherencia (burbujas, escamas y descascaramiento) e integridad de la película (por ejemplo, protección contra agrietamiento, fisuración, erosión y corrosión).

Estas propiedades de funcionamiento están controladas principalmente por una formulación hecha por expertos (en la que se incluye la elección del vehículo, del ampliante, de la concentración volumétrica de pigmento, etc., que son relativamente independientes del grado de TiO_2 empleado). No obstante, la retención de color (en las pinturas coloreadas) y el brillo, la resistencia a la decoloración por moho y la acumulación de polvo, pueden verse influenciados en alto grado por la resistencia al caleo del grado de TiO_2 elegido.

RESISTENCIA AL CALEO

Los pigmentos resistentes al caleo son esenciales para lograr una mejor apariencia en cuanto a retención de color y brillo. El TiO_2 rutilo es más estable fotoquímicamente que el anatasa y, por tanto, es más resistente al caleo. El rutilo puede mejorarse aún más con un tratamiento de superficie.

En ocasiones, se desea el caleo del pigmento. Si se desea "limpiar" el polvo (por ejemplo, en las pinturas blancas para exteriores), el formulador puede aumentar la

concentración de pigmento por volumen o usar un grado de rutilo con menor resistencia al caleo, o bien, usar una combinación de anatasa con pigmento rutilo. Sin embargo, estos métodos disminuirán la retención de color y de brillo.

Especificaciones ASTM. En el sig. Cuadro se identifican los pigmentos de bióxido de titanio para pinturas, de acuerdo con cada uno de los cuadros tipos especificados en la norma ASTM D476-73.

	Tipo I Anatasa (a) Caleo libre	Tipo II Rutilo – Resistencia media al caleo	Tipo III Rutilo – Resistencia media al caleo	Tipo IV Rutilo – Alta resistencia al caleo
Aplicaciones típicas de la pintura	Pintura blanca para interiores y exteriores, uso doméstico	Esmaltes y lacas con CVP baja y media	Esmaltes con CVP media alta y pintura base agua para muros	Recubrimientos exteriores que requieren durabilidad y retención de brillo excelente
Bióxido de titanio (TiO ₂) porcentaje mínimo	94	92	80	80
Resistencia específica de los materiales solubles en agua, ohm/cm mínimo	5000 (c)	5000	3000	3000
Humedad u otros componentes volátiles (pérdida entre 105 y 100°C), porcentaje (b) máximo	0.7	0.7	1.5	1.5
Peso específico	3.8 a 4.0	4.0 a 4.3	3.6 a 4.3	3.6 a 4.3
Partículas gruesas, porcentaje máximo (d)	0.2	0.2	0.2	0.2

- (a) La identificación del anatasa, del rutilo o de combinaciones se hace mediante análisis de rayos x
- (b) Pre acondicionado durante una noche con 50% de humedad relativa a 25°C (sólo para propósitos de referencia)
- (c) Un valor de 1,000 ohms/cm es permisible únicamente para el tipo dispersable en agua.
- (d) Residuo total retenido en un tamiz No. 325 (45 mm)

APLICACIONES: RECOMENDACIONES SOBRE LOS GRADOS DE BIÓXIDO DE TITANIO

Pinturas domésticas para interiores:

Pinturas brillantes y semi brillantes – Los pigmentos de TiO_2 con bajo nivel de tratamiento de superficie (es decir, alto contenido de TiO_2), se recomiendan para pinturas con CVP relativamente baja. Este tipo de pigmento se dispersa fácilmente, desarrolla alto brillo y proporciona el máximo poder cubriente, tanto en acabados brillantes como semi brillantes.

En este tipo de pinturas, las concentraciones de TiO_2 superiores a 360 gramos por litro se usan rara vez, puesto que concentraciones mayores producen poco o ningún incremento en el poder cubriente.

Pinturas con alta CVP – Estos recubrimientos están formulados con niveles relativamente altos de ampliadores y de pigmentos de TiO_2 y, para interiores, se formulan por arriba de la CVP crítica. Esto propicia que las partículas de bióxido de titanio se encuentren muy cerca unas de otras, afectando la eficiencia del pigmento.

Pinturas domésticas para exteriores:

Además de los criterios normales, la selección apropiada de bióxido de titanio para estos recubrimientos depende del equilibrio entre la retención, tanto de brillo como

de color, y la capacidad de auto limpieza, así como de las condiciones atmosféricas predominantes.

Acabados Industriales:

Entre los acabados industriales se incluyen una variedad de productos tales como esmaltes para tambores, recubrimientos para lámina en rollo y acabados automotivos que tienen requerimientos de calidad muy distintos. En general, todos ellos tienen un propósito común: ofrecer al usuario final un acabado práctico y durable. A menudo pensamos que los acabados que contienen TiO_2 son blancos, lo cual es correcto en un gran número de casos; pero incluso cuando se requieren otros colores, el TiO_2 es un buen pigmento, pues ofrece durabilidad, resistencia al caleo, opacidad y puede combinarse con pigmentos coloridos para producir una gama de colores atractivos y durables.

Acabados automotivos originales y de repintado:

Los acabados automotivos se cuentan entre las aplicaciones que imponen más exigencias a los pigmentos de bióxido de titanio. La selección del grado adecuado requiere de un profundo conocimiento de las propiedades protectoras, decorativas y de trabajo del sistema completo de acabado.

Recubrimientos industriales con base agua:

Los vehículos acuosos industriales varían, desde verdaderas soluciones de polímeros que forman películas, hasta emulsiones de resina en fase acuosa. Las soluciones generalmente requieren la presencia de una amina o amoniaco para solubilizar la resina. En estos sistemas, el solvente es principalmente agua, pero muchos contienen cantidades menores de líquidos orgánicos (cosolventes).

En general, los vehículos de tipo solución se basan en resinas acrílicas, poliésteres o alquidales y son capaces de desarrollar brillo igual al producido por

los vehículos convencionales basados en solventes orgánicos. Los vehículos de las emulsiones representan algo más cercano a un verdadero sistema acuoso. Puesto que la resina está presente como dispersión, no hay necesidad de utilizar cantidades importantes de amina solubilizante o cosolvente. El total de componentes volátiles orgánicos comprende únicamente una pequeña cantidad de agente coalescente y cantidades mínimas de amina, que se adicionan para controlar el pH. El nivel de brillo producido por los sistemas de emulsión es, a menudo, menor que el logrado con los de tipo solución. La dispersión del pigmento se logra más fácilmente en los vehículos de solución acuosa que en los del tipo emulsión. Los vehículos de las soluciones humectan rápidamente los pigmentos de TiO_2 , que entonces pueden dispersarse directamente en los vehículos neutralizados, sin necesidad de surfactantes adicionales.

Los sistemas de emulsión por lo general requieren de surfactantes para ayudar a la dispersión del TiO_2 , ya sea en un vehículo de emulsión o en la resina de amina resina reticulante. Usualmente lo mejor es una combinación de surfactantes aniónicos y no iónicos; los tipos específicos se basan en la compatibilidad con la emulsión y la ausencia de efectos degradantes en las propiedades finales de la capa de pintura. Es frecuente el uso de dispersores de alta velocidad, que pueden dar resultados semejantes al molino de arena, si la base de la molienda está formulada con algo índice pigmento / aglutinante (hasta de P/A =5). El esfuerzo cortante hidráulico asociado con altas concentraciones de pigmento puede conducir a un sobrecalentamiento y a la volatilización de la amina o el cosolvente, a menos que el recipiente de la dispersión tenga enfriamiento.

La selección del grado adecuado para cada sistema acuoso específico depende de las propiedades finales de la capa de pintura. Los resultados dependen de cada sistema en particular, de modo que la selección del grado debe basarse en resultados de pruebas.

Los defectos en la capa de pintura aplicada, tales como los cráteres, están muy relacionados con las características de humectación del recubrimiento sobre la superficie por recubrir, y es un problema aún más grave con las pinturas acuosas que con los sistemas base solvente.

CONTROL DE CALIDAD

Los pigmentos de bióxido de titanio se someten rutinariamente a pruebas de color, subtono, absorción de aceite, pH, dispersabilidad, poder tintóreo, brillo y resistencia eléctrica.

Enseguida se describen brevemente algunas pruebas importantes y comunes:

COLOR: Expresa el nivel de blancura de los pigmentos de TiO_2 y se determina mediante mediciones de reflectancia.

SUBTONO: Es indicativo del tamaño promedio de las partículas de los pigmentos de TiO_2 y se determina como la relación espectrofotométrica, medida en una pasta gris preparada con una mezcla de 20 partes de TiO_2 por una parte de negro de humo dispersados en aceite de silicón.

Absorción de aceite: Este valor es el peso, en gramos, de aceite de linaza necesario para humectar 100 gramos de TiO_2 y trata de dar una idea de la demanda de vehículo. con la técnica de fricción con espátula. Este método es similar al de la norma ASTM D281-31. La obtención de resultados precisos de aceite requiere de una cuidadosa atención de la humedad, la temperatura, el tipo de aceite, la técnica de incorporación y el uso de muestras estándar. Esta prueba puede arrojar diferencias muy grandes entre distintos operadores.

PH: Se mide el pH de una mezcla 5/1 de agua y TiO_2 como prueba estándar de control de calidad. Se ha demostrado que el pH afecta muchas propiedades funcionales de los sistemas líquidos, como demanda de sustancias surfactantes, floculación, etc. Esta medida indica si el pigmento se ha lavado bien durante el proceso.

DISPERSABILIDAD: El TiO_2 se dispersa en una resina alquidal sometiéndola a un esfuerzo cortante moderado, y usando un dispersor de alta velocidad. Se mide el grado de dispersión utilizando un grindómetro, leyendo la finura en la escala

Hegman con ayuda de un lente de aumento, y se comparan los valores obtenidos con las muestras estándar. Esta prueba busca asegurar que el proceso no está dando aglomerados muy grandes y difíciles de romper.

PODER TINTOREO: Es la capacidad de un pigmento para impartir color cuando compite con otro. Se determina comparando los valores de absorción y desviación de un lote de producción con los de la norma estándar. Generalmente se prepara un color verde (99 TiO₂/1 verde) que contiene la resina y el pigmento de color dispersado, se mide la reflectancia con la ayuda de un colorímetro. Esta medición da idea del comportamiento final del pigmento.

BRILLO: Se prepara un esmalte blanco de horneado tipo alquidal melamina, dispersando el TiO₂ a través de un molino de arena, se aplica el esmalte por medios convencionales de aspersion sobre una lámina de acero, se hornea y se hace la determinación con un medidor de brillo a 20 °. En el caso de sistemas base acuosa se preparan aplicaciones de pinturas emulsionadas fabricadas en dispersores de alta velocidad. Problemas de humedad, de dispersabilidad o del tratamiento superficial afectan el brillo.

RESISTENCIA ELECTRICA: Las mediciones de conductancia se usan para determinar la resistencia de una suspensión 5/1 de TiO₂ en agua que refleja el contenido de sales solubles del pigmento, indica si el filtrado y el lavado del pigmento, se ha realizado satisfactoriamente.

METODOS DE PRUEBA AL BIOXIDO DE TITANIO

PREPARACIÓN TONO LLENO

1. Utilizando la formulación de la pasta blanca de línea blanca, dispersar el TiO₂ por probar en frasco de vidrio con perlas como medio de molienda y usando como dispersor un "Red Devil". Se determinará finura a esta pasta desarrollando información sobre tiempo de proceso como posterior medida de la facilidad de dispersión.
2. Llevar la pasta blanca a producto terminado. Pesarse las cantidades adecuadas de pasta y vehículo, mezclarlos utilizando "Red Devil" por 5 a 10 minutos. Ajustar pintura a viscosidad de empaque.

PREPARACIÓN TONO REDUCIDO

1. Determinación del poder tintóreo por mezcla de parte de la pintura blanca preparada en los puntos anteriores con pasta verde formulada con pigmento verde ftalocianina y resina "compatible" con el sistema manejado. Determinar el peso a agregar de la pasta verde necesaria para dar aproximadamente $55\% \pm 5$ de valores de reflectancia, utilizando en el colorímetro el filtro verde. Para una pintura conteniendo 345 gr. De TiO₂/lt se necesitarán agregar aproximadamente 16 gr. De pasta verde ftalo al 12% en concentración de pigmento o hacer el ajuste pertinente por diferencias en concentración de esta última.

PRUEBA DE PROPIEDADES OPTICAS AL BIOXIDO DE TITANIO

- Poder Cubriente

Evaluación del poder opacificante de un pigmento mediante la aplicación de la teoría de Kubelka y Munk. Este modelo está fundamentado en la teoría óptica y sus fenómenos de reflexión, refracción y absorción de la luz.

Si definimos a la opacidad o poder cubriente como la capacidad de una película de pintura para ocultar las diferencias de una superficie de colores contrastantes, ésta estará en función del poder de desviación de la luz de la película propiciada por el

pigmento disperso en ella. Este poder de desviación de la luz es viable de medir instrumentalmente con un colorímetro teniendo como expuestas valores de reflectancias.

Aunque las limitaciones de esta prueba son el tipo de pintura a utilizar, ésta debe ser tal que los solventes no se evaporen tan rápidamente que le pesado de la película húmeda se complique. Por otra parte el horneado de cartulinas laqueadas puede deteriorar estas. Otro factor más es la cantidad de pintura involucrada y por último el tiempo de duración de la prueba.

- Poder Tintóreo

El poder cubriente así como el poder tintóreo son funciones de las características del poder de desviación de la luz que tienen los pigmentos. Si no existen problemas de floculación al más alto cubriente corresponde el más alto poder tintóreo.

Apéndice 1 y 2

CAPITULO VI

USOS DE LOS PIGMENTOS A BASE DE BIOXIDO DE TITANIO

USOS DE LOS PIGMENTOS A BASE DE TIO₂

En el curso de los últimos 50 años, los pigmentos a base de bióxido de titanio han conquistado una posición relevante entre las materias primas empleadas en la industria de la transformación del plástico, de las pinturas, de los cosméticos, del papel, de las fibras, etc.

La razón de este éxito, obtenido a pesar de un nivel de costos superior a aquel de los productos usados antiguamente, se encuentra en su notable inercia térmica (el compuesto comienza a fundir sólo por encima de 1,800°C), en su resistencia a los ácidos y álcalis, en su falta de toxicidad, en sus características foto eléctrica. Estas propiedades permiten obtener productos terminados de calidad superior y más resistente en el tiempo, y están relacionadas con la estructura atómica del titanio como elemento químico y con la configuración cristalina del compuesto oxigenado.

El bióxido de titanio se usa principalmente para dar Color, Cubrimiento y como fundente, aunque en muy pequeña escala. Dentro de los mercados donde se utiliza el bióxido de titanio, podemos nombrar los siguientes:

PVC

Se ha calculado que al menos 60,000 toneladas de bióxido de titanio encuentran cada año salida en la actividad de la pigmentación del PVC, uno de los materiales plásticos más difundidos y utilizados para la producción de tuberías y conexiones para la industria de la construcción, el aislamiento de cables eléctricos, la fabricación de cueros artificiales y de envases huecos. La resina se puede transformar tal cual (PVC rígido) o volverse flexible con los aditivos apropiados (PVC plastificado).

Cuando se requiere una dispersión del pigmento particularmente eficaz (por ejemplo, en el caso de los plastisoles coloreados), el bióxido de titanio se dispersa en el plastificante con molinos de cilindros o con mezcladoras de alta velocidad más modernas y eficaces. El PVC es tanto más resistente al exterior cuando mayor sea el contenido de pigmento altamente tratados de la mezcla. Se observa que el

cambio de color, el harinamiento y la formación de grietas aparecen más lentamente en presencia de contenidos elevados de pigmentos altamente tratados.

POLIOLEFINAS

En poliolefinas, los más importantes entre ellos son el polietileno y el polipropileno, son los usados sobre todo para la fabricación de películas tubulares, le siguen el moldeo por inyección, la extrusión con cabezal plano, la producción de tubería y de cuerpos huecos.

El pigmento, en general del tipo con alta dispersabilidad, se añade a los gránulos de la resina en mezcladoras de caída libre y de baja velocidad, o en toneles giratorios en los cuales cada gránulo de polímero se reviste con una capa muy delgada de bióxido de titanio (gracias a las cargas electrostáticas que se desarrollan en su interior). También la adición de los agentes humectantes facilita la operación.

El método de la pigmentación directa, no obstante, no permite obtener una homogeneización perfecta, lo que representa un inconveniente grave cuando se deben fabricar artículos de bajo espesor o de película soplados porque se podrían presentar la formación de micro perforaciones. Por ello, en estos casos es preferible emplear los masterbatches, concentrados que contienen cantidades elevadas de pigmento (con bióxido de titanio hasta el 75%) pre disperso en un vehículo apropiado, con extrusoras de husillo con cizallamiento alto, mezcladoras continuas, mezcladoras de husillo y de pistón.

La difusión de las poli olefinas en las aplicaciones a la intemperie (láminas para agricultura, señales de tránsito) exige el uso de pigmentos con un alto grado de tratamiento de superficie para contrarrestar eficazmente la acción combinada de la luz, del oxígeno y de la humedad.

Un problema particularmente sentido en la transformación de las poli olefinas es la formación de cordones (lacing). En la fabricación de películas de bajo espesor (25-30 m) es necesario utilizar concentraciones de bióxido de titanio hasta de 10-15% para obtener una suficiente opacidad, pero ello favorece el surgimiento indeseable. Las causas que lo determinan son dos: una es la absorción de humedad que es

liberada posteriormente bajo forma de vapor a las elevadas temperaturas de extrusión del polietileno (300-400°C); la otra está determinada por la interacción entre el polietileno y el bióxido de titanio, que puede llevar a la degradación de la resina en compuestos gaseosos de bajo peso molecular y por lo tanto al debilitamiento de la película.

POLIESTIRENO Y ABS

Estos polímeros largamente utilizados en empaques, en la fabricación de artículos para uso doméstico, de juguetes y de partes para la industria automotriz, son vendidos bajo la forma de gránulos (como en el caso de las poli olefinas); la pigmentación se realiza por lo tanto con métodos substancialmente análogos. Para la producción de partes de alto espesor por medio de inyección, los gránulos y el pigmento en polvo se homogeneizan aprovechando las cargas electrostáticas que se desarrollan en la mezcladora. En cambio, cuando las partes tienen espesores reducidos, se prefiere recurrir a los masterbatches.

Con el ABS, que se vende también en forma de polvo, el masterbatch no es necesario y es suficiente la mezcla de los distintos ingredientes, seguida de la plastificación en extrusoras con husillo doble.

En las resinas fenólicas, sujetas a fuertes cambios de color por efecto de la luz por lo que se usan solamente para la fabricación de artículos de color oscuro, el empleo del pigmento blanco está limitado a la simple corrección de la tonalidad.

Igualmente limitado está el empleo del bióxido de titanio en las resinas poliamídicas, dado que bastan cantidades del orden del 1% para obtener un efecto pigmentador satisfactorio. Los métodos de incorporación comprenden la dispersión en el monómero fundido o en el polímero condensado, la mezcla en seco, y el empleo de los masterbatches.

PINTURAS

El bióxido de titanio generalmente esta tratado con aditivos tales como alúmina, sílica, zirconio y compuestos orgánicos como ácidos grasos o aminas para mejorar las siguientes propiedades, como son, dispersabilidad, cubriente y poder tintóreo, durabilidad, incluyendo retención de brillo, color y resistencia al caleo y el brillo.

Dentro de los diferentes tipos de recubrimientos de superficie que utilizan el bióxido de titanio podemos encontrar los siguientes:

- Pinturas para exteriores de viviendas.

El color blanco es el más importante de esta línea de productos, le corresponde un 70% de la producción total, el resto es para los demás colores.

- Pinturas semi brillantes y mate para interiores

Este tipo de pinturas se producen generalmente en blanco y otros colores y se utilizan para los interiores y accesorios de construcciones, ya que deslumbran menos y son menos visibles los posibles defectos de los substratos que cubren. También se fabrican pinturas semi brillantes diluidas en agua.

- Pinturas brillantes para interiores
- Esmaltes de secado rápido de uso general

El método moderno para reducir los gastos de inventario de los vendedores de pinturas al por menor, es almacenar las diversas series de productos solamente en blanco incoloro y usar las conocidas pastas colorantes universales para producir una amplia gama de colores.

- Pintura automotriz tanto original como para repintado.
- Pintura para mantenimiento industrial y marino.

Estos recubrimientos son para el cuidado tanto de las embarcaciones, fabricas, tanques de almacenamiento, etc.

- Coil Coating.

Pinturas de alta duración para lámina en rollos.

- Pintura para can-coating.

Se utiliza en botes de hojalata.

- Pintura en polvo.

Estos productos se aplican electrostáticamente en las superficies.

TINTAS

Dentro de la fabricación de tintas podemos encontrar uso del bióxido de titanio en las siguientes áreas:

- Litografía

Estas tintas requieren de bióxido de titanio con un alto cubrimiento y brillo, baja abrasión y buena dispersabilidad.

Estas tintas son comúnmente usadas en la impresión de etiquetas, empaques y anuncios.

- Tintas metálicas decorativas

Las tintas blancas metálicas requieren de bióxido de titanio con un alto cubrimiento y brillantez, resistencia al horneado y baja abrasión.

Este tipo de tintas metálicas son utilizadas en la impresión de hojas de aluminio para aceites, comida y latas de alimentos.

- Tintas de Impresión

Aquí se requiere que el bióxido de titanio tenga buen cubrimiento, baja abrasión y alto brillo principalmente.

Dentro de los principales usos encontramos la impresión de empaques para comida, envases de leche, etc. Debe ser libre de olores.

- Rotograbado

Para las tintas de rotograbado se requiere que el bióxido de titanio tenga alto brillo, baja abrasión, gran cubrimiento, alto brillo.

- Flexografía

Se requiere de pigmentos de bajo brillo pero de alto cubrimiento.

CERÁMICOS

Dentro de los usos podemos encontrar en la fabricación de mosaicos, azulejos, figuras y barnices que van aplicados en los productos antes mencionados.

COSMÉTICOS

El bióxido de titanio libre de metales pesados se utiliza en la fabricación de cosméticos como labiales, sombras para ojos, cremas, etc.

PRODUCTOS FARMACÉUTICOS

En esta área se utiliza para darle el acabado a las grageas, en la fabricación de cápsulas y dentro de los jarabes.

JABONES

Dentro de esta área encontramos que el bióxido de titanio se utiliza en la fabricación de los jabones de tocador para mejorar su apariencia y como pigmento blanco.

DULCES Y CHOCOLATES

La única diferencia con respecto a las aplicaciones industriales, el pigmento utilizado en cosméticos, productos farmacéuticos, jabones, dulces, chocolates y en general para cualquier otro uso que implique contacto con el ser humano, deberá ser vigilado en su fabricación respecto a la contaminación por metales pesados u otras impurezas, ya que el bióxido de titanio es un producto de muy baja toxicidad.

CAPITULO VII

EQUIPOS DE DISPERSION

EQUIPOS DE DISPERSION

MOLINOS DE BOLAS DE ACERO O PORCELANA

Estos son tanques cilíndricos que giran sobre su eje horizontal, y están llenos parcialmente con bolas de acero o porcelana. La dispersión se lleva a cabo por una doble acción del esfuerzo cortante y molienda propiamente dicha, conforme el medio de molienda (bolas) efectúa un efecto cascada al llegar al punto más alto en la rotación del tanque cilíndrico y cayendo libremente sobre la pasta de molienda.

En estos molinos se utilizan como medio de molienda las bolas de acero o porcelana. En el caso de los molinos de porcelana, éstos llevan un recubrimiento cerámico internamente. Ambos tienen sistema de enfriamiento para mantener constante la temperatura en el interior del molino.

La selección del molino y del medio de molienda se determina usualmente por los requerimientos de la dispersión. El medio acero de alta densidad transfiere una eficiente energía de dispersión, sin embargo la contaminación con fierro y la decoloración son limitantes por las cuales no se recomiendan los molinos, se dispersan en bolas de porcelana, cuando no es posible utilizar otros métodos más económicos.

MOLINOS DE PERLAS O ARENA

El proceso de dispersión a través de un molino de arena consiste en bombear una mezcla homogénea de pigmento y vehículo a través de una cuba cilíndrica conteniendo arena o perlas, la cual está sujeta a una agitación intensa.

Al pasar por la zona de la arena o perlas agitándose, la base de molienda o pasta se dispersa por la acción de esfuerzo cortante que sufren las partículas o aglomerados de pigmento al pasar entre las partículas de arena o perlas, incorporándose en el vehículo.

La agitación del medio de molienda (arena o perlas) la producen discos impulsores, los cuales giran a altas velocidades (velocidad periférica de 2,000 ft/min) dentro del

molino. Las partículas del medio de molienda y la pasta adyacente a la superficie del impulsor siguen el movimiento del impulsor a través de la resistencia por la viscosidad y como resultado son lanzadas contra las paredes del molino. La fig. muestra el patrón del flujo turbulento, el cual puede considerarse como un movimiento de una batidora doble tipo dona, lo cual produce un excelente efecto dispersante, especialmente en las zonas adyacentes a la superficie del impulsor y entre los bordes exteriores del impulsor y las paredes de la cuba.

DISPERSORES DE DISCO DE ALTA VELOCIDAD

Un dispersor de disco de alta velocidad es un mezclador con suficiente potencia para operar a relativamente altas velocidades y dispersar una pasta de consistencia “pesada”. El impulsor es una hoja circular y plana con un arreglo de dientes tipo sierra en su periferia. La velocidad periférica que se recomienda para una mejor dispersión es de aproximadamente 4000 ft/min. Los mejores resultados se obtienen cuando la pasta forma alrededor de la flecha una consistencia de en forma de dona. En este tipo de equipo, se propicia un esfuerzo cortante en los aglomerados del pigmento por la pasta misma, por lo tanto su consistencia es de suma importancia para obtener el grado de dispersión requerido.

Una excepción a esta regla es la dispersión de TiO_2 en agua. En este caso, ya que el agua tiene una viscosidad muy baja. Ésta no puede transmitir mucho esfuerzo, así que “cargando” la pasta producirá pastas con finura más pobres que aquellas pastas menos concentradas. Sin embargo, aún existen diferencias de opiniones de la mejor manera de dispersar pigmentos en medios acuosos.

Los dispersores de este tipo son populares debido a su bajo costo y amplio rango de aplicaciones. Hoy en día, la dispersión de pigmentos con este tipo de equipos se usa en la fabricación de más del 60% de todos los recubrimientos. Inicialmente el uso de estos equipos se dedicó a la dispersión del bióxido de titanio por su fácil dispersabilidad.

Actualmente los equipos de alta velocidad se utilizan también en la dispersión de algunos pigmentos de color. Esto es posible gracias a técnicas modernas en la

fabricación de ellos, por lo cual se obtienen pigmentos con tamaños de partícula controlada y tratamientos químicos de superficie que les proporcionan características de “fácil dispersabilidad”

CAPITULO VIII

PRUEBA Y EVALUACION DE LAS PINTURAS A BASE DE BIOXIDO DE TITANIO

PRUEBA Y EVALUACION DE LAS PINTURAS A BASE DE BIOXIDO DE TITANIO

ANTECEDENTES

Para la realización de este trabajo, se consideraron fabricantes de pinturas de las tres principales regiones del mercado nacional, es decir: México, D.F.; Área Metropolitana, Monterrey y Guadalajara.

Se seleccionó una serie de fabricantes y en base a la misma, se adquirieron productos de las tiendas de distribución de cada uno de ellos, de tres niveles de calidad / precio (alto, medio y bajo), codificándolos respectivamente como 1, 2 y 3. El total de pinturas evaluadas fue de 40.

DISEÑO EXPERIMENTAL

Las propiedades evaluadas se dividieron en 5 grupos a saber, las cuales son el poder cubriente, la integridad de película, el precio, las propiedades físicas generales y la eficiencia en el uso del Bióxido de Titanio, a continuación detallaremos cada una de ellas.

PODER CUBRIENTE

En seco - Determinado vía instrumental, como coeficiente de desviación de la luz (S) de una película de pintura, aplicada a un determinado espesor, rendimiento en mt^2/lt .

Al aceite - Rompiendo la interfase aire – pigmento por la aplicación de una capa de aceite incoloro, sobre una película de pintura seca, aplicada sobre una carta de opacidad, blanco y negro. El valor resultante de la medición respectiva de reflectancias se expresa como “So”. Este es una medida del poder cubriente real.

En húmedo - Determinación instrumental del coeficiente de desviación de la luz, (SW) por una película de pintura húmeda, aplicada sobre una cartulina blanco y negro.

INTEGRIDAD DE PELICULA

Lavabilidad - Resistencia al frote de una película de pintura, aplicada sobre una superficie de prueba y dada en ciclos. Añejamiento de 7 días entre aplicación y prueba (ASTM D-2486-79)

RESISTENCIA AL MANCHADO

Medida indirecta de la porosidad de una película de pintura. Experimentalmente se aplica una tinta gris sobre la película de pintura seca, se permite la absorción por 1 ½ min., se desecha el exceso y se determinan valores de reflectancia; a mayor valor, menor porosidad y por consiguiente mayor resistencia al manchado.

PRECIO

Los valores de precio se obtuvieron directamente de precios al público en general por la distribución del fabricante, evitando casos de precios de oferta.

PROPIEDADES FISICAS GENERALES

Las incluidas son aquellas más comunes en la industria como son: el pH, % sólidos en peso, viscosidad en unidades Krebs (UK), tersura de la película aplicada, brillo a 60°, finura o grado de dispersión en unidades Hegman y blancura.

EFICIENCIA EN EL USO DEL BIOXIDO DE TITANIO

Esta se evaluó teniendo como base el análisis efectuando por medio de fluorescencia a los rayos X, para determinar el contenido de bióxido de titanio en la muestra de pintura evaluada. Posteriormente, se relacionó este dato al poder cubriente real de la pintura, determinado por métodos instrumentales como el poder cubriente al aceite (So).

CRITERIOS DE EVALUACION

PODER CUBRIENTE

Los poderes cubrientes en seco, en húmedo y al aceite, se consideraron relativos a una pintura de valores altos y se corrigieron por efectos de diferencias de espesores de película aplicada. Para la determinación de calidad en poderes cubrientes, se consideraron con igual peso al poder cubriente en seco (SXd), al poder cubriente al aceite (SXo), al poder cubriente en húmedo (SXw) y al rendimiento en seco (m²/lt).

INTEGRIDAD DE PELICULA

Valores relativos a la pintura de mayor resultado dando igualdad de peso tanto a la lavabilidad como a la resistencia al manchado.

CALIDAD PODER CUBRIENTE – INTEGRIDAD DE PELICULA

La ubicación de calidad se basa en los resultados obtenidos parcialmente en cada caso, dando igualdad de peso al poder cubriente que a la integridad de película.

CALIDAD TOTAL

Esta incluye al precio y tiene por objeto tomar en cuenta el criterio de un cliente del fabricante de pinturas, él cual considerará como mejor oferta el mejor balance en calidad y al mínimo precio.

DETALLE DE CÁLCULO

Calidad poder cubriente =

(SXd Relativa) (SXo Relativa) (SXw Relativa) (Rendimiento M2/LT).

Calidad integridad de película =

(Lavabilidad relativa) (Resistencia a la mancha relativa)

Calidad poder cubriente e integridad de película =

(Calidad poder cubriente) (Calidad integridad de película)

Precio relativo orden de calidad total =

(Calidad poder cubriente) (Calidad integridad de película) (Precio relativo)

EFICIENCIA EN EL USO DEL TiO₂

El poder de desviación de la luz (SXd) determinado a una película seca de una pintura pálida sobre una superficie de colores contrastantes, está relacionado con la cantidad de TiO₂ y de espacios vacíos. Estos espacios vacíos se inducen en la película al formular con una cantidad alta de “polvos” con respecto a la resina que los aglutina. Por lo anterior, para conocer el desempeño del TiO₂ en este tipo de sistemas, es necesario eliminar el efecto de estos espacios vacíos.

Prácticamente, esto se logra aplicando una película de aceite incoloro sobre el enrase seco, al cual se le determinó previamente el valor SXd .

Después de aplicar este aceite, se determina con ayuda del colorímetro, un nuevo valor del poder de desviación de la luz al cual se le denomina " SXo ".

Con estos dos parámetros " SXo " y " SXd ", se calcula la relación " SXo/d " por su simple cociente. Esta relación es una medida indirecta del grado de porosidad o espacios vacíos en la película.

Un valor de 1 indicará que no hay porosidad o espacios vacíos en la película y un valor de " SXo/d " bajo, será el resultado de una excesiva porosidad en ella.

Esta relación está también ligada a la integridad de la película, valores de ella cercanos a "1" serán indicativos de películas resistentes al manchado y lavables.

A su vez esta relación " SXo/d " va de acuerdo a la clasificación de las pinturas por calidades, ya que aquellas pinturas con valores muy bajos son las de menor calidad o llamadas económicas, estas están altamente cargadas con ampliandes, su nivel de TiO_2 es muy bajo y apenas tienen la suficiente cantidad de resina para aglutinar los "polvos" presentes en ellas.

Otro parámetro que se obtiene al eliminar el efecto de los espacios vacíos es el llamado "S al aceite (S_o)", el cual se expresa en $m^2/gramo$ de TiO_2 . Este es el coeficiente de desviación de la luz que tiene una película de pintura aplicada, y que es función de la cantidad de TiO_2 que está presente en ella y de que tan bien este incorporado éste en la pintura. El parámetro " S_o " es independiente del espesor de película, y lleva consigo la consideración de la cantidad o concentración de TiO_2 en ésta.

Asimismo, éste está sujeto a los fenómenos de disminución de la capacidad de desviación de la luz del TiO_2 por "Empaquetamiento" de sus partículas en un sistema conteniendo las altas cantidades de éste.

Este parámetro se puede considerar directamente relacionado a la eficiencia del TiO_2 en la pintura. Valores bajos de él indicarán menor eficiencia en el uso del TiO_2 en general; sin embargo, para su correcta aplicación se deben comparar las pinturas con idéntica o similar cantidad de TiO_2 ; es decir, por ejemplo dos pinturas A y B formuladas con 12% PVC de TiO_2 ", pero "A" con un valor de "S" de 0.358 y

“B” con 0.264, será un caso en que “A” este utilizando el TiO₂ con 36% $((0.358/0.264) - 1) \times 100$ de mayor eficiencia que “B”.

COMENTARIOS DE LAS TRES CLASES EVALUADAS

El rendimiento en seco o expresión del poder cubriente que percibe el cliente final, es en algunos casos mayor para las pinturas de clase media y económica, que para las de alta calidad. La razón básica es el uso excesivo de ampliastes, con lo cual se adiciona al poder cubriente real, un efecto de poder cubriente aparente (cubriente logrado por la interfase aire-pigmento y cargas en formulaciones por arriba de la concentración volumétrica de pigmento crítica).

Los poderes cubrientes tanto en húmedo como al aceite, reflejo del poder cubriente “real” de la pintura, son mayores, en general, en las pinturas de clase A, y la clase B o media es mayor que la C respectivamente.

El nivel de blancura, está relacionado directamente a la calidad de la pintura, por tanto las blancuras de las pinturas de la clase A son mayores que aquellas de las pinturas de clase B y C, las cuales son muy similares entre sí (influencia del color de las cargas).

Las propiedades de integridad de las películas representadas en este estudio por lavabilidad y resistencia a la mancha (K&N) de estas pinturas, confirman el hecho de que con las clases media y económicas se obtienen las películas aplicadas muy porosas, de bajas resistencias al manchado. Por otra parte, la lavabilidad de las pinturas de la clase A es superior a las otras dos. Existen sin embargo, en este estudio, extremos dramáticos como el de la pintura A con 1,000 ciclos, pasando a la siguiente con 600 y el resto menos de 400 en la clase A y hasta 5 o 10 ciclos de lavabilidad de algunas pinturas de la clase económica. Este último ejemplo es indicativo de que la calidad de la resina utilizada en la preparación de estas pinturas es muy pobre, y/o la cantidad usada de ella en el sistema es ínfima. Con respecto a niveles de uso del bióxido de titanio, las pinturas de la clase A contienen en general, mayores cantidades (175 hasta 320 gr./lt), existiendo algún

traslape de los mejores exponentes de la clase B con hasta 200 gr. de TiO₂/lt. Sin embargo, se tienen también casos extremos en la clase económica con 33 gr., de TiO₂/lt.

Otras propiedades como finura o el grado de dispersión en la pintura, presentan resultados muy similares, en general entre las pinturas de las clases B y C, aunque existen excepciones a esta regla, como es el caso de una pintura de la clase B cuya finura de 5H es alta para su grupo. Las pinturas de la clase A son superiores en finura que las otras dos pero sin una diferencia extremadamente marcada en general.

En este estudio se implementó una prueba de tersura dada la variedad encontrada en la apariencia y sensación al tacto de las películas de pintura aplicadas. La calificación dada se estableció en base a la diferencia entre unas y otras en rugosidad o aspereza y tersura en una escala de 1 (tersa) a 5 (muy áspera).

RESULTADOS

Dentro de la clase A, encontramos casos de pinturas que muestran el uso elevado de cantidades de TiO₂ y una pobre eficiencia. Respecto al precio se detectaron también de calidad, pero a precios muy elevados, permitiendo con esto encontrar mejores opciones, precio-calidad en el mercado. Encontramos también dentro de esta clase casos de pinturas con una alta eficiencia en el uso del TiO₂ y excelentes propiedades ópticas, que se ven algo desfavorecidos por su pobre integridad de película y sobre todo alto precio.

Hay casos de pinturas clasificadas dentro de esta clase de calidad alta que por los resultados obtenidos en propiedades ópticas y en integridad de película, parecen no pertenecer a la misma, sino competir con otras de calidad inferior. Se encontraron pinturas con mejores propiedades de integridad de película que propiedades ópticas y precios dentro de una escala intermedia o baja, lo cual al analizar el balance calidad-precio hace que sean una buena opción de compra para el consumidor final.

Una pintura de la clase A que lleva la concentración de TiO₂ más alta que todas las pinturas del estudio, no logra con ello ser la mejor en propiedades ópticas; incluso pruebas de la eficiencia del uso de TiO₂, indican que éste no se está utilizando en forma óptima. Su integridad de película pobre y su precio intermedio, la ubican en un balance calidad-precio lejos de las mejores.

En la prueba de resistencia a la mancha (K&N) se encontraron para la clase A resultados dentro de un rango bastante amplio, indicando con ello, que aún en esta clase de calidad alta, existen pinturas con un alto grado de porosidad. Respecto a la prueba de lavabilidad en la clase A se tiene el valor más elevado de todas las pinturas del estudio, que es el de 1,000 ciclos.

Se encontraron valores de pH dentro de esta clase A cercanos a 7 o el mínimo permisible para no afectar la estabilidad de las pinturas en el envase.

En la prueba de finura se encontraron para la clase A valores extremos teniendo pinturas con finura de 5.5H y en el otro extremo de 2.0H.

En este estudio se implementó la prueba de tersura, dada la variedad encontrada en la apariencia y sensación al tacto de las películas de pintura aplicadas. Dentro de esta clase A, se encontraron también pinturas con una mala clasificación de tersura.

Eficiencia del TiO₂

Analizando la eficiencia en el uso del TiO₂ a través del parámetro S_o (m²/gr. TiO₂) y de la concentración de TiO₂ (gr./lt) utilizada en pinturas de esta clase, sobresale el caso de una pintura, la cual utilizando 223.19 gr. TiO₂/lt logra un valor de “ S_o ” de 0.341; el más alto de la clase A.

Comparando estos resultados contra alguna otra pintura de la misma clase con similar contenido de TiO₂, como una con 224.45 gr./lt observamos que con esta se obtiene un valor de “ S_o ” de 0.239. Es decir la eficiencia en el uso del TiO₂ de la primera es 43% mayor que la segunda. Esta última no está aprovechando eficientemente las cualidades del TiO₂, ya sea por efectos de empaquetamiento del mismo o por una dispersión más pobre.

Encontramos otros tres casos dentro de la clase A donde se observa potencial para eficientar el uso del TiO₂, ya sea optimizando la dispersión y/o la cantidad de TiO₂ utilizada en la pintura.

Se elaboró una gráfica para esta clase A con objeto de dirigir la atención de los fabricantes de pinturas hacia el desempeño de las mismas, analizando como están utilizando el TiO₂ en una fase de referencia. El eje vertical se determinó calculando el promedio de contenido de TiO₂ en gr/lit de todas las pinturas de esta clase. El eje horizontal se ubicó en 8 m²/lit, considerándolo como un valor adecuado de rendimiento para el tipo de pinturas.

En la gráfica identificada como ejemplo se indican en cada cuadrante, el costo para el fabricante y beneficio para el cliente según se ubican las pinturas en cada uno de ellos. Como ejemplo práctico tenemos a la pintura ubicada en el cuadrante superior izquierdo, la cual con 223 gr. TiO₂/lit. Tiene un rendimiento de 9.45 m²/lit, logrando con ello ser la que más efectivamente usa el bióxido de titanio que el resto de las pinturas de esta clase.

El extremo opuesto se da en la pintura ubicada en el cuadrante inferior derecho, la cual con 280 gr TiO₂/lit tiene un rendimiento de 7 m²/lit siendo la que menos eficientemente utiliza el TiO₂.

CONCLUSIONES ESPECÍFICAS A UNA DE LAS PINTURA DE EN CLASE A: "Z".

Si se considera que una pintura debe satisfacer simultáneamente las necesidades del mercado, con un balance de calidad y precio, la pintura "Z" fabricada por una empresa de la Cd. de México, satisface ampliamente este requisito. Técnicamente se observa una muy elevada resistencia a la lavabilidad, altos valores de propiedades ópticas y un precio muy razonable al público. Aunque "Z" ocupa la tercera posición en propiedades ópticas en este estudio, al tener la integridad de película más elevada de las pinturas evaluadas, se coloca en un balance de calidad (propiedades ópticas – integridad de película) mucho muy lejos de las que le siguen.

En rendimiento en seco, "Z" tiene un valor promedio (8.0 m²/lt) para su clase, aunque se encuentran pinturas dentro de la misma con rendimientos superiores; 8.26, 8.34, 8.41 y 9.45; correspondiendo los dos últimos valores a pinturas de Monterrey y DF, respectivamente.

En poder cubriente en húmedo relativo, "Z", tiene un valor de 100, encontrándose valores de otras pinturas de la misma clase en esta propiedad de hasta 13 y 16% más altas, correspondiendo a pinturas del DF y la última en particular con un contenido de titanio menor (224 gr. TiO₂/lt) que "Z" (262 gr. TiO₂/lt).

En blancura, "Z" es de las más altas siendo superada únicamente por otra pintura del DF.

Analizando los resultados de poder cubriente al aceite relativo, el cual es indicativo del "Poder Cubriente Real", "Z" se encuentra dentro de las tres pinturas más altas en esta propiedad.

En la prueba de resistencia a la mancha, "Z" es de las mejores calificadas, lo cual es consistente con su excelente lavabilidad.

En brillo a 60° "Z" tienen un valor promedio dentro de las pinturas evaluadas en su clase, considerándose mate. En este estudio, una pintura de Monterrey tiene el valor más alto (11) con un acabado satinado.

Con respecto a la eficiencia en el uso del bióxido de titanio en la pintura "Z", se observa a través de la gráfica de rendimiento (m²/lt) vs contenido de TiO₂ (gr./lt de pintura) que aunque ésta satisface el valor de rendimiento promedio de su clase, el costo en cuanto a uso del TiO₂ es alto en comparación al de otras pinturas.

"Z" no obstante sus magníficas cualidades, puede optimizarse en cuanto a uso efecto del TiO₂, sin afectar sus características relevantes.

CLASE C

Dentro de la clase económica C, encontramos algunas pinturas con valores de blancura superiores a 90.

En la prueba de lavabilidad, las pinturas de esta clase tienen valores bajos, debido al alto contenido de ampliadores usado en las mismas para dar cubrimiento en seco

al formular por arriba de la PVC crítica, con el consecuente sacrificio de integridad de la película.

En la prueba de resistencia a la mancha (K&N) en esta clase, evidentemente se encuentran valores bajos, por la elevada porosidad de las películas aplicadas.

En tersura dentro de esta clase, los valores en general son bajos; sin embargo, hay dos pinturas con tersura de 2 (medio tersa) los cuales son la excepción.

Eficiencia del TiO₂

En esta clase de calidad económica, hay una pintura que necesita aprovechar más eficientemente las cualidades del TiO₂, ya que tiene el valor “So” más bajo de esta clase (0.123 m²/gr. TiO₂) cuando su concentración de TiO₂ aunque es baja (88.94 gr. TiO₂/lt) no es precisamente la menor de todas. Este valor de “So” bajo podría deberse a una dispersión deficiente del TiO₂ y/o al uso de ampliandes de tamaño de partícula grande, propiciando la formación de ventanas al paso de la luz, deteriorando las propiedades ópticas de la pintura.

En la gráfica respectiva de rendimientos m²/lt vs gr. TiO₂/lt para esta clase C, tenemos como ejemplo de uso óptimo del TiO₂ a las pinturas ubicadas en el cuadrante superior izquierdo, las cuales con contenidos de bióxido de titanio de 64 y 42 gr./lt respectivamente, obtienen rendimientos en m²/lt.

CONCLUSIONES ESPECÍFICAS A LA PINTURA “T” EN CLASE C: .

Respecto a calidad: Poder cubriente – integridad de película, la pintura “T” ocupa el primer lugar de esta clase.

En precio, la pintura “T” se sitúa por debajo de las mayoría de las de su clase, lo cual la coloca en una posición muy favorable en un balance calidad-precio, siendo superada solamente por un fabricante del interior del país.

La pintura “T”, tiene un valor de rendimiento en seco, de los más bajos dentro de su clase, por debajo de pinturas del DF y Guadalajara.

Sin embargo, en poder cubriente en húmedo relativo y en poder cubriente al aceite relativo, es la más alta de todas las de su clase, a pesar de que una pintura de Guadalajara tiene el mayor contenido de TiO₂ por litro (“T” es la segunda en cantidad de TiO₂/lt). Esto significa que el poder cubriente está más dado por TiO₂ que por cargas, como sucede con otras pinturas evaluadas es esta clase.

En blancura, “T” se encuentra en el promedio de las de su clase.

En brillo a 60° “T” está dentro del promedio para su clase de acabado mate.

En la prueba de resistencia a la mancha, “T” es la segunda dentro de todas las de su clase, siendo solo superada por una pintura de Guadalajara.

En cuanto a la prueba de resistencia a la lavabilidad (ciclos), la pintura “T” supera considerablemente a todas las de su clase, inclusive a su más cercana en valor en esta propiedad que es una pintura de Guadalajara.

En el estudio se percibe que “T” está por debajo del valor promedio de rendimiento en seco de su clase en el mercado, y su costo de manufactura en cuanto a uso de TiO₂ es elevado. Aunque el análisis anterior se enfoca exclusivamente el uso efectivo del TiO₂ en cuanto a rendimiento en m²/lt se refiere, nos está indicando que la pintura “T” es susceptible de optimizarse en cuanto a cantidad de titanio, pudiendo reducir su costo de manufactura a la vez de ubicarse en una posición más competitiva respecto a rendimiento sin demeritar sus demás propiedades.

METODOS DE PRUEBA

- a) Poder Cubriente, utilización de la teoría de Kubelka y Munk, midiendo el poder de desviación de la luz de una película opaca, aplicada en una superficie de colores contrastantes (blanco y negro)

R bco = reflectancia en superficie blanca

R ngo = reflectancia en superficie negra

RC = relación de contraste

SX1 = coeficiente de desviación esparcimiento de la luz al espesor de la película X1 (0.004” CI Húmedo)

SX2 = coeficiente de desviación de la luz a espesor de cubriente completo X2 (0.008" CI Húmedo).

SX1 y SX2 =se determinan con apoyo en las gráficas de Kubelka y Munk

- b) Completo m²/lt, rendimiento determinado a partir de los coeficientes de desviación de la luz de la película de pintura, aplicada a un espesor y en un área conocidos.

Área X Densidad

SX1

Peso muestra

SX2

- c) Blancura, propiedad óptica, basada en la determinación de la reflectancia de la luz blanca, utilizando un filtro verde, o el valor "Y" del sistema de color "CIE". A mayores valores, mayor blancura.
- d) Sólidos de peso, un gramo de muestra a 110°C por una hora
- e) Viscosidad, utilización de viscosímetro Stormer, reportando unidades Krebs.. Mientras mayor es la viscosidad de la pintura, mayor es su resistencia a deformarse y mayor es el tiempo necesario para que el rotor cumpla las 100 revoluciones
- f) Finura, uso de grindómetro con escala Hegman de 0 a 8. El grindómetro es un instrumento de precisión utilizado para determinar el tamaño de la partícula y la finura del molido de muchos materiales incluyendo pinturas en micras y Hegman.
- g) Brillo, uso de brillómetro Hunter, lecturas a 60°. Es la propiedad óptica de una superficie de reflejar la luz especularmente. Una superficie con acabado brillante puede indicar la buena formación de la película de pintura. Una de las pruebas que se realizan sobre el brillo consiste en comparar visualmente una superficie pintada con una muestra tipo,

observando la reflexión del rayo luminoso y la formación de la imagen en la superficie

- h) Resistencia a la mancha K&N, esta prueba se efectuó aplicando tinta K&N con espátula uniformemente sobre un engrase a 0.008" CI y dejándola permanecer un minuto, removiéndola después con espátula y limpiando el excedente con papel absorbente. Mientras mejor sea la integridad de película, el color grisáceo dejado por la tinta será mucho más claro. Pinturas con alto contenido de cargas, serán muy porosas resultando en un manchado color gris oscuro. Los resultados se pueden cuantificar por medio de un colorímetro, leyendo los engrases de prueba en la coordenada "Y" o usando el filtro verde "G". A mayor valor, menor porosidad de la película o mejor resistencia al manchado, lo contrario se cumple.

- i) Lavabilidad, Aplicaciones de pinturas usando un rasador para película de 0.003" sobre láminas de PVC negras. El tiempo de añejamiento de la aplicación fue de siete días a temperatura ambiente. Uso de máquina de lavabilidad "Gardner" con cepillo de cerdas de Nylon y pasta abrasiva según método ASTM D-2486-79. Resultado reportado en ciclos, significando mayor número de ciclos una mejor resistencia al frote o lavabilidad de la pintura.

- j) pH, determinado con potenciómetro Beckman "Chem-Mate". El pH es una medida de la acidez o alcalinidad de una solución.

- k) Tersura, prueba empírica para evaluar la superficie de pintura seca sobre la cartulina, dándole una escala de valores de 1 a 5, donde 1 (tersa), 2 (medio tersa), 3 (medio áspera), 4 (áspera) y 5 (muy áspera).

CAPITULO IX

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Como hemos podido observar a lo largo de este trabajo, el uso y aplicación del Bióxido de Titanio como pigmento es de gran importancia para la industria en general.

Es el pigmento blanco más interesante por sus propiedades de dispersión, estabilidad química y su no toxicidad. El dióxido de titanio es el pigmento inorgánico más importante en términos de producción mundial.

Es necesario poder controlar la fabricación y terminado de la partícula del Bióxido de Titanio, ya que de ello van a depender el desempeño, aplicación y desarrollo de este pigmento principalmente en la fabricación de las pinturas motivo de este trabajo.

El tratamiento que se le dé a la partícula del pigmento en su acabado nos va a dar una idea, de cuál va a ser su aplicación final es decir si va para recubrimientos, plásticos, papel, alimentos, etc., así como las propiedades finales del mismo como pueden ser, la dispersabilidad, el brillo, el subtono, entre otras.

Durante el desarrollo de este trabajo pudimos observar que al evaluar las pinturas de media y económica calidad, es donde se puede apreciar con una mayor claridad cómo afecta el uso de grandes cantidades de ampliastes en lugar de bióxido de titanio en la formula ya que le proporciona a la pintura un poder cubriente aparente en lugar de real.

También podemos observar que en las pinturas de alta calidad la blancura es mayor debido a que el contenido de cargas que imparten color es pequeño comparándola contra la de calidad económica.

Los resultados de lavabilidad en las pinturas de alta calidad está reflejado por el mayor contenido de resina que la utilizada en las de calidad media y/o económica.

Como hemos comentado, el bióxido de titanio es el pigmento blanco que contribuye en gran medida a proporcionar la propiedad de opacidad o poder cubriente a una pintura. Ya que el TiO_2 tiene un efecto importante tanto en la calidad como en el costo de las pinturas.

El estudio en cuestión podemos apreciar que si se pretende una calidad con mayor lavabilidad, textura y resistencia a la mancha se seleccionaría un mayor contenido de TiO_2/lt . En el mismo estudio se observa que no necesariamente mayor contenido de bióxido de titanio significa óptimas propiedades de la pintura. Todo este trabajo tiene como finalidad despertar la curiosidad de los fabricantes de pintura, para optimizar el uso del bióxido de titanio en sus productos. Es conveniente mencionar así mismo que los procesos de incorporación del bióxido de titanio en el producto, llámese “dispersión” son extremadamente importantes para obtener también sus características óptimas.

Así apoyados en el estudio aquí expuesto se puede concluir lo siguiente:

- El bióxido de titanio es el pigmento de mayor capacidad opacificante.
- Es necesario optimizar el uso del TiO_2 por razón de costo de formulación.
- Todo proceso de optimización requiere de información cuantitativa como base.
- La teoría de Kubelka y Munk cuantifica el poder cubriente de una película pigmentada y auxilia en determinar si se está utilizando el opacificante óptimamente.
- Existen varios caminos para obtener opacidad de una película pigmentada:
 - Aumento de CVP
 - Uso de entonadores finos
 - Otros

La selección dependerá del balance de propiedades requerido por el uso final de la pintura.

APENDICES

APENDICE 1

MODELO DE KUBELKA Y MUNK

Estas reflectancias se relacionan al poder de desviación de la luz por el siguiente modelo básico desarrollado por Kubelka y Munk.

$$R = \frac{(R_g - R_{inf})/R_{inf} - R_{inf} (R_g - 1/R_{inf}) e^{-S_x (1/R_{inf} - R_{inf})}}{(R_g - R_{inf}) - (R_g - 1/R_{inf}) e^{-S_x (1/R_{inf} - R_{inf})}}$$

Donde:

“R” expresa la reflectancia de una película sobre un sustrato de reflectancia conocida “RG”, como una función del coeficiente de desviación de la luz (Sx) y Rinf. “Einf” siendo la reflectancia de una película de tal espesor “X” que cualquier incremento en “X” ya no cambiará la reflectividad.

Esta relación se utiliza para determinar el poder de desviación de la luz de una película pigmentada.

Experimentalmente, se aplica una capa de pintura pigmentada con espesor de película húmeda conocida sobre un sustrato de reflectancia conocida; posteriormente se mide en seco la reflectancia “R” con la ayuda de un espectro colorímetro. Ya que se tienen dos incógnitas en la ecuación S y Rinf, se utilizan “cartas de opacidad” blanco y negro, y se hacen determinaciones de “R” sobre las dos áreas del sustrato.

Existen gráficas y programas de computadora para resolver la ecuación de Kubelka y Munk.

El método práctico para llevar a cabo la determinación del poder cubriente usando este modelo es el siguiente:

1. Tarar carta “Leneta” en la balanza Mettler.
2. Antes de hacer aplicación alguna, asegurarse de una adecuada homogeneización de la pintura. Dejar reposar la pintura el tiempo suficiente

para evitar el tener películas aplicadas no uniformes por presencia de burbujas, ya que esto podría alterar los resultados del poder cubriente.

3. Fijar la Leneta (blanca y negra) sobre la placa del aplicador automático, conectando al sistema de vacío con el fondo de la carta hacia el operador.
4. Colocar el aplicador de película BIRD o DOCTOR BLADE del claro adecuado sobre la leneta. Colocar la barra de sobre peso sobre el aplicador.
5. Depositar la pintura a prueba con una espátula inmediatamente antes y bajo la cara abierta del aplicador de película. Depositar una cantidad suficiente de pintura para cubrir la longitud entera de la carta en la carrera del aplicador.
6. Encender el mecanismo del aplicador automático y hacer el enrase respectivo. Descartar cualquier enrase que presente defectos en la película o aquél del cual se dude sobre la uniformidad del espesor de película.
7. Retirar el enrase de la placa de vacío y colocarla en la balanza Mettler. Pesar y registrar con aproximación a 0.01 gr., 20 seg. Después de haber hecho el enrasado. Hacer al menos dos enrases teniendo cada uno 2 áreas blancas y 2 áreas negras. Los pesos de las películas húmedas deben ser tales que la diferencia máxima entre ellos sea de ± 0.03 gr. Usar el promedio de los pesos en los cálculos posteriores.
8. Permitir el oreo de la aplicación por cinco minutos y posteriormente hornear en posición horizontal sobre una superficie plana al horneo normal para línea blanca,
9. Una vez horneado el enrase, se deja enfriar y posteriormente se determinan las reflectancias de la película de pintura aplicada con la ayuda de un colorímetro utilizando el filtro verde o respuestas Y del sistema CIE. Hacer una lectura en cada una de las secciones blancas y negras de las lenetas aplicadas.
10. Cuando se usa el software (PC) los pasos siguientes se obtienen en forma automática, sin embargo para una solución manual se utiliza la gráfica o cartas de Kubelka y Munk. Para esto es necesario calcular la #Relación de

Contraste" (RC) dividiendo el promedio de las reflectancias sobre las áreas negras por el promedio sobre las blancas.

11. Determinar el poder de desviación de la luz (Sx) a través de la carta de opacidad de Kubelka y Munk, utilizando los valores de la Relación de contraste (RC) y el de la reflectancia sobre el negro (Ro).
12. Calcular el coeficiente de desviación de la luz en unidades de metros cuadrados por gramo de titanio como sigue:

$$S = \frac{(Sx) (A) (d)}{(Wf) (C)}$$

Siendo:

Sx: Valor obtenido de la carta de opacidad de Kubelka y Munk

A: Área de la película de la pintura en m²

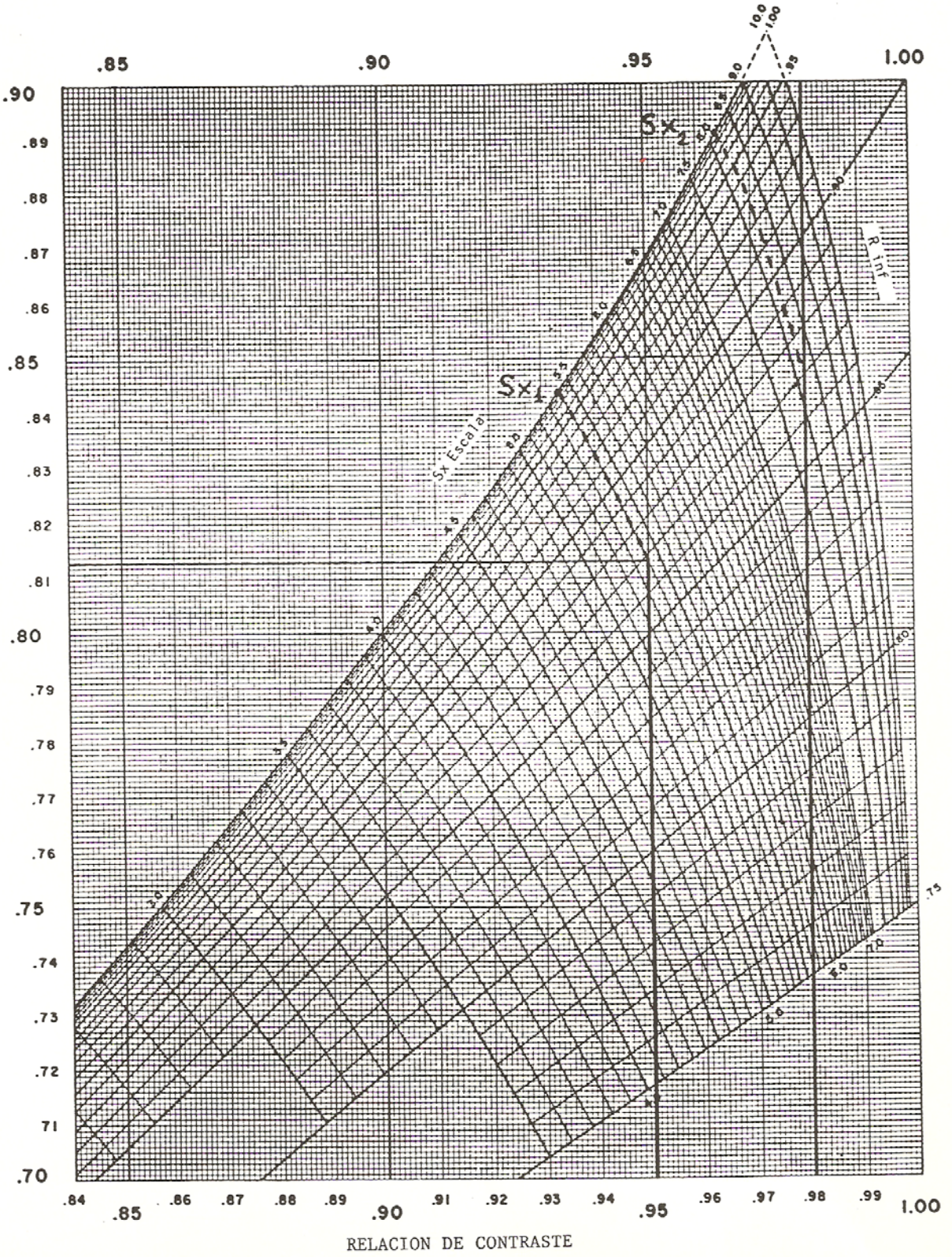
d: Densidad de la película en gr./lt

Wf: Peso de la película de pintura húmeda en gramos

c: Concentración de bióxido de titanio en la pintura en gr./lt

Se deberá definir para esta prueba específicamente adaptada a este tipo de pintura su precisión, desviación estándar y precisión a un determinado nivel de confianza.

GRAFICA DE KUBELKA Y MUNK
 (Reflectancia Sustrato 0.80)



APENDICE 2

METODO PARA DETERMINAR PODER TINTOREO

El método sugerido para determinar esta propiedad es:

1. Asegúrese que la muestra a probar sea homogénea, evitando agitación excesiva y con esto, formación de espuma que distorsione resultados.
2. Preparar enrasas a cubiertas completo utilizando cartulinas laqueadas (5 ½ x 11 ¼). El cubrimiento se asegura en la mayoría de las pinturas por el uso de un aplicador de película de 0.008” de claro.
3. permitir el oreo de la aplicación por cinco minutos y posteriormente hornear en posición horizontal sobre una superficie plana.
4. Una vez horneado el enrase, éste se deja enfriar, y posteriormente se miden reflectancias en colorímetro o reflectómetro utilizando el filtro verde, o la coordenada Y del sistema CIE. Registrar el valor como R.
5. Utilizando la tabla, encontrar el valor K/S de cada muestra, pintura estándar y prueba. Los valores que estén fuera de la tabla se pueden calcular por medio de la fórmula siguiente:

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

Donde:

K = Coeficiente de absorción de la luz

S = Coeficiente de desviación de la luz

6. Expresar el poder tintóreo en base relativa. Se le asigna un valor de 100 al estándar o control. El valor relativo de las muestras se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Poder Tintóreo Relativo} = \frac{(\text{K/S}) \text{ estándar}}{(\text{K/S}) \text{ muestra}} \times 100$$

Ejemplo:

PODER
TINTOREO
RELATIVO (PTR)

PINTURA	R	K/S	PODER TINTOREO RELATIVO (PTR)
CONTROL	0.520	0.22154	100
PINTURA 1	0.530	0.20840	106 *
PINTURA 2	0.510	0.23539	94 **

$$\begin{array}{r}
 \text{(K/S)} \\
 \text{*PTR} \quad \frac{\text{Std}}{\text{(K/S) \#}} \times \frac{0.22154}{100} \times \frac{100}{0.20840} = 106 \\
 \text{(Pintura 1)} \quad \frac{1}{1} \times \frac{0.22154}{100} \times \frac{100}{0.20840}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{r}
 \text{(K/S)} \\
 \text{*PTR} \quad \frac{\text{Std}}{\text{(K/S) \#}} \times \frac{0.22154}{100} \times \frac{100}{0.23539} = 94 \\
 \text{(Pintura 2)} \quad \frac{1}{1} \times \frac{0.22154}{100} \times \frac{100}{0.23539}
 \end{array}$$

Estos resultados se interpretan como que la pintura 1 tiene un mayor poder tintóreo proporcionado por el pigmento blanco (el tinte es más claro que el control). La pintura 2 tiene un poder tintóreo mucho menor. El valor mínimo que la experiencia nos ha mostrado como aceptable es 96, aunque el ojo humano es capaz de percibir diferencias del 3% con poder tintóreo, es decir 97 ó 103 relativo al control.

APENDICE 3

**CLASE A VINILICAS
PROPIEDADES OPTICAS**

PINTURA	RENDIMIENTO EN SECO m2/lt	BLANCURA	S O/D	CUB REL EN HUM	CUB REL AL ACEITE	S O m2/g m TiO2
D.F.	7.24	85.30	0.302	93.49	98.33	0.123
D.F.	7.39	86.00	0.864	99.80	100.00	0.314
Monterrey	6.99	88.00	0.538	82.62	70.85	0.320
D.F.	7.29	87.45	0.328	87.39	70.26	0.298
Guadalajar a	7.30	88.70	0.501	85.70	89.23	0.239
D.F.	8.01	97.39	0.347	113.00	69.62	0.325
D.F.	7.31	90.78	0.267	91.60	79.59	0.331
D.F.	7.47	89.78	0.439	84.00	91.10	0.288
D.F.	7.20	84.41	0.323	79.25	70.43	0.327
Monterrey	8.34	83.60	0.349	98.34	99.57	0.283
D.F.	7.18	90.34	0.287	93.27	69.53	0.298
Monterrey	7.26	86.30	0.375	85.52	70.49	0.316
Monterrey	8.41	87.2	0.839	87.19	84.38	0.341
D.F.	9.45	89.65	0.494	116.00	88.60	0.286
Guadalajar a	8.26	92.47	0.354	89.28	86.51	0.294
"Z"	8.00	96.26	0.227	100.00	99.25	0.319

CLASE A VINILICAS
PROPIEDADES DE INTEGRIDAD DE PELICULA Y GENERALES

PINTURA	LAVABILIDAD CICLOS	RESIST. A LA MANCHA	g TiO ₂ / lt	% SOLIDOS EN PESO	FINUR A HEGM AN
---------	-----------------------	------------------------	-------------------------	-------------------------	--------------------------

D.F.	240	50.23	215.24	48	4.1
D.F.	400	49.45	320.00	39	3.1
Monterrey	398	43.86	280.00	52	3.6
D.F.	289	27.48	234.00	47	3.9
Guadalajara	176	37.09	224.45	38	4.7
D.F.	190	32.49	270.00	42	5.1
D.F.	298	25.36	185.40	46	2.9
D.F.	326	25.00	247.00	59	5.5
D.F.	359	36.59	179.28	42	4.7
Monterrey	600	42.39	165.00	49	5.3
D.F.	387	24.67	187.90	52	4.8
Monterrey	329	46.23	180.20	58	3.9
Monterrey	298	36.24	223.19	52	2.0
D.F.	318	56.32	224.00	49	3.7
Guadalajara	328	45.36	135.00	51	4.9
"Z"	1000	60.31	262.00	50	5.2

**CLASE A VINILICAS
PROPIEDADES GENERALES**

PINTURA	VISCOSIDAD STORMER	PH	BRILLO 60°	TERSURA	PRECIO RELATI VO
---------	-----------------------	----	------------	---------	------------------------

D.F.	86	6.8	2.8	2	83
D.F.	100	7.3	2.7	2	89
Monterrey	98	7.1	4.1	3	84
D.F.	87	6.8	3.6	4	85
Guadalajara	95	6.9	2.1	2	91
D.F.	125	7.3	5.1	3	92
D.F.	95	7.2	6.8	1	82
D.F.	101	7.4	3.2	2	84
D.F.	90	6.6	1.9	4	86
Monterrey	112	7.5	2.3	3	100
D.F.	126	6.4	7.5	3	97
Monterrey	102	7.2	6.7	2	90
Monterrey	112	6.5	11.0	2	84
D.F.	126	7.0	3.8	3	78
Guadalajara	102	6.9	3.4	4	83
"Z"	98	7.1	4.0	2	94

TERSURA: 1=TERSA, 2=MEDIO TERSA, 3=MEDIO ASPERA,
4= ASPERA, 5= MUY ASPERA

PRECIO RELATIVO: 100 CORRESPONDE A LA PINTURA DE PRECIO MAS
ALTO

**CLASE B VINILICAS
PROPIEDADES OPTICAS**

PINTURA	RENDIMIENTO O EN SECO m ² /lt	BLANCURA	S O/D	CUB REL EN HUM	CUB REL AL ACEITE	S O m ² /gm TiO ₂
Monterrey	9.14	90.01	0.59	93.99	94.09	0.244
Guadalaja ra	6.08	86.33	0.82	98.97	88.44	0.230
D.F.	12.46	93.73	0.35	88.62	100.00	0.400
D.F.	5.90	90.00	0.68	85.96	82.03	0.237
Monterrey	6.00	86.63	0.81	78.97	80.27	0.228
D.F.	9.48	91.59	0.47	100.00	90.17	0.284
D.F.	8.90	86.17	0.56	86.67	87.03	0.347
D.F.	9.14	88.46	0.55	78.04	89.20	0.274
D.F.	9.75	86.69	0.41	82.22	67.71	0.197
D.F.	7.59	87.00	0.45	71.69	64.02	0.252
D.F.	4.84	86.50	0.75	71.68	61.10	0.291
Guadalaja ra	8.01	85.48	0.44	48.52	52.08	0.288
D.F.	7.23	90.45	0.30	48.02	41.65	0.238
D.F.	5.92	87.18	0.40	49.64	41.72	0.335

CLASE B VINILICAS
PROPIEDADES DE INTEGRIDAD DE PELICULA Y GENERALES

PINTURA	LAVABILIDAD CICLOS	RESIST. A LA MANCHA	g TiO ₂ / lt	% SOLIDOS EN PESO	FINURA HEGMA N
---------	-----------------------	------------------------	-------------------------	----------------------	----------------------

Monterrey	140	46.38	119.62	59	3.7
Guadalajara	80	58.40	173.03	41	3.5
D.F.	45	48.90	111.49	45	5.2
D.F.	150	40.36	150.77	43	3.0
Monterrey	133	51.88	169.98	59	3.9
D.F.	65	26.00	148.99	46	3.0
D.F.	41	42.30	113.09	46	3.2
D.F.	60	32.45	160.48	52	0.0
D.F.	25	30.60	163.74	47	3.5
D.F.	30	21.96	110.77	34	3.5
D.F.	54	44.50	100.43	50	3.5
Guadalajara	20	31.30	94.33	56	3.0
D.F.	25	16.51	82.89	48	1.0
D.F.	25	28.80	57.94	43	2.0

**CLASE B VINILICAS
PROPIEDADES GENERALES**

PINTURA	VISCOSIDAD STORMER	PH	BRILLO 60°	TERSURA	PRECIO RELATIVO
---------	-----------------------	----	------------	---------	--------------------

Monterrey	95	8.0	2.3	3	46
Guadalajara	98	6.8	2.3	4	19
D.F.	101	8.2	2.7	1	54
D.F.	105	7.3	2.1	4	30
Monterrey	92	8.1	2.3	3	31
D.F.	94	8.7	2.3	4	36
D.F.	92	7.0	2.3	2	40
D.F.	119	9.0	2.1	5	69
D.F.	91	8.1	2.3	4	33
D.F.	106	8.0	2.0	4	19
D.F.	105	8.0	2.1	3	37
Guadalajara	91	7.6	2.2	4	29
D.F.	108	8.2	2.3	5	32
D.F.	104	8.9	2.1	5	28

TERSURA: 1=TERSA, 2=MEDIO TERSA, 3=MEDIO ASPERA,
4= ASPERA, 5= MUY ASPERA

PRECIO RELATIVO: 100 CORRESPONDE A LA PINTURA DE PRECIO MAS
ALTO

**CLASE C VINILICAS
PROPIEDADES OPTICAS**

PINTUR A	RENDIMIEN TO EN SECO m2/lt	BLANCURA	S O/D	CUB REL EN HUM	CUB REL AL ACEIT E	S O m2/gm TiO2
-------------	---	----------	-------	-----------------------	--------------------------------	--------------------------

Guadala jara	5.72	84.05	0.839	93.52	98.33	0.280
"T"	5.00	87.00	0.864	100.00	100.00	0.298
D.F.	9.92	88.00	0.323	82.62	70.96	0.283
D.F.	7.50	87.45	0.347	55.54	60.60	0.377
D.F.	7.30	88.70	0.501	85.70	89.23	0.288
D.F.	9.70	91.00	0.227	67.83	58.24	0.331
D.F.	7.31	90.78	0.267	59.15	51.66	0.379
D.F.	5.94	89.78	0.354	51.14	44.27	0.360
D.F.	4.88	84.30	0.494	43.62	39.19	0.403
Guadala jara	8.79	83.60	0.349	39.67	31.96	0.320
D.F.	7.18	90.34	0.302	58.27	52.85	0.314
D.F.	5.28	86.30	0.375	36.33	28.72	0.123

CLASE C VINILICAS
PROPIEDADES DE INTEGRIDAD DE PELICULA Y GENERALES

PINTURA	LAVABILIDAD D CICLOS	RESIST. A LA MANCHA	g TiO ₂ / lt	% SOLIDOS EN PESO	FINURA HEGMAN
---------	----------------------------	------------------------	-------------------------	-------------------------	------------------

Guadalajara	63	54.41	126.41	42	2.6
"T"	100	40.00	117.63	42	3.0
D.F.	13	22.50	96.85	48	3.5
D.F.	20	38.05	57.21	44	4.3
D.F.	20	25.36	110.35	38	1.0
D.F.	18	32.49	63.61	42	3.0
D.F.	15	25.00	48.35	37	2.5
D.F.	12	31.80	52.05	60	3.0
D.F.	13	24.81	33.42	33	2.0
Guadalajara	10	16.00	41.84	55	3.0
D.F.	5	12.81	63.72	44	2.0
D.F.	10	14.50	88.94	42	3.0

**CLASE C VINILICAS
PROPIEDADES GENERALES**

PINTURA	VISCOSIDAD STORMER	PH	BRILLO 60°	TERSURA	PRECIO RELATIVO
---------	-----------------------	----	---------------	---------	--------------------

Guadalajara	95	6.1	2.2	4	17
"T"	101	7.5	2.0	4	20
D.F.	90	7.5	2.6	4	27
D.F.	100	9.9	2.4	2	26
D.F.	95	9.1	2.1	5	34
D.F.	125	7.8	2.6	2	38
D.F.	86	8.9	2.4	5	25
D.F.	99	8.5	2.5	3	18
D.F.	140	9.4	1.9	4	13
Guadalajara	112	7.5	2.3	3	22
D.F.	126	9.1	2.3	3	24
D.F.	102	8.8	2.1	3	22

TERSURA: 1=TERSA, 2=MEDIO TERSA, 3=MEDIO ASPERA,
4= ASPERA, 5= MUY ASPERA

PRECIO RELATIVO: 100 CORRESPONDE A LA PINTURA DE PRECIO MAS
ALTO

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. Ross, W.D., "Kubelka-Munk Formulas Adapted for Better Computation," Jnl. Coat. Tech. 39 (1967) 515.
2. Mitton, P.B. and Jacobsen, A. E. "New Graph for Computing Scattering Coefficient and Hiding Power," Off. Dig. 35 (1963) 871.
3. Judd, D.B., Color in Business Science and Industry, John Wiley & Sons, Inc.
4. Mitton, P.B., "Easy, Quantitative Hiding Power Measurements, " jnl. Coat. Tech. 42 (1970) 159.
5. Clark, H. B. and Ramsay, H. L., "Predicting Optical Properties of Coated Papers, "TAPPI 48 (1965) 609.
6. Ramsay, H.L. "Simplified Calculation for Predicting Optical Properties of Coated Board," TAPPI 49 (1966) 116A.
7. ASTM D 2805-85, "Standard Test Method for Hiding Power of Paints by Reflectometry."
8. Fitzwater, S., and Hook, J.W., "Dependent Scattering Theory: A new approach to Predicting Scattering in Paints, " Jnl. Coat. Tech. 57 (1985) 39.
9. Von Fischer, W. (Ed) Paint and Varnish Technology, Reinhold, New York, 1948
10. Federation series on Coating Technology, 21 units, Federation of Societies for Paint Technology. Philadelphia, Pa., 1964-1970.
11. Crowl., V. T. The Theory and Practice of Dispersion. J. Oil. Coil. Chem. Assoc. 55, (5) 388-420 (1972)