



Universidad de San Carlos de Guatemala
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química

**EJEMPLO DE UN PROCEDIMIENTO DEL ANÁLISIS
REOLÓGICO DE UNA PINTURA CON SOLVENTE MINERAL Y
RESINA ALQUÍDICA**

Ana Lucía Flores Salas
Asesorada por Ing. Ernesto Franco Escobedo

Guatemala, Agosto del 2005

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**EJEMPLO DE UN PROCEDIMIENTO DEL ANÁLISIS
REOLÓGICO DE UNA PINTURA CON SOLVENTE MINERAL Y
RESINA ALQUÍDICA**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA
POR

ANA LUCÍA FLORES SALAS

ASESORADA POR ING. ERNESTO FRANCO ESCOBEDO

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

GUATEMALA, AGOSTO DEL 2005

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA



NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA

DECANO	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
VOCAL I	
VOCAL II	Lic. Amahán Sánchez Álvarez
VOCAL III	Ing. Julio David Galicia Celada
VOCAL IV	Br. Kenneth Issur Estrada Ruiz
VOCAL V	Br. Elisa Yazminda Vides Leiva
SECRETARIO	Ing. Marcia Ivonne Véliz Vargas

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO

DECANO	Ing. Sydney Alexander Samuels Milson
EXAMINADOR	Ing. Víctor Herbert De León Morales
EXAMINADOR	Ing. Edwin Manuel Ortiz Castillo
EXAMINADOR	Ing. Edgar Adolfo Reynoso Enríquez
SECRETARIO	Ing. Pedro Antonio Aguilar Polanco

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

Cumpliendo con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de graduación titulado:

EJEMPLO DE UN PROCEDIMIENTO DEL ANÁLISIS REOLÓGICO DE UNA PINTURA CON SOLVENTE MINERAL Y RESINA ALQUÍDICA,

tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Química con fecha 26 mayo de 2005.

Ana Lucía Flores Salas

ACTO QUE DEDICO A

Dios,
mis padres,
Pablo Calderón

quienes con su amor y apoyo incondicional, me guían en el camino de la vida,
brindándome felicidad y cariño.

AGRADECIMIENTOS

A

- Dios Por mi vida, por proveerme espiritual y materialmente, y guiarme todos los días de mi vida, porque todo conocimiento y sabiduría él me lo provee.
- Mis padres Que mi triunfo sea la recompensa de todos sus esfuerzos.
- Mi madre Por su amor incondicional, por sus esfuerzos y regaños, sonrisas y tristezas, y por ser mi apoyo y mi mejor amiga.
- Pablo Quien ha complementado mi vida, y me ha enseñado lo que es el amor incondicional.
- Mis hermanos Lico, Luis y Carlitos. Por la paciencia, enseñanzas y alegrías.
- Mis amigos Por todos el apoyo y momentos inolvidables que han hecho de mi una mejor persona.
- Mi asesor Ing. Ernesto Franco por el apoyo y conocimientos compartidos para la elaboración de este trabajo de graduación.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	III
LISTA DE SÍMBOLOS	V
GLOSARIO	VII
RESUMEN	IX
OBJETIVOS	XI
INTRODUCCIÓN	XIII

1. MARCO TEÓRICO

1.1	Reología, viscosidad y curvas de viscosidad	1
1.1.1	Pintura	1
1.1.2	Reología	2
1.1.3	Viscosidad	4
1.1.3.1	Fluidos newtonianos	7
1.1.3.2	Fluidos no newtonianos	7
1.1.3.2.1	Comportamiento no dependiente del tiempo	8
1.1.3.2.2	Comportamiento dependiente del tiempo, tixotropía	10
1.1.4	Viscosímetros	14
1.1.4.1	Viscosímetro de Brookfield	14
1.1.4.2	Viscosímetro Stormer	15
1.1.5	Reología de pinturas	16
1.1.5.1	Aditivos reológicos	16
1.2	Comparación de la eficacia de espesantes asociativos y no asociativos.	20

1.2.1	Éteres de celulosa	23
1.2.2	Espesantes de poliuretano	25
2.	RESULTADOS	27
3.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	37
	CONCLUSIONES	43
	RECOMENDACIONES	45
	BIBLIOGRAFÍA	47
	APÉNDICES	49

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Figuras

1.	Distintos tipos de deformaciones obtenidas con fuerzas de cizalladura	1
2.	Flujo entre dos placas paralelas desplazándose una respecto a la otra	2
3.	Reogramas para distintos tipos de líquidos no newtonianos	8
4.	Reogramas para fluidos no newtonianos dependientes del tiempo	10
5.	Dispersiones y soluciones de macromoléculas en estado de reposo y de flujo que presentan viscosidad estructural	11
6.	Evolución de τ con el tiempo cuando se va cambiando el gradiente de velocidad de forma discreta	13
7.	Viscosímetro de Brookfield	15
8.	Viscosímetro de Stormer	15
9.	Floculación por limitación de volumen	18
10.	Acción de los espesantes asociativos	19
11.	Diferencias características en el comportamiento reológico de derivados de la celulosa y espesantes PUR	21
12.	Celulosa con unidades anhidroglucosa repetidas	23
13.	Éter de celulosa	23
14.	Efecto del contenido de sólidos (CS) en la viscosidad	26
15.	Efecto del propilenglicol (PG) en la viscosidad	27

16. Efecto del isobutirato de trimetripentanodiol (TPIB) en la viscosidad	28
17. Efecto del butil diglicol (BG) en la viscosidad	29
18. Efecto de un surfactante no-iónico (SIN) en la viscosidad	30
19. Efecto de un surfactante aniónico en la viscosidad	31
20. Efecto de la temperatura (°C) en la viscosidad	32

Tablas

I. Tipos de aditivos reológicos	16
II. Comparación de la eficacia de los espesantes	22
III. Efecto del contenido de sólidos (CS) en la viscosidad	26
IV. Efecto del propilenglicol (PG) en la viscosidad	27
V. Efecto del isobutirato de trimetripentanodiol (TPIB) en la viscosidad	28
VI. Efecto del butil diglicol (BG) en la viscosidad	29
VII. Efecto de un surfactante no-iónico (SIN) en la viscosidad	30
VIII. Efecto de un surfactante aniónico en la viscosidad	31
IX. Efecto de la temperatura (°C) en la viscosidad	32
X. Propiedades para una pintura a base de una dispersión Estireno-acrítica	33
XI. Propiedades para una pintura a base de una dispersión Etileno-vinilacetato	34

LISTA DE SÍMBOLOS

τ	Esfuerzo cortante
γ	Velocidad de corte
η	Viscosidad
t	Tiempo
h	Espesos
v	Velocidad

GLOSARIO

Brochabilidad	Es la mayor o menor facilidad de aplicación a brocha que tiene una pintura.
Extensibilidad	Es la tendencia a que las crestas de los surcos que deja una brocha o los picos que deja un rodillo, o, las gotas de la pistola se extiendan y suavicen hasta desaparecer.
Hidrófobo	Propiedad de ser soluble en solventes no acuosos
Hidrofílico	Propiedad de ser soluble en agua
Leneta	Cartulina utilizada para pruebas de pinturas, siendo de un lado de color blanco y del lado inverso de color negro.
Poder cubriente / opacidad	Es la capacidad que tienen las pinturas de ocultar el color de las superficies donde se aplican.
Pseudoplástico	El flujo pseudoplástico es aquel cuyo comportamiento en la viscosidad disminuye a medida que aumenta el esfuerzo cortante sobre él.
Pur	Espesante de poliuretano
Salpicado	Cantidad de gotas de fluido que no son adheridas al área donde se aplica la pintura.

RESUMEN

El presente trabajo de graduación se enfoca en el efecto causado por la adición de aditivos reológicos a las pinturas con solvente mineral y resina alquídica, para establecer una guía que sirva como ejemplo de procedimiento para el estudio de los aditivos reológicos en las pinturas. Los aditivos reológicos mejoran las propiedades, tanto de aplicación como de estabilidad.

El objetivo principal es obtener una guía para realizar pruebas de aditivos reológicos puesto que en la actualidad no hay bibliografía acerca de este tema.

Para la realización experimental, se prepararon pinturas con solvente mineral y resina alquídica conteniendo diferentes porcentajes éter de celulosa y poliuretano.

- Éter de celulosa al 0.4%;
- PUR al 0.85%;
- Combinación de éter de celulosa y PUR al 0.3 y 0.2%, respectivamente.

Utilizando un tamaño muestral de 3 corridas de prueba por pintura; a las pinturas preparadas se le realizaron pruebas, adicionando los siguientes componentes:

- Propilenglicol;
- Isoburato de timetilpentonodiol;
- Butil diglicol;
- Surfactantes.

En base a la adición de los distintos componentes reológicos mencionados, se evaluaron las propiedades de estabilidad de la pintura, concluyendo que con la

combinación de éteres de celulosa y espesantes de poliuretano se pueden fabricar pinturas con un perfil equilibrado, ya que, las ventajas de ambos se aprovechan de modo completo estabilizando los cambios de viscosidad.

Así, también, se realizaron las siguientes pruebas para evaluar las propiedades de aplicación de la pintura:

- evaluación de la tendencia al salpicado;
- evaluación de formaciones de suero y sedimento después de haber colocado las muestras a 40 °C por 1 semana en estufa;
- evaluación de cubriente y brochabilidad;
- evaluación de alisado.

Las pruebas mencionadas se realizaron sin contar con un estándar, sino que se compararon los resultados con cada una de las 3 composiciones de pinturas, concluyendo que las pinturas que, solamente, contienen PUR obtienen aspectos positivos respecto a las propiedades de aplicación, pues, la tendencia al salpicado se reduce y la brochabilidad se mejora; y las pinturas que contienen, exclusivamente, éter de celulosa le dan estabilidad, ya que, se observó que después de haber colocado las muestras 1 semana en la estufa, la formación de sueros y sedimentos fueron nulos. Por tanto, una combinación de éstos presenta ventajas de aplicación.

OBJETIVOS

General

- Obtener una guía basada en un ejemplo para la comparación experimental de la influencia de los aditivos reológicos, poliuretano y éter de celulosa, en pinturas con solvente mineral y resina alquídica a diferentes concentraciones

Específicos

- Comparar la acción de cada uno de los distintos aditivos reológicos a utilizar, en las propiedades de la pintura, mediante mediciones experimentales de las diferentes propiedades a evaluar.
- Comparar la acción de las combinaciones de los aditivos reológicos a utilizar, en las propiedades de la pintura.
- Comparar el efecto de la temperatura y tensoactivos añadidos a los aditivos reológicos a utilizar.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, uno de los principales problemas con las industrias guatemaltecas dedicadas a la elaboración de pinturas, es que no se cuentan con material bibliográfico para realizar pruebas de aplicación de los aditivos reológicos a las pinturas.

Por tales razones, se ha realizado este trabajo de graduación con el objetivo de obtener un ejemplo del análisis reológico, utilizando una pintura base con resinas alquídicas y solvente mineral, para lo cual se usaron, específicamente, como aditivos: éter de celulosa y PUR.

Para ello, se han resumido conceptos básicos acerca de la pintura, reología, viscosidad y ampliando el tema acerca de los aditivos reológicos. Las pruebas experimentales se realizaron evaluando el comportamiento de la viscosidad conteniendo éter de celulosa, PUR o una combinación de los mismos, sometiendo dichas pinturas a pruebas, variando el contenido de sólidos, agregando cosolventes hidrófobos o miscibles en agua, surfactantes y variando la temperatura. Así, también, se evaluaron los efectos que se obtienen de dichas pruebas en la formación de sueros y sedimentos, tendencia al salpicado, alisado y brochabilidad.

De las pruebas experimentales realizadas, se concluye que los aditivos PUR actúan de manera asociativa, dando aspectos positivos respecto a las propiedades de aplicación de las pinturas; los éteres de celulosa dan aspectos positivos respecto a la estabilidad y, con ello, indudablemente, la combinación de éteres y PUR actúan sinérgicamente en las propiedades de pintura, obteniendo, así, una pintura de perfil equilibrado.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. REOLOGÍA, VISCOSIDAD Y CURVAS DE VISCOSIDAD

1.1.1. Pintura

La pintura es una sustancia líquida que extendida sobre una superficie, seca y endurece sobre ella para protegerla y embellecerla. La pintura es una mezcla de tres componentes básicos: ligante, pigmento y disolvente A; a ellos se suman otros productos como cargas y aditivos destinados a modificar o mejorar diversas propiedades de la pintura.

- **EL LIGANTE:** generalmente lo forma un material más o menos transparente con apariencia de una resina y que es el que suele dar el nombre a la pintura, de él dependen la mayoría de las propiedades de la pintura.

Ligante + Disolvente = Barniz

- **LOS PIGMENTOS:** proporcionan color y cubrición, son polvos finos y coloreados. Es importante mencionar que los pigmentos reducen la movilidad y la flexibilidad de las cadenas de polímeros.

Ligante + Disolvente + Pigmentos = Pintura

- **LOS DISOLVENTES:** tienen como fin facilitar la fabricación y aplicación de la pintura, regulando la fluidez y viscosidad. Se evaporan durante el secado y pueden ser:

- ligeros: Son los que evaporan muy rápidamente, nunca se aplican solos;
- medios: Tardan varios segundos en evaporar;
- pesados: Su evaporación es muy lenta.

- **LAS CARGAS:** se usan para dar otras características particulares a la pintura, para la elaboración de pinturas se usan una amplia gama de cargas.

- **LOS ADITIVOS:** confieren o mejoran algunas de las propiedades de la pintura, pueden ser:
 - plastificantes: Dan más elasticidad a la película de pintura;
 - dispersantes: Facilitan la dispersión de los pigmentos durante la fabricación e impiden la formación de posos en el envase;
 - secantes: Aceleran el secado y endurecimiento;
 - estabilizantes: Evitan las gelificaciones o formación de piel en el interior del bote;
 - reológicos: Para evitar descuelgues y conferir tixotropía;
 - de superficie: Para regular propiedades como el brillo y la extensibilidad.

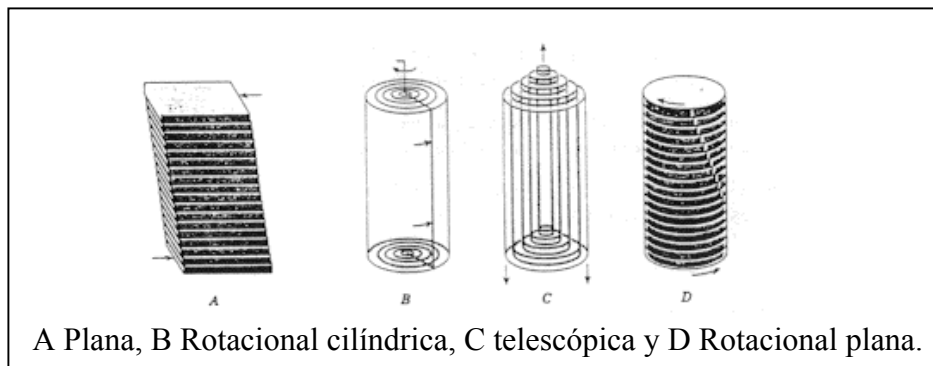
1.1.2. Reología

La reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de la materia, es decir la reacción o comportamiento que tendrá un material ante una fuerza. Los parámetros que caracterizan la reología de una pintura son la viscosidad, la tensión de cizallamiento y la velocidad de cizallamiento. Con el estudio de la reología podemos encontrar la relación funcional entre la fuerza aplicada, la deformación

obtenida y el tiempo, aunque éstas no son las características que busca el presente trabajo de graduación, sino la variación de las propiedades de la pintura en base a la adición de diferentes concentraciones de aditivos reológicos.

Las **deformaciones** provocadas por esfuerzos de cizalladura pueden presentar formas diversas (figura 1)

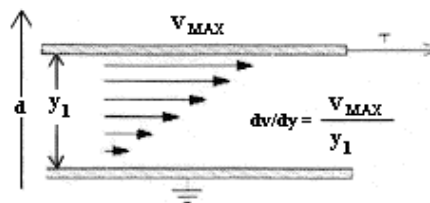
Figura 1. **Distintos tipos de deformaciones obtenidas con fuerzas de cizalladura**



Fuente: Robert Perry, Ref. 3 Pag. 5-4

La deformación plana permite definir de manera sencilla las magnitudes esfuerzo cortante, τ , deformación, γ , y gradiente de velocidad dv/dy (figura 2):

Figura 2. **Flujo entre dos placas paralelas desplazándose una respecto a la otra**



Fuente: Robert Perry, Ref. 3 Pág. 5-4

El cociente entre la fuerza que actúa sobre la placa que se mueve y la superficie de contacto de la placa con el líquido se define como el esfuerzo cortante. El cambio de velocidad de los elementos del fluido en la dirección perpendicular a las placas es el gradiente de velocidad.

Las ecuaciones para lo anteriormente detallado:

- esfuerzo de corte o cizalla o tensión de cizallamiento(τ): Fuerza por unidad de área necesaria para alcanzar una dada deformación:

$$\tau = \frac{F(\text{Fuerza})}{A(\text{Area})} = \frac{\text{dina}}{\text{cm}^2} \quad \text{Ecuación 1}$$

- velocidad de corte o cizalla (γ): Cambio de velocidad a través de una distancia.

$$\gamma = \frac{dv}{dh} = s^{-1} \quad \text{Ecuación 2}$$

en donde V es la velocidad y h el espesor.

- viscosidad: Relación entre el esfuerzo de corte aplicado y la velocidad de corte.

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} = \text{Poise.ó.Pa} \cdot s \quad \text{Ecuación 3}$$

(1 Pa.s = 10 Poise)

1.1.3. Viscosidad

Se define como la resistencia de un fluido frente a un cambio de posición forzado de sus elementos de volumen. Para mantener el flujo del fluido es necesario aportar energía continuamente. Dentro de los fluidos hay dos grandes categorías: los líquidos y los gases. Los líquidos son los que presentan

características reológicas más interesantes. Los gases se diferencian de los líquidos por tener viscosidades mucho más bajas y por aumentar su viscosidad con la temperatura.

Los cuerpos puramente elásticos o puramente viscosos siguen ecuaciones muy sencillas que relacionan las tres variables (esfuerzo, deformación y tiempo)

La representación mecánica de este tipo de cuerpo es un amortiguador (un cilindro lleno con el líquido viscoso y un émbolo que se puede desplazar libremente por ese cilindro ya que cuenta con un orificio por el que puede circular el líquido)

Se ha visto que un cuerpo viscoelástico tiene un comportamiento que se puede explicar como la combinación (serie, paralelo, serie-paralelo) de varios o infinitos elementos puramente viscosos y puramente elásticos.

Los materiales viscoelásticos son aquellos que presentan un comportamiento dual:

- componente elástica (G'): el cual puede ser modelado por un resorte, es un módulo de almacenamiento. La elasticidad de un material se refiere a la habilidad del mismo a almacenar la energía de deformación y recuperar su configuración original luego que la fuerza sea removida;
- componente viscoso (G''): el cual puede ser modelado por el uso de un amortiguador el cual posee un pistón, es un módulo de pérdida.

El módulo de elástico o de almacenamiento es una medida de la dureza del material:

$Tan\delta = \frac{G''}{G'}$ mide la pérdida de la energía a través del flujo y la energía almacenada.

Esto nos lleva a poder concluir que entre mayor sea el valor de G' , más duro es el material y más grande la energía necesaria para deformarlo, teniendo un valor de $Tan\delta$ pequeño. Cuando este valor es grande, los materiales muestran una considerable pérdida de energía por influencia reteniendo la geometría del estado deformado.

Las propiedades viscoelásticas son frecuentemente determinadas como una función de la temperatura a una dada frecuencia o viceversa.

La magnitud de G' a temperaturas altas se conoce como el módulo de equilibrio y es un reflejo del grado de entrecruzamiento del polímero.

Cuando menor es el módulo de elasticidad de la pintura al 25% de deformación, menor es la tendencia del salpicado.

El cambio de comportamiento en la viscosidad de un flujo puede darse de dos maneras:

- Flujo elongacional: en donde el material sufre una aceleración en la dirección del flujo.
- Flujo de corte: en donde los cambios en la velocidad del fluido se producen en una dirección perpendicular al flujo.

Hay distintos tipos de experimentos para obtener información sobre el carácter viscoso y/o elástico de un fluido. Los experimentos realizados a un

gradiente de velocidad constante sólo dan información del aspecto viscoso del fluido.

1.1.3.1. Fluidos newtonianos

Los líquidos compuestos por moléculas "simples" (tales como agua, alcohol, benceno, aceite, glicerina, o soluciones de azúcar) tienen un comportamiento viscoso y el gradiente de velocidad obtenido es directamente proporcional al esfuerzo cortante aplicado (ecuación de Newton).

A menudo el comportamiento reológico de un líquido se representa mediante el gráfico (reograma) que relaciona, los valores de η con dv/dy . Para los líquidos newtonianos el reograma es una simple recta que pasa por el origen y cuya pendiente vale μ .

La ley que representa el comportamiento de un fluido newtoniano es la ley de Hagen-Poiseuille. En esta ley, el fluido fluye laminarmente por una conducción cilíndrica, fue puesta de manifiesto simultáneamente por Hagen y Poiseuille. Desde campos e intereses aparentemente alejados se concluyó en una ley física que, lógicamente, debía tener una aplicación general.

La ley de Poiseuille nos indica que el caudal volumétrico es directamente proporcional a la pérdida de presión por unidad de longitud y al radio a la cuarta potencia, e inversamente proporcional a la viscosidad.

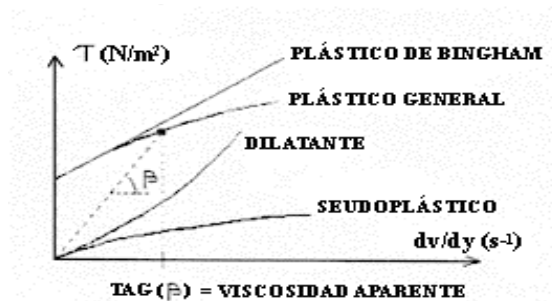
1.1.3.2. Fluidos no newtonianos

Hay una gran mayoría de líquidos cuyo comportamiento reológico no se ajusta al de líquido newtoniano. Estos líquidos suelen ser sistemas dispersos (tales como emulsiones, suspensiones, ó soles de partículas) o soluciones de macromoléculas (tales como plásticos ó fluidos biológicos).

Los sistemas con tenso activos casi siempre están relacionados con líquidos no-newtonianos.

En los líquidos no-newtonianos la relación entre η y dv/dy puede ser muy variada e incluso puede depender de la historia reciente del fluido. Al dejar de ser lineal esta relación, el concepto de viscosidad pierde su carácter de propiedad intrínseca del fluido. En todo caso, se podrá hablar de viscosidad aparente, η' , y dependerá del valor de dv/dy (figura 3)

Figura 3. Reogramas para distintos tipos de líquidos no-newtonianos



Fuente: Robert Perry, Ref. 3 Pág. 5-5

Se distinguen dos grandes clases de fluidos no-newtonianos: los independientes del tiempo y los dependientes del tiempo.

1.1. 3.2.1. Comportamiento no dependiente del tiempo

Las distintas relaciones $\eta = f[(dv/dy)]$ se han reagrupado en ecuaciones representativas para facilitar el estudio sistemático de los líquidos no-newtonianos. Decimos que un fluido es pseudoplástico o dilatante (En la viscosidad pseudoplástica la viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de cizallamiento) cuando sigue la ley de potencia.

El concepto de esfuerzo cortante límite, τ_0 , aparece cuando a gradientes de velocidad muy bajos persiste un esfuerzo cortante no despreciable. Se suele considerar que el esfuerzo cortante límite, es el esfuerzo mínimo necesario para producir fluencia. Probablemente es un concepto inexacto. Lo que sucede en realidad es que nuestra escala de tiempo no nos permite analizar en el laboratorio experimentos que requieren años para poder medir gradientes de velocidad muy bajos. Al aplicar un esfuerzo cortante más pequeño que el esfuerzo cortante límite, se considera que el gradiente de velocidad es nulo ya que no lo detectamos, pero probablemente es un valor muy bajo distinto de cero. De todo ello resulta que el esfuerzo cortante límite es más bien un dato extrapolado que una realidad física. Cuando se obtiene un esfuerzo cortante límite significa, en realidad, que la viscosidad es muy grande para valores muy bajos del gradiente de velocidad.

La mayoría de dispersiones de sólidos muy finos (soles) evolucionan hacia geles con el tiempo. Un gel se caracteriza por tener en reposo una estructura rígida (viscosidad muy alta), lo que significa, traducido a términos reológicos simples, que presentará un esfuerzo cortante límite distinto de cero.

Los parámetros obtenidos con las ecuaciones reológicas están relacionados con:

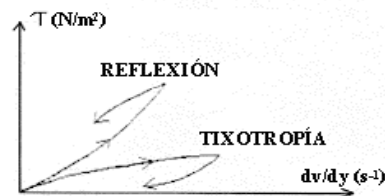
1. La estructura a nivel molecular del fluido.
2. Las propiedades hidrodinámicas del fluido

Esto hace que la reología sea una buena técnica para caracterizar materiales y sea indispensable para abordar problemas de flujo de fluidos.

1.1.3.2.2. Comportamiento dependiente del tiempo. Tixotropía

Hasta ahora se ha considerado que los valores de η eran únicamente dependientes del gradiente de velocidad y que para cada gradiente de velocidad existía un nivel estructural para el material. Sin embargo, cuando se ha producido un cambio reciente en el gradiente de velocidad es muy frecuente observar que el valor de η va cambiando con el tiempo a pesar de que en ese momento no esté cambiando el valor del gradiente de velocidad. En estos casos decimos que el material presenta **tixotropía** (la viscosidad disminuye inicialmente y vuelve a aumentar lentamente tan pronto como se reduce la velocidad de cizallamiento). Este fenómeno se debe a que al cambiar el gradiente de velocidad cambia también la estructura del material, y esta acomodación del material no suele ser instantánea (figura 4)

Figura 4. Reogramas para fluidos no-newtonianos dependientes del tiempo

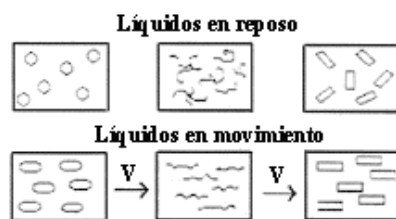


Fuente: Robert Perry, Ref. 3 Pág. 5-5

Solamente en el caso en que se deja que el material alcance valores de τ de equilibrio, τ_e , para cada valor de dv/dt se podrá hablar de reogramas unívocos y calcular los parámetros reológicos anteriormente citados. Por tanto, la tixotropía del material es una medida de la cinética con que el material se acomoda a un nuevo gradiente de velocidad. Es muy frecuente encontrar comportamiento tixotrópico en emulsiones, suspensiones o soluciones macromoleculares.

Los líquidos tixotrópicos tienen viscosidad estructural o disminución de la viscosidad aparente cuando se eleva el gradiente de velocidad. La explicación de tal fenómeno hay que buscarla en la orientación o deformación de las partículas (sólidas o líquidas) o macromoléculas contenidas en el líquido. Cuando el líquido está en estado de reposo la orientación al azar de las partículas o macromoléculas hace que la viscosidad sea alta. Al aumentar el gradiente de velocidad las partículas o macromoléculas se orientan o deforman en la dirección del flujo, pudiéndose deslizar mejor unas respecto a las otras y haciendo que la viscosidad disminuya.

Figura 5. **Dispersiones y soluciones de macromoléculas en estado de reposo y de flujo que presentan viscosidad estructural**



Fuente: Iran Levin, Ref. 2 Pag. 284

De esta explicación se intuye fácilmente que si el gradiente de velocidad es suficientemente elevado llegará un punto en que se alcanzará la orientación completa y la viscosidad ya no disminuirá más a causa de dicho gradiente.

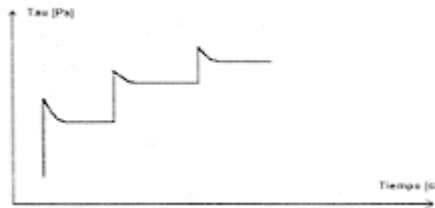
En los líquidos tixotrópicos, por tanto, la curva del reograma construida al ir aumentando los valores de dv/dy presenta mayores valores de η , para un mismo valor de dv/dy , que los obtenidos al ir disminuyendo los valores de dv/dy (figura 4)

Cuando se deja en reposo un líquido con viscosidad estructural o con estructura gelificante que se ha sometido a un gradiente de velocidad, las partículas o macromoléculas tienden a su estado de orientación al azar o estructura de gel. Este proceso puede ser instantáneo, con lo que no presentará tixotropía, o puede durar un cierto tiempo (incluso días), con lo que presentará tixotropía. Por tanto, un líquido tixotrópico con esfuerzo cortante límite tendrá distintos valores de τ_0 en función de si ha estado en reposo o si ha estado agitado.

Una forma de caracterizar la tixotropía es representar cómo varía el valor de τ_0 en función del tiempo que el líquido ha estado en reposo.

Los valores de τ_0 irán aumentando con el tiempo de reposo hasta alcanzar su valor máximo correspondiente a la estructura de gel con máxima rigidez. El tiempo de reposo necesario para alcanzar este valor máximo es una medida de la tixotropía.

Figura 6. Evolución de τ con el tiempo cuando se va cambiando el gradiente de velocidad de forma discreta



Fuente: Robert Perry, Ref. 3 Pág. 5-5

Otra forma distinta de caracterizar la tixotropía es medir la velocidad de cambio de τ_0 al pasar de un valor de dv/dy bajo a otro más alto. Cuando se hacen experimentos con cambios de dv/dy discretos en sentido creciente se obtienen gráficos como el de la figura 6.

Las primeras tentativas para medir las propiedades de flujo de los fluidos tuvieron relación fundamentalmente con los principios de la viscosimetría capilar. Probablemente, el primer experimento científico en el cual se usó un tubo o un capilar para medir el flujo fue realizado por Hagen en 1839, y poco tiempo después lo siguió el trabajo de Poiseuille. Poiseuille estudió las propiedades del flujo capilar con el fin de comprender mejor la circulación de la sangre a través de los vasos capilares en el cuerpo humano. Descubrió la relación (conocida como ley de Hagen-Poiseuille) entre la velocidad de flujo y la pérdida de presión para el flujo capilar, experimentando afortunadamente con agua, en vez de con sangre - un fluido no newtoniano-. Este descubrimiento fue el fundamento de la viscosimetría capilar. Seguidamente, Poiseuille, Wiederman y después Hagenbach dedujeron una fórmula teórica

para el descubrimiento del primero basada en la definición de Newton sobre viscosidad.

Con los descubrimientos en hidrodinámica y los avances en la tecnología de fluidos no newtonianos, la viscosimetría capilar llegó a ser un método fidedigno para medir propiedades de flujo de fluidos.

Hasta 1890, cuando Couette inventó un nuevo método basado en un sistema de dos cilindros concéntricos, el flujo capilar era la única técnica ampliamente utilizada en viscosimetría. En la actualidad, esta técnica es todavía la más popular para obtener medidas de flujo.

1.1.4. Viscosímetros

1.1.4.1. Viscosímetro de Brookfield

El viscosímetro de Brookfield es usado para mediciones de viscosidad para pinturas. La medición obtenida está en unidades Krebs, con las cuales depende del peso y rpm utilizados se obtiene la viscosidad. Este viscosímetro nos permite una medición rápida para determinar la consistencia (viscosidad) de la pintura, éste tiene un rango de medición de 27 a 5274 cP, es un viscosímetro de fácil uso, con un rango de error de ± 1 . Una figura similar al viscosímetro utilizado es la que se muestra a continuación:

Figura 7. **Viscosímetro de Brookfield**

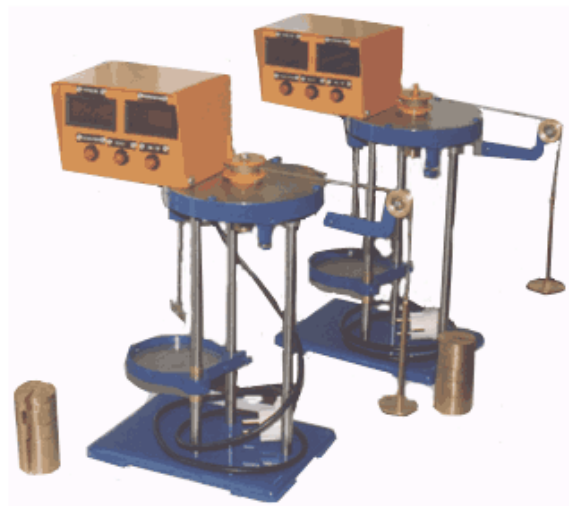


Fuente: Brookfield laboratories Inc, Ref. 4.

1.1.4.2. **Viscosímetro Stormer**

Este viscosímetro es utilizado en la industria para medición de pinturas y fluidos viscosos. Este viscosímetro es utilizado para mediciones de viscosidad mayores a 100 cP, y el rango de error en sus mediciones es de ± 1 . Al igual que el viscosímetro anterior, la lectura obtenida es la misma.

Figura 8. **Viscosímetro de Stormer**



Fuente: Sozer company, Ref. 5, Pag. /labaratuar_eng

1.1.5. Reología de pinturas

Debido a la evolución desde las pinturas conteniendo disolventes hacia las pinturas pobres en disolventes o exentas de ellos, se ha desarrollado en los últimos años un crecimiento continuo de la demanda de aditivos para regular las propiedades de aplicación técnica de los nuevos sistemas de recubrimientos.

1.1.5.1. Aditivos reológicos

Los aditivos reológicos se emplean para la corrección del comportamiento de flujo de sistemas de pintura.

Los aditivos reológicos se pueden dividir en una clase inorgánica y dos orgánicas (Tabla I):

Tabla I. Tipos de aditivos reológicos

Productos inorgánicos	Productos orgánicos	
	No asociativos	Asociativos
Bentonita	Metilcelulosa	Poliuretanos (PUR)
Hectorita	(MC, MHEC, MHPC)	Copolímeros acrílicos
Montmorillonita	Hidroxietilcelulosa (HEC)	(HASE)
Smectita	Carboximetilcelulosa	e Hidroxietilcelulosas
Ácidos sílicos de pirogenación	(CMC)	modificados
	Poliacrilatos	hidrofóbicamente
	Polióxido de etileno	
	Poliéter	
	Polisacáridos especiales	

Fuente: Jorge Mueller, Ref. 1, Pág. 12

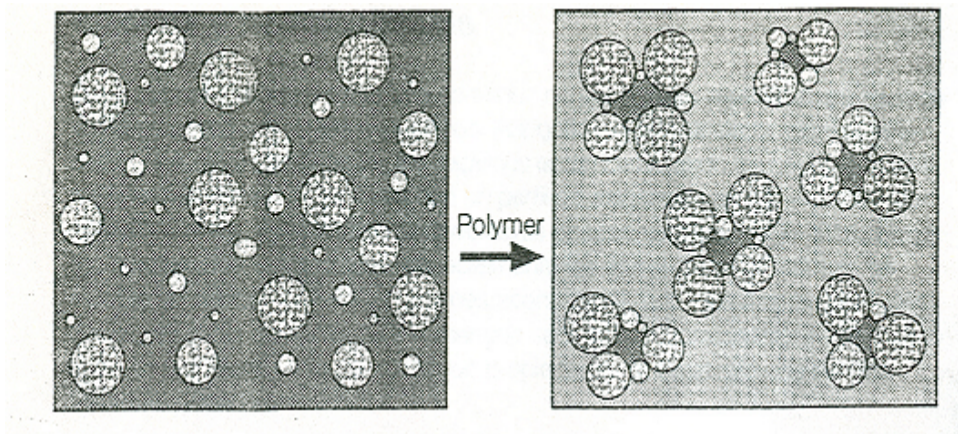
- ◆ Productos inorgánicos (por ejemplo a base de bentonitas y ácidos silícicos de pirogenación)
- ◆ Copolímeros acrílicos, derivados celulósicos, otros polisacáridos y óxidos de polietileno.
- ◆ Espesantes asociativos del tipo poliuretano, a los que se referirán prioritariamente las informaciones que seguirán, así como poliacrilatos y celulosas modificados hidrofóbicamente.

Los espesantes inorgánicos se emplean para el ajuste del comportamiento de flujo en el campo de bajo efecto de cizalla y, por regla general, en combinación con otros agentes espesantes. Entre ellos, el grupo más importante lo forman minerales de estructura laminar como bentonita, cuyo efecto resulta de la formación de una ordenación tipo castillo de naipes, mantenida por medio de grupos iónicos.

Al grupo de los espesantes orgánicos pertenecen, además de los espesantes asociativos, los polímeros solubles en agua, de los cuales los representantes más importantes son los derivados de la celulosa (por ejemplo metilhidroxietilcelulosa modificada) y una amplia paleta de copolímeros de ácidos (met-)acrílicos / esteres de ácido (met-)acrílico. Estos polímeros tienen en común el que su efecto espesante es consecuencia del espesamiento de la fase acuosa. Dicho efecto resulta fundamentalmente del encadenado de las largas moléculas de polímetro. Prácticamente no tiene lugar ningún intercambio con otros componentes del sistema de pintura. Cuando se emplean estos polímeros de alto peso molecular no es raro que aparezca una alteración de la estabilidad del sistema de pintura denominada floculación por limitación de volumen (Figura 9) puede observarse una floculación ocasionada por el espesante cuya causa, descrita en forma sencilla, radica en la expulsión de la fase acuosa, por el polímero, de las partículas dispersas. El

polímero fija el agua que entonces, ya no es suficiente como medio para las partículas dispersas. La floculación no solamente conduce a un empeoramiento del brillo, sino también da resistencia a la corrosión de los recubrimientos. En los espesantes asociativos, este defecto aparece sólo en casos especiales.

Figura 9. **Floculación por limitación de volúmen**



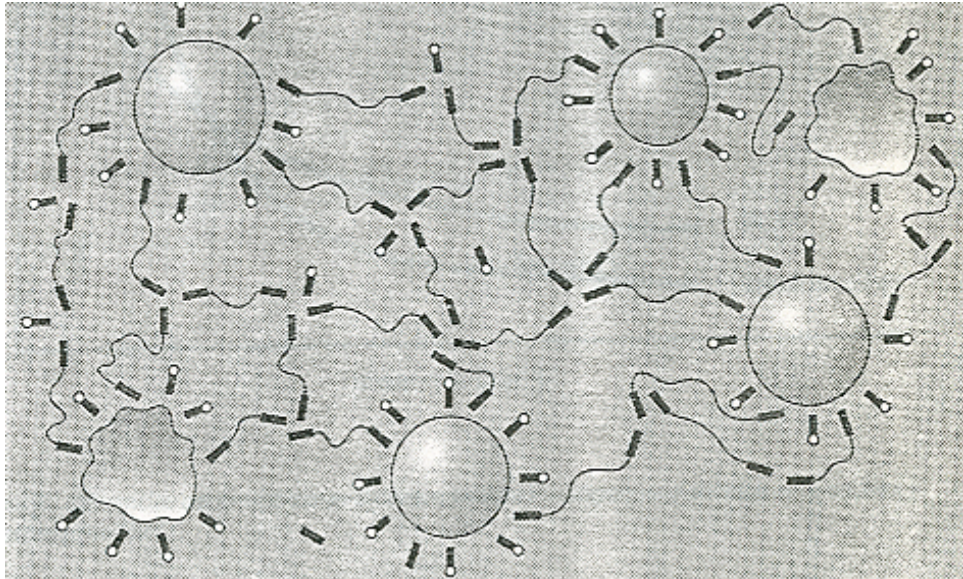
Fuente: Jorge Mueller, Ref. 1, Pág. 14

Los espesantes asociativos son los más recientes desarrollos en el campo de los aditivos reológicos. Consisten de moléculas con grupos hidrófilos y grupos hidrófobos (incluidos de manera deliberada) El mercado ofrece poliuretanos (PUR), copolímeros (met-)acrílicos y celulosas modificadas de forma hidrófoba, de las cuales, los poliuretanos representan el grupo más significativo.

El efecto de los espesantes asociativos radica, sobre todo, en la interacción de las partes hidrófobas de su molécula con los demás componentes de las pinturas, como partículas de látex, pigmentos y cargas, mientras los segmentos hidrófilos permanecen en la fase acuosa. Aparece así una reticulación física reversible de la dispersión completa (Figura 10)

variando la estructura química del espesante pueden ajustarse convenientemente las propiedades reológicas de un sistema de pintura.

Figura 10. **Acción de los espesantes asociativos**



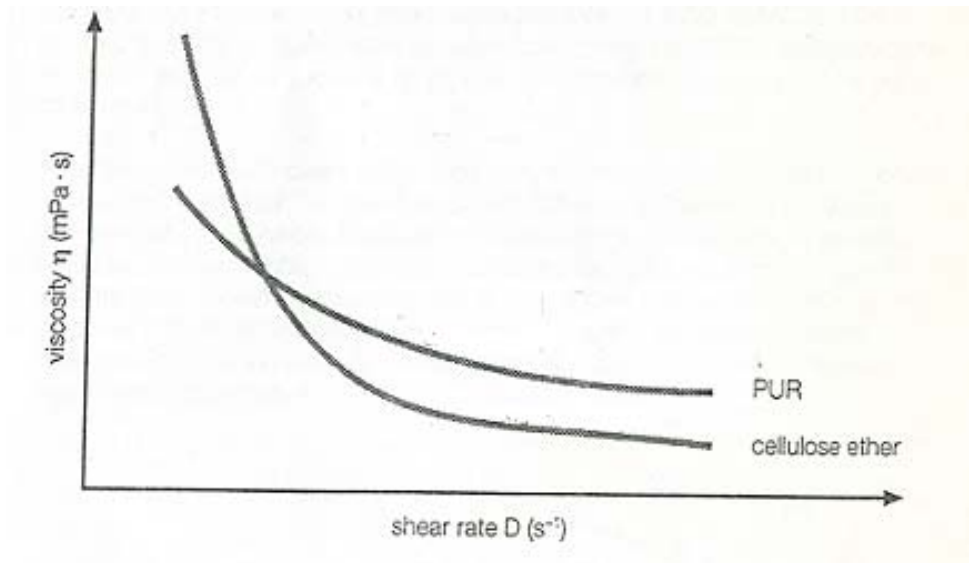
Fuente: Jorge Mueller, Ref. 1, Pág. 15

1.2. COMPARACIÓN DE LA EFICACIA DE ESPESANTES ASOCIATIVOS Y NO ASOCIATIVOS

Tanto los espesantes asociativos como los no asociativos muestran una serie de ventajas e inconvenientes específicos. Aunque con frecuencia es difícil el establecer una clara clasificación, los expertos están de acuerdo en que, sobre todo para formulaciones de pinturas con un perfil de exigencias alto (por ejemplo el pintado de automóviles), los espesantes asociativos ofrecen ventajas frente a los productos no asociativos, los cuales (especialmente los éteres de celulosa) son en cambio preferidos para formulaciones económicas (por ejemplo pinturas plásticas para decoración) no obstante, muy a menudo se emplean combinaciones de ambos tipos de espesantes a fin de conseguir propiedades óptimas y / o una relación favorable precio / prestaciones.

En la figura 11 se representan las diferencias más importantes del comportamiento reológico de ambos tipos de espesantes. Mientras los espesantes de celulosa muestran una intensa pérdida de consistencia (caída de la viscosidad) al crecer la acción de esfuerzos de cizalla, los espesantes de PUR son mucho menos pseudoplásticos; esto significa una viscosidad suficiente a altas velocidades de cizalla y la consecuente mejor brochabilidad de dichos sistemas. Las curvas ilustran el comportamiento al crecer la velocidad de cizalla. Al cesar el esfuerzo externo se hace visible otra diferencia entre ambos sistemas; mientras en los espesantes de poliuretano la viscosidad a bajas velocidades de cizalla, por regla general, se recupera inmediatamente (viscosidad pseudoplástica), en los sistemas con espesantes celulósicos esto sucede con un cierto retraso (efecto de tixotropía)

Figura 11. Diferencias características en el comportamiento reológico de derivados de la celulosa y espesantes pur



Fuente: Jorge Mueller, Ref. 1, Pág. 17

Otras diferencias típicas de ambos sistemas de espesante se describen en la tabla II. Las ventajas más importantes de los espesantes asociativos se presentan en la extensibilidad y alisado, reducida tendencia al salpicado, protección de los recubrimientos frente a la corrosión así como en el brillo. Los espesantes no asociativos ofrecen ventajas en impedir el descuelgue de la pintura y en el corto tiempo de maduración. Muy importante en especial es la escasa sensibilidad de los sistemas con espesado no asociativos frente a tensoactivos y, sobre todo, codisolventes y pastas pigmentadas (que igualmente suelen contener disolventes)

Tabla II. Comparación de la eficacia de los espesantes -según tipo de bases-

Propiedad	Espesante	
	No asociativos	Asociativos
Espesamiento a baja cizalla	+	+/-/0
Espesamiento a alta cizalla	-	+/0
“Tiempo de maduración”	+	0
Sensibilidad frente a tensoactivos	+	-/0
Sensibilidad frente a codisolventes	+	-
Extensibilidad	-	+
Reducción de la tendencia al salpicado	--	+
Resistencia frente a la floculación	-	+/0
Resistencia frente a microbios y enzimas	-	+
Prevención de la sedimentación de pigmentos	++	+
Prevención de la sinéresis	+	0
Influencia de la resistencia a la corrosión	-	+
Brillo	-	+
Escala: + = bueno, 0 = utilizable, - = malo		

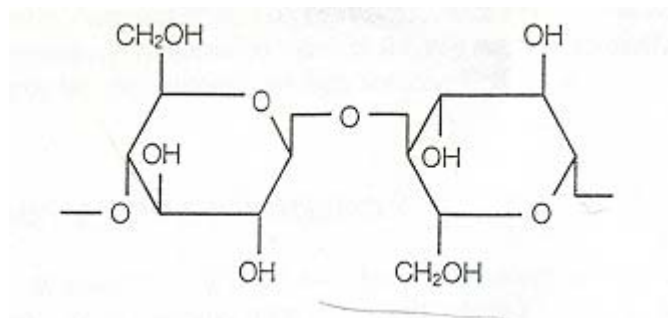
Fuente: Jorge Mueller, Ref. 1, Pág. 17

Esta circunstancia se puede asimismo aclarar por medio de los diferentes mecanismos de acción de ambos grupos de productos; por ejemplo, mientras el encadenado de las moléculas de celulosa en la fase acuosa, y con ello la viscosidad, apenas se ve influenciado por disolventes, estos perturban fuertemente la asociación de los espesantes PUR con las partículas de una formulación de pintura.

1.2.1 Éteres de celulosa

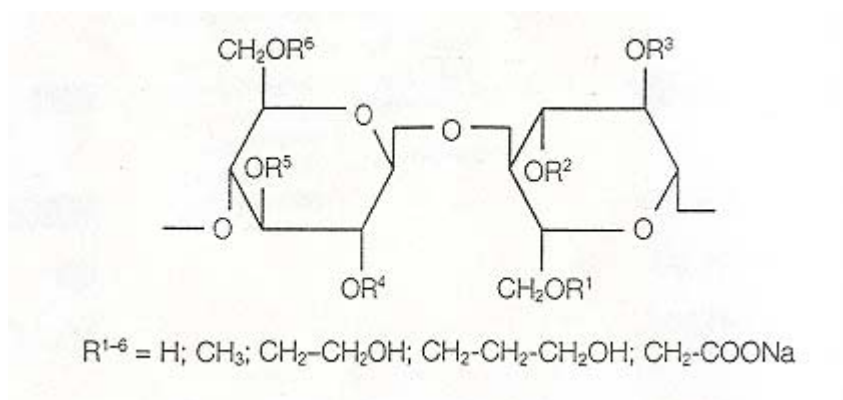
Los éteres de celulosa consisten en unidades β -anhidroglucosa enlazadas linealmente, como se puede ver en la figura 12 y 13:

Figura 12. Celulosa con unidades anhidroglucosa repetidas



Fuente: Jorge Mueller, Ref. 1, Pág. 20

Figura 13. Éter de celulosa



Fuente: Jorge Mueller, Ref. 1, Pág. 17

En cada unidad de anhidroglucosa hay disponibles tres grupos OH reactivos. Decisivos para la solubilidad en agua y las correspondientes propiedades de los éteres de celulosa son, peso molecular y tipo y grado de sustitución. Para la caracterización del grado de esterificación se prefiere, en el caso de la metilcelulosa (MC), el grado de sustitución medio (DS) Informa sobre el número de grupos OH sustituidos por unidad de anhidroglucosa. El DS puede, en este caso, oscilar entre 0 (ningún grupo OH esterificado) hasta $DS = 3$. Con un DS de aproximadamente 1,4 a 2,2, la MC es soluble en agua. Con grados de sustitución inferiores, la MC es parcialmente soluble en agua, con grados de sustitución superiores se torna soluble en disolventes.

Actualmente no se emplea metilcelulosa pura en pinturas sino sus éteres mixtos, es decir metilhidroxietil o metilhidroxipropilcelulosas y además, hidroxietilcelulosa o carboximetilcelulosa sódica. En la oxietilación a hidroxietilcelulosa se pueden también, polimerizar unidades de óxido de etileno en los grupos laterales. Por esta razón, estos éteres de celulosa son caracterizados por el grado de sustitución molar, MS(EO) El MS(EO) puede así alcanzar valores superiores a 3.

Los éteres de celulosa proporcionan un alto y marcado espesamiento al sistema en el cual se aplican. Por tanto comunican un largo tiempo abierto a una pintura aplicada sobre superficies absorbentes. Esto garantiza una fácil manipulación por ejemplo, sobre muros empapelados. La sedimentación de los pigmentos y cargas en los envases de la pintura se hace más lenta. La estabilidad al almacenaje, incluso de sistemas fuertemente cargados, queda mejorada, se dificulta o se impide la formación de un sedimento duro, no redispersable por agitación. Los éteres de celulosa actúan también contra la sinéresis

Para conseguir una disolución en agua fácil y sin grumos, los éteres de celulosa pueden ser dotados de disolución retardada. Con este artificio, el producto es primero dispersable en agua de manera sencilla y soluble sin grumos. El retardo de la disolución es de aproximadamente 15 hasta 60 minutos en agua neutra. El tiempo de retardo se reduce a temperatura creciente y con valores de pH alcalino elevado. Por esta razón, es frecuente en la producción de pinturas el situar y dispersar previamente el éter de celulosa en agua neutra. A continuación, la masa se alcaliniza por medio de sosa cáustica o cargas de reacción alcalina y el éter de celulosa se disuelve.

Es muy importante en las pinturas espesadas con éteres de celulosa el prever una buena conservación contra microorganismos. Una conservación no suficiente puede conducir a una reducción de la consistencia de la pintura y a la formación de suero. Las moléculas de éter de celulosa se degradan si no hay bastante biocida en la pintura. También pueden degradarse los éteres de celulosa por la acción de oxidantes, como por ejemplo los peróxidos.

Debido a la diferente composición química de los éteres de celulosa resultan las correspondientes propiedades de aplicación técnica que se manifiestan como por ejemplo la tendencia al salpicado o la compatibilidad con pigmentos. Por sus destacadas propiedades, se emplean en pinturas las metilcelulosas y las hidroxetilcelulosa y en cambio, menos las carboximetilcelulosas sódica.

1.2.2. Espesantes de poliuretano

Los espesantes de poliuretano (PUR) fueron los primeros espesantes asociativos que se introdujeron en el mercado hace mas de 20 años. Entretanto, existe una serie de productos diseñados a medida para cada uno de los diferentes campos de aplicación. Los espesantes PUR consisten en su forma más típica, de

poli-éteres de oxido de etileno y de restos hidrófobos alifáticos unidos entre sí por medio de (poli)isocianatos, con formación de grupos uretano.

La gran posibilidad de variación en la estructura de cada uno de los componentes permite la síntesis de espesantes PUR con muy diferente constitución y por ello, con eficacia específica. Así es posible sintetizar de modo definido, espesantes PUR con elevada eficacia para pinturas plásticas (aplicación a rodillo y brocha). Para combinaciones con otros espesantes se han desarrollado además, espesantes PUR con espesamiento muy reducido a bajo efecto de cizalla y a la vez, con un espesamiento relativamente alto a elevado efecto de cizalla.

La eficacia de los espesantes PUR depende de una serie de factores. Los más importantes se listan a continuación:

1. constitución química del poliuretano;
2. contenido en sólidos y por propiedades de las partículas;
3. cosolventes, disolventes y coalescentes;
4. tensoactivos, humectantes, alisantes (aniónicos, no iónicos).

2. RESULTADOS

Los resultados obtenidos a partir de las mediciones de viscosidad de las muestras analizadas, son los siguientes:

2.1. Efectos en la viscosidad

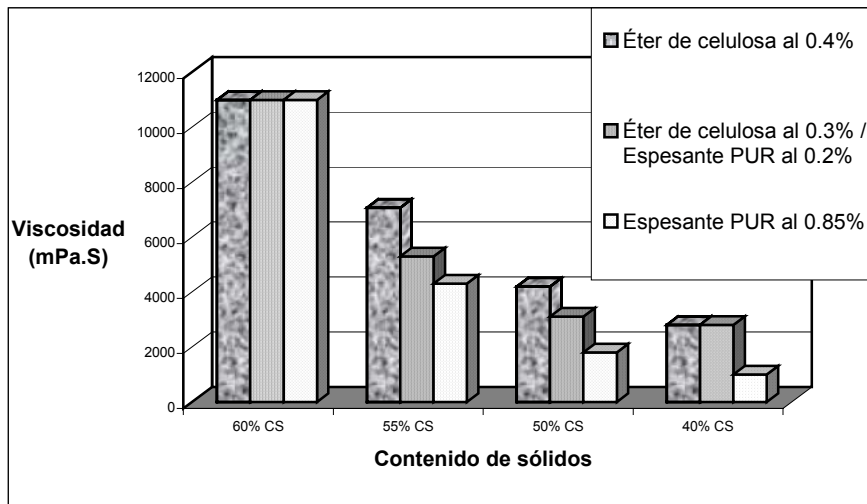
2.1.1. Efecto del contenido de sólidos en la viscosidad (mPa.S)

Tabla III. Efecto del contenido de sólidos –CS- en la viscosidad -mPa.S-

	A	B	C
60% CS	10988	10989	10988
55% CS	7068	5301	4302
50% CS	4202	3102	1800
40% CS	2802	2801	1001

Fuente: muestras analizadas

Figura 14. Efecto del contenido de sólidos –CS- en la viscosidad



Fuente: Tabla III

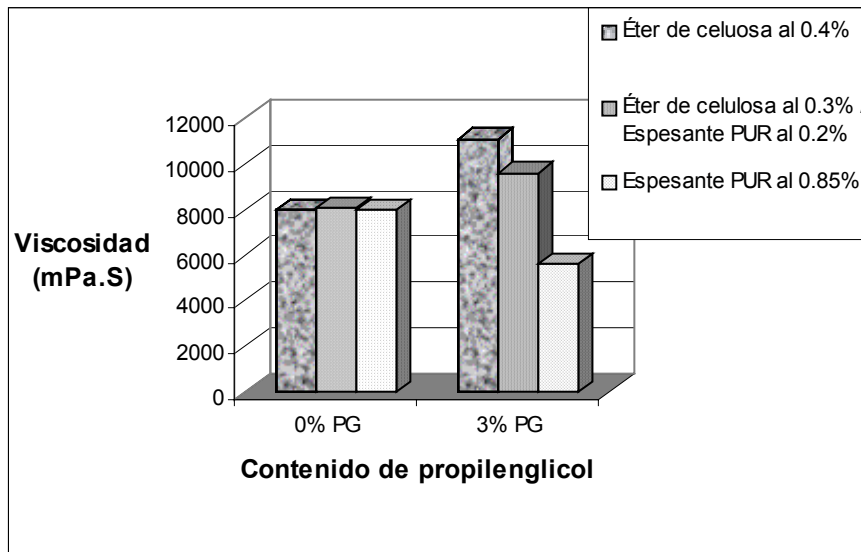
2.1.2. Efecto del propilenglicol en la viscosidad

Tabla IV. Efecto del propilenglicol -PG- en la viscosidad -mPa.S-

	A	B	C
0% PG	7999	8066	8001
3% PG	11102	9600	5600

Fuente: muestras analizadas

Figura 15. Efecto del propilenglicol -PG- en la viscosidad



Fuente: Tabla IV

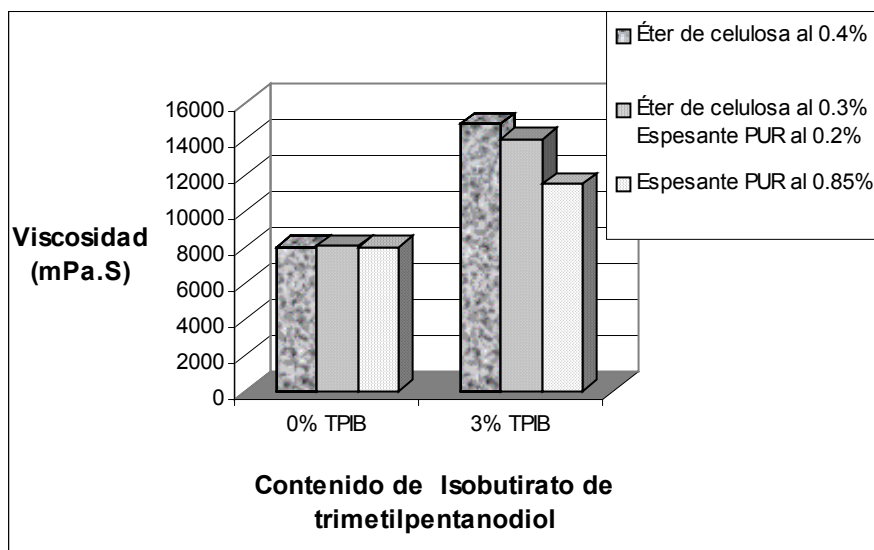
2.1.3. Efecto del Isobutirato de trimetilpentanodiol en la viscosidad

Tabla V. Efecto del Isobutirato de trimetilpentanodiol –TPIB- en la viscosidad -mPa.S-

	A	B	C
0% TPIB	7999	8066	8001
3% TPIB	14801	13999	11501

Fuente: muestras analizadas

Figura 16. Efecto del Isobutirato de trimetilpentanodiol –TPIB- en la viscosidad



Fuente: Tabla V

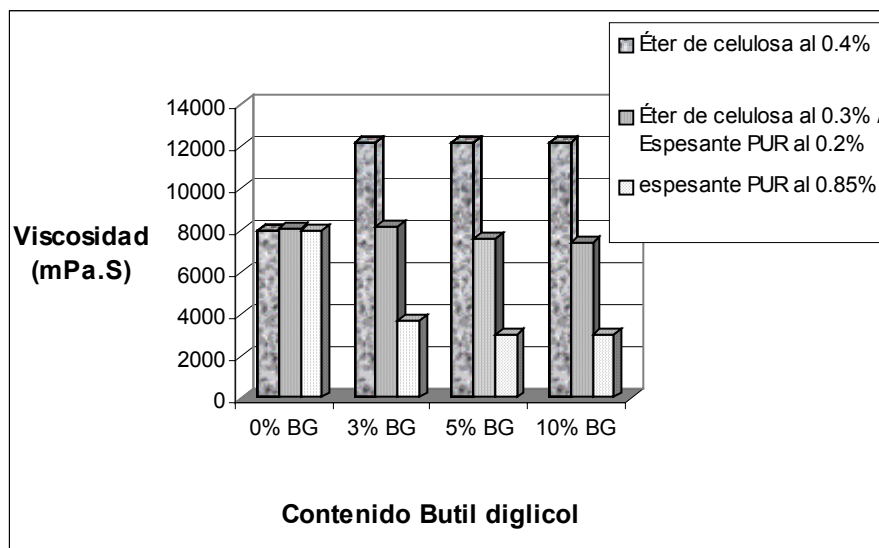
2.1.4. Efecto del butil diglicol en la viscosidad

Tabla VI. Efecto del butil diglicol –BG- en la viscosidad -mPa.S-

	A	B	C
0% BG	7999	8066	8001
3% BG	12202	8202	3702
5% BG	12200	7602	3001
10% BG	12201	7401	3000

Fuente: muestras analizadas

Figura 17. Efecto del butil diglicol –BG- en la viscosidad



Fuente: Tabla VI

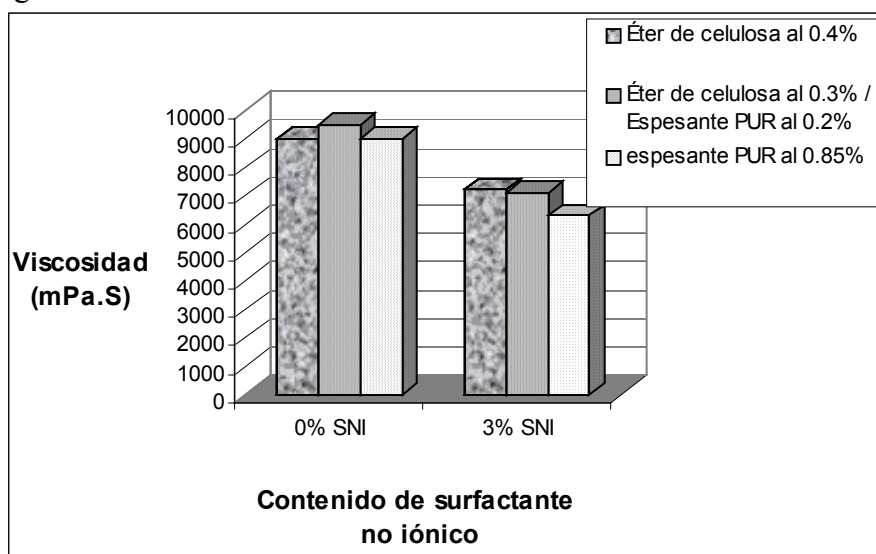
2.1.5. Efecto de un surfactante no-iónico en la viscosidad

Tabla VII. Efecto de un surfactante no-iónico –SNI- en la viscosidad -mPa.S-

	A	B	C
0% SNI	9001	9501	9002
3% SNI	7200	7102	6302

Fuente: muestras analizadas

Figura 18. Efecto de un surfactante no-iónico –SNI- en la viscosidad



Fuente: Tabla VII

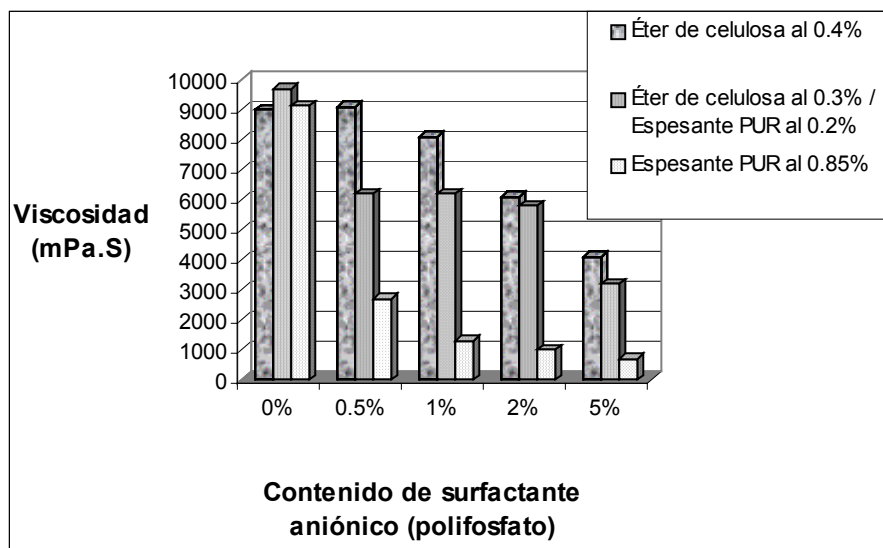
2.1.6. Efecto de un surfactante aniónico (polifosfato) en la viscosidad

Tabla VIII. **Efecto de un surfactante aniónico –polifosfato- en la viscosidad -mPa.S-**

	A	B	C
0%	9001	9702	9150
0.5%	9100	6203	2700
1%	8102	6201	1299
2%	6102	5802	1000
5%	4101	3204	702

Fuente: muestras analizadas

Figura 19. **Efecto de un surfactante aniónico –polifosfato- en la viscosidad**



Fuente: Tabla VIII

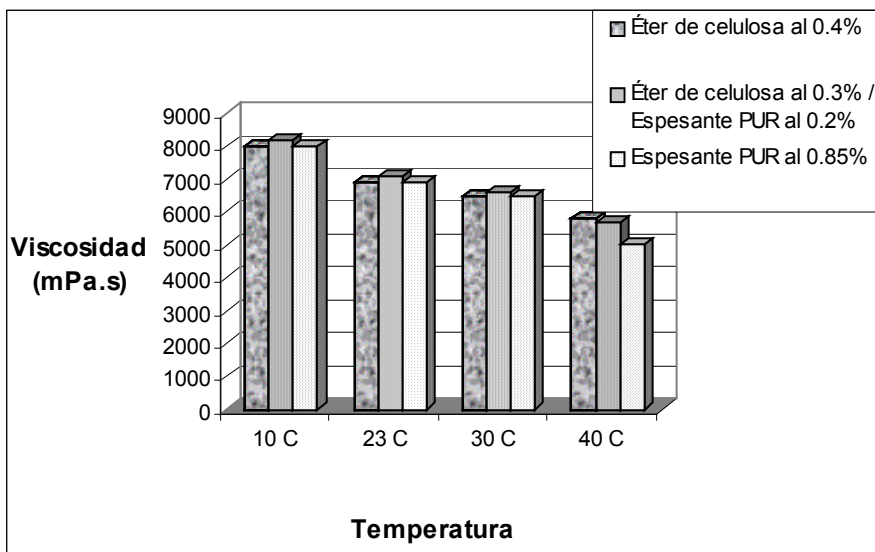
2.1.7. Efecto de la temperatura en la viscosidad

Tabla IX. Efecto de la temperatura -°C- en la viscosidad -mPa.S-

	A	B	C
10 C	8000	8203	8000
23 C	6901	7101	6901
30 C	6502	6602	6501
40 C	5799	5701	5000

Fuente: muestras analizadas

Figura 20. Efecto de la temperatura -°C- en la viscosidad



Fuente: Tabla IX

2.2 Comparación de aplicación técnica de la pintura

2.2.1 Propiedades de aplicación técnica de una pintura a base de una dispersión estireno-acrífica

Tabla X. **Propiedades para una pintura a base de una dispersión estireno-acrífica**

		Espesantes		
		Eter de celulosa 0,4% ref. a formulación	Eter de celulosa 0,3%; espesante PUR 0,2% ref. a formulación	Espesante PUR 0,85% ref. a formulación
Propiedad evaluada	Tendencia al salpicado con rodillo (folio Leneta)	Numerosas salpicaduras pequeñas	Pocas salpicaduras pequeñas	Pocas salpicaduras pequeñas
	Alisado (peine de alisado)	>4mm de película húmeda	>4mm de película húmeda	2mm de película húmeda
	Almacenaje a estufa (40°C, 7 días)	Sin suero	Apenas suero	Suero
		Sin sedimento	Apenas sedimento	Sedimento duro
	Modificación de la viscosidad tras almacenaje en estufa	Prácticamente estable	Prácticamente estable	Claramente más viscoso
Brochabilidad	Mala cobertura	Buena cobertura	Buena cobertura	

Fuente: Muestras analizadas

2.2.2 Propiedades de aplicación técnica de una pintura a base de una dispersión etileno-vinilacetato

Tabla No. XI. **Propiedades para una pintura a base de una dispersión Etileno-vinilacetato**

		Espesantes		
		Eter de celulosa 0,4% ref. a formulación	Eter de celulosa 0,3%; espesante PUR 0,2% ref. a formulación	Espesante PUR 0,85% ref. a formulación
Propiedad evaluada	Tendencia al salpicado con rodillo (folio Leneta)	Numerosas salpicaduras pequeñas	Pocas salpicaduras pequeñas	Pocas salpicaduras pequeñas
	Alisado (peine de alisado)	>4mm de película húmeda	>4mm de película húmeda	2mm de película húmeda
	Almacenaje a estufa (40°C, 7 días)	Sin suero	Apenas suero	Suero
		Sin sedimento	Apenas sedimento	Sedimento duro
	Modificación de la viscosidad tras almacenaje en estufa	Prácticamente estable	Prácticamente estable	Claramente más viscoso
Brochabilidad	Mala cobertura	Buena cobertura	Buena cobertura	

Fuente: Muestras analizadas

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El objetivo del presente trabajo es obtener una guía para la comparación experimental de la influencia de los aditivos reológicos, comparando la acción y combinación de los distintos aditivos utilizados, así como también comparar el efecto de la temperatura y tensoactivos en las pinturas.

Tal como se mencionó en el marco teórico, los aditivos reológicos pueden ser asociativos y no asociativos; en este trabajo, se comparan las aplicaciones de cada uno de ellos y la combinación de éstos. Los aditivos usados fue el éter de celulosa que es un aditivo no asociativo y el poliuretano que es un aditivo asociativo.

Es importante mencionar que para la aplicación de los espesantes PUR en las pruebas experimentales, éstas se deben de diluir previamente en agua en relación 1:1 en peso o en disolventes.

En la prueba del efecto de contenido de sólidos (cantidad de sólidos en suspensión) se puede observar en la figura 14 que es bien marcada la disminución de la viscosidad en pinturas que contienen solamente PUR, esto debido a la reducción del número de partículas capaces de asociarse. Las pinturas con éter de celulosa son más estables que las anteriores, ya que una de las propiedades de los éteres de celulosa es que tiene compatibilidad con pigmentos y cargas, tal como se describe en la sección 1.2.1 del marco teórico; pero usando una combinación de dichos agentes, los resultados son positivamente mejores, puesto que el cambio en la viscosidad es más estable, ya que las propiedades de ambos aditivos se complementan.

En la figura 15 podemos observar los resultados de la prueba del efecto del propilenglicol, que es un cosolvente miscible en agua, en donde sin propilenglicol la viscosidad es estable ya que su variación no es significativa entre los porcentajes de contenido de los agentes reológicos. La diferencia de viscosidad si es marcada al adicionar propilenglicol en un 3% aumentándose la viscosidad de la pintura un 30% conteniendo éter de celulosa, 18.5% en la combinación de éter y PUR, y disminuyendo 30.8% en la pintura que solamente contiene PUR. La disminución en la pintura conteniendo solamente PUR se debe a que la presencia del propilenglicol incrementa el poder disolvente de la fase acuosa y las asociaciones de los segmentos hidrófobos de espesante quedan dificultadas o el grado de asociación reducido. El aumento con el éter de celulosa se debe a que una de las propiedades de ésta es proporcionar un alto y marcado espesamiento a las pinturas.

En la figura 16 observamos los resultados con la prueba del efecto de TPIB (Isobutirato de trimetilpentanodiol); a diferencia del caso anterior, este es un cosolvente hidrófobo, es decir soluble en solventes no acuosos, en donde la consecuencia es un aumento de la viscosidad. Los aumentos son en un 85% conteniendo éter de celulosa, 73% conteniendo éter de celulosa y PUR, y 44% conteniendo solamente PUR. Estos aumentos se deben a que los disolventes no miscibles con agua pueden difundirse al interior de las partículas de polímero e incrementar, de este modo, su proporción en volumen. Así también, pueden también permanecer en el sistema en forma finamente dispersa y, con ello, aumentar el número de las partículas. Con cosolventes hidrófobos los agentes asociativos como el PUR pueden proporcionar un efecto menos drástico en la estabilidad de la viscosidad de la pintura.

En la figura 17 podemos evaluar el efecto del butil glicol, que es un cosolvente miscible en agua por lo que, al igual que el propilenglicol, el BG reduce intensamente la viscosidad en las pinturas que contienen aditivos reológicos combinados o solamente PUR, ya que el butil glicol incrementa el poder disolvente de la fase acuosa y las

asociaciones de los segmentos hidrófobos de espesante quedan dificultadas o el grado de asociación reducido. En esta prueba podemos re-confirmar el efecto del éter de celulosa proporcionando un alto y marcado espesamiento al sistema, con lo cual podemos decir que el éter de celulosa es eficaz controlando las disminuciones de viscosidad en presencia de disolventes miscibles en agua.

Con las últimas 3 pruebas (Figuras 15, 16 y 17) el efecto de los espesantes asociativos y no asociativos puede ser influenciado de manera considerablemente intensa por medio de disolventes. Se observa en las figuras que se mantiene un comportamiento del crecimiento de la viscosidad en los espesantes de éter de celulosa y su disminución en los PUR pueden quedar compensados o ser utilizados de forma sinérgica, por medio de combinaciones de los mismos.

Los agentes tensoactivos son utilizados comúnmente en las pinturas para dar estabilidad a las mismas, como alisantes y como humectantes. Los tensoactivos influyen en la viscosidad de la pintura, reduciendo su valor, aunque pueden existir excepciones. Estos comportamientos los podemos observar en la figura 18 en donde se agregó un tensoactivo no iónico, para esta prueba, en todos los casos de contenido de agentes reológicos, al adicionar 3% de surfactante la viscosidad se reduce aproximadamente el 20%. Esto se debe a que los surfactantes afectan la estabilización de las pinturas pues su efecto es la optimización de las cargas, disminuyendo la viscosidad en las mismas. Aunque se tiene una diferencia con la pintura que contiene éter de celulosa, donde se puede observar que la caída es levemente menor a diferencia con la que contiene PUR, ya que como se ha mencionado el éter proporciona un alto y marcado espesamiento a la pintura. Y en la figura 19 en donde se agregó en diferentes porcentajes polifosfato, que es otro tipo de surfactante, se puede observar con más claridad que las pinturas que contienen éter de celulosa tienen una caída de viscosidad

mucho menor en comparación de las que contienen PUR o combinación de los mismos, debido a la propiedad de espesamiento del éter.

La influencia de la temperatura sobre la viscosidad en la pintura es un tema bastante importante puesto que el almacenamiento de las mismas se ve influenciado por cambios en la temperatura. Con los resultados obtenidos en la figura 20, podemos observar que la viscosidad de las pinturas que contienen PUR muestran una caída más fuerte que las que contienen éter de celulosa, en donde nuevamente vemos la influencia de espesamiento del éter de celulosa. Es importante mencionar que los efectos de la temperatura sobre la pintura son reversibles.

La influencia de los aditivos reológicos en las propiedades de la pintura se pueden observar en las tablas XI y XII, en donde los resultados fueron iguales en pinturas con base estireno-acrídica y etileno-vinilacetato:

La tendencia al salpicado se ve mejorada en la adición de PUR a las pinturas, ya que en pinturas conteniendo solamente éter de celulosa las salpicaduras fueron más numerosas que en las pinturas conteniendo PUR.

El alisado al igual que la tendencia al salpicado se ve mejorado por el espesante PUR, la combinación de éter de celulosa y PUR no beneficia un buen alisado en comparación con la pintura que solamente contiene PUR.

La formación de suero y sedimentos después de estar las pinturas 7 días en una estufa a 40 grados centígrados es nula en las pinturas que contienen éter de celulosa ya que, tal y como se había mencionado anteriormente, una de las principales características de estos aditivos es la estabilidad, evitando formación de suero o sedimento; en las pinturas que contienen éter de celulosa y PUR se forma suero y sedimento pero en cantidades bastante pequeñas, pero las que solamente contienen PUR

si se influyen negativamente en la formación de sueros y sedimentos. Este tipo de pruebas es importante puesto que con ella se puede simular el envejecimiento de una pintura, evaluando a largo plazo las propiedades de la pintura.

La influencia tras el almacenaje en la viscosidad como ya se había discutido con la figura 20, es marcado que las pinturas que contienen solamente PUR la viscosidad disminuye y claramente la pintura es menos viscosa.

Por último, la brochabilidad de la pintura se ve mejorada en las pinturas que contienen PUR, pues ya se había mencionado que los aditivos PUR dan mejor alisado, extensibilidad y brochabilidad.

Haciendo no solamente un análisis de las características que dan a la pintura el éter de celulosa y el PUR a cada propiedad, sino que un análisis general, se puede resumir que los espesantes PUR le dan a la pintura aspectos positivos respecto a las propiedades de aplicación y el éter de celulosa le da estabilidad a la pintura; por lo que una combinación de éstos permiten tener una pintura con un perfil equilibrado de propiedades, ya que las ventajas de ambos componentes se aprovechan de modo sinérgico.

Es importante mencionar que se realizó un análisis estadístico de los resultados obtenidos, en los cuales las desviaciones estándar no representaron en ninguna de las pruebas un porcentaje mayor al 1% respecto al valor promedio de cada corrida, por lo que no se descartó ningún dato. Éste análisis se encuentra en el apéndice 3.

CONCLUSIONES

1. Las pruebas realizadas mostraron que con éteres de celulosa y PUR, las empresas tienen a su disposición los aditivos reológicos para regular y ajustar las propiedades de aplicación y estabilidad de las pinturas.
2. Los aditivos PUR actúan de manera asociativa, dando aspectos positivos respecto a las propiedades de aplicación de las pinturas .
3. Los éteres de celulosa dan aspectos positivos respecto a la estabilidad de las pinturas.
4. La combinación de éter de celulosa y PUR dan mejores resultados en estabilidad y aplicación a las pinturas con resina alquídica y solvente mineral.
5. La temperatura afecta inversamente proporcional a la viscosidad, siendo este efecto reversible, el cual puede ser controlado con la adición de combinaciones de éter de celulosa y PUR.
6. Los tensoactivos disminuyen el valor de la viscosidad de pinturas con resina alquídica y solvente mineral; este efecto es más estable al añadir éter de celulosa o una combinación de éter de celulosa con PUR a las pinturas.

RECOMENDACIONES

1. Para los análisis de aditivos reológicos, la industria cuenta con una amplia y moderna gama de éstos que ayudan a regular las propiedades de las pinturas, por lo que al realizar un estudio, se debe de tomar este trabajo como una guía, únicamente, y actualizarse en los productos más innovadores.
2. Para obtener una pintura con un perfil equilibrado de propiedades, debe utilizarse una combinación de aditivos reológicos asociativos y no asociativos y así aprovechar las ventajas de ambos componentes.
3. Se recomienda el procedimiento utilizado en este trabajo de graduación para ser utilizado como guía en la evaluación de aditivos reológicos, el cual puede ser consultado en el apéndice 2.

BIBLIOGRAFÍA

1. Joerg Mueller, Uwe Thies. **Mejora de propiedades de aplicación técnica de pinturas a la dispersión**. S.l.: s.e., 1997.
2. Levine, Iran N. **Fisico química**. 3ª edición. España: McGraw-Hill.
3. Perry, Robert H. **Manual del Ingeniero Químico**. 6ª edición. México: McGraw-Hill.

BIBLIOGRAFÍA ELECTRÓNICA

4. Brookfield company, [http://www.can-am.net/suppliers/ Brookfield. htm# Laboratory %20Viscometers](http://www.can-am.net/suppliers/Brookfield.htm#Laboratory%20Viscometers)
5. Sozer company, [http: www.sozer.com](http://www.sozer.com)

APÉNDICE 1. RESULTADOS DE MUESTREO

1. Efecto del contenido de sólidos en la viscosidad.

	Viscosidad			
	60% CS	55% CS	50% CS	40% CS
A1	10988	7102	4198	2798
A2	10985	6997	4203	2803
A3	10990	7105	4205	2805
B1	10989	5305	3102	2796
B2	10986	5295	3098	2805
B3	10992	5303	3105	2802
C1	10980	4302	1800	1000
C2	10990	4298	1797	997
C3	10995	4307	1803	1005

A = Eter de celulosa al 0.4%

B = Eter de celulosa al 0.3% / Espesante PUR al 0.2%

C = Espesante PUR al 0.85%

2. Efecto del propilenglicol en la viscosidad.

	Viscosidad	
	0% PG	3% PG
A1	7995	11103
A2	7998	11099
A3	8003	11105
B1	8097	9602
B2	8102	9600
B3	8000	9599
C1	7999	5602
C2	8003	5598
C3	8002	5601

PG = Propilenglicol

A = Eter de celulosa al 0.4%

B = Eter de celulosa al 0.3% / Espesante PUR al 0.2%

C = Espesante PUR al 0.85%

3. Efecto del TPIB en la viscosidad.

	Viscosidad	
	0% TPIB	3% TPIB
A1	7995	14797
A2	7998	14804
A3	8003	14801
B1	8097	14000
B2	8102	13996
B3	8000	14002
C1	7999	11499
C2	8003	11503
C3	8002	11501

TPIB = Isobutirato de trimetilpentanodiol

A = Eter de celulosa al 0.4%

B = Eter de celulosa al 0.3% / Espesante PUR al 0.2%

C = Espesante PUR al 0.85%

4. Efecto del butil diglicol en la viscosidad.

	Viscosidad			
	0% BG	3% BG	5% BG	10% BG
A1	7995	12202	12201	12201
A2	7998	12203	12199	12201
A3	8003	12200	12200	12200
B1	8097	8204	7603	7401
B2	8102	8200	7604	7400
B3	8000	8202	7600	7402
C1	7999	3703	2999	3000
C2	8003	3700	3002	2999
C3	8002	3702	3001	3001

BG = Butil diglicol

A = Eter de celulosa al 0.4%

B = Eter de celulosa al 0.3% / Espesante PUR al 0.2%

C = Espesante PUR al 0.85%

5. Efecto de un surfactante no-iónico en la viscosidad.

	Viscosidad	
	0% SNI	3% SNI
A1	7995	7200
A2	7998	7200
A3	8003	7201
B1	8097	7103
B2	8102	7104
B3	8000	7100
C1	7999	6302
C2	8003	6304
C3	8002	6301

SNI = Surfactante No-Iónico

A = Eter de celulosa al 0.4%

B = Eter de celulosa al 0.3% / Espesante PUR al 0.2%

C = Espesante PUR al 0.85%

6. Efecto de un surfactante aniónico en la viscosidad.

	Viscosidad				
	0%	0.5%	1%	2%	5%
A1	9001	9100	8103	6103	4102
A2	9000	9100	8100	6102	4100
A3	9002	9101	8102	6101	4101
B1	9702	6203	6200	5802	3204
B2	9704	6202	6201	5803	3203
B3	9699	6204	6203	5802	3205
C1	9149	2700	1298	1000	703
C2	9148	2701	1301	999	703
C3	9152	2700	1299	1001	701

A = Eter de celulosa al 0.4%

B = Eter de celulosa al 0.3% / Espesante PUR al 0.2%

C = Espesante PUR al 0.85%

7. Efecto de la temperatura en la viscosidad.

	Viscosidad			
	10 C	23 C	30 C	40 C
A1	8001	6901	6502	5798
A2	8000	6901	6502	5800
A3	8000	6900	6501	5800
B1	8203	7101	6603	5702
B2	8202	7102	6600	5700
B3	8203	7101	6602	5701
C1	8000	6902	6503	5000
C2	8000	6901	6499	5000
C3	8001	6900	6500	4999

A = Eter de celulosa al 0.4%

B = Eter de celulosa al 0.3% / Espesante PUR al 0.2%

C = Espesante PUR al 0.85%

APÉNDICE 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para los ensayos descritos se prepararon pinturas con solvente mineral y resina alquídica, con éter de celulosa o espesante PUR, así como combinaciones entre ambos, específicamente se prepararán con los siguientes porcentajes:

- Éter de celulosa 0.4%;
- Éter de celulosa y PUR 0.3 y 0.2% respectivamente;
- PUR 0.85%.

A preparaciones anteriores, se les harán pruebas adicionando los siguientes componentes:

- Efecto de propilenglicol;
- Isoburato de timetilpentanodiol;
- Butil diglicol;
- Surfactantes;
- efecto de cambios de temperatura.

Para la medición de la viscosidad, se utilizaron los viscosímetros Stormer y Brookfield, dicha medición se realizará con un tamaño muestral de 3, es decir 3 corridas por cada prueba; se tomó el promedio de las mediciones, las cuales se tabularon para generar gráficas comparativas.

Para la medición de la tendencia al salpicado en la aplicación, se realizó con un rodillo de pintor convencional, para lo cual se colocó una cantidad de pintura normal

sobre el rodillo y se pintó una pared, cuya posición sea vertical y se evaluaron las salpicaduras que se tengan, reportando si las salpicaduras obtenidas fueron numerosas o no. Al igual que en la medición para la viscosidad, esta aplicación se realizó 3 veces con cada muestra.

Para la medición de formaciones de suero y sedimento, se colocaron 3 muestras de cada prueba en una estufa a 40 °C por 1 semana, la evaluación de formación de sueros y sedimentos se realizó visualmente. Así, también, se evaluó si la viscosidad tuvo modificaciones luego de ser sometida a las condiciones en la estufa.

El poder cubriente y la brochabilidad se determinaron por aplicación a brocha de las pinturas, para lo cual se derrama pintura sobre una cartulina, cuyo nombre para este tipo de pruebas en pinturas es leneta, se mide el tiempo que tarda en nivelarse la pintura, siendo la brochabilidad inversamente proporcional al tiempo de nivelación, esta evaluación es visual y será comparativa entre las diferentes muestras a evaluar, es decir, que no se cuenta con un estándar. En la misma leneta y con la misma aplicación se evaluó, visualmente, el poder cubriente de la pintura. Esta prueba, también, se realizó con un tamaño muestral de 3 pruebas por cada diferente preparación de pintura a realizar.

El alisado es una propiedad que se evalúa visualmente, por lo que no se cuenta con un estándar y se compararon con todas las muestras a trabajar, en base a la misma muestra experimental que se obtuvo en el ensayo del poder cubriente y brochabilidad.

APÉNDICE 3. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE RESULTADOS

A los resultados expuestos en el apéndice 1, se le realizó un análisis estadístico basado en la desviación estándar de cada prueba realizada, para asegurar que la variabilidad de los datos por prueba no tengan una desviación significativa y no se tenga que descartar ninguno de los datos obtenidos.

1. Desviación estándar para el efecto del contenido de sólidos en la viscosidad.

		Viscosidad			
		60% CS	55% CS	50% CS	40% CS
Promedio	A	10988	7068	4202	2802
	B	10989	5301	3102	2801
	C	10988	4302	1800	1001
Desviación	A	2.52	61.51	3.61	3.61
	B	3.00	5.29	3.51	4.58
	C	7.64	4.51	3.00	4.04
% desviación	A	0.02%	0.87%	0.09%	0.13%
	B	0.03%	0.10%	0.11%	0.16%
	C	0.07%	0.10%	0.17%	0.40%

A = Eter de celulosa al 0.4%

Eter de celulosa al 0.3% / Espesante PUR al 0.2%

C = Espesante PUR al 0.85%

2. Desviación estándar para el efecto del propilenglicol en la viscosidad.

		Viscosidad	
		0% PG	3% PG
Promedio	A	7999	11102
	B	8066	9600
	C	8001	5600
Desviación	A	4.04	3.06
	B	57.50	1.53
	C	2.08	2.08
% desviación	A	0.05%	0.03%
	B	0.71%	0.02%
	C	0.03%	0.04%

PG = Propilenglicol

A = Eter de celulosa al 0.4%

B = Eter de celulosa al 0.3% / Espesante PUR al 0.2%

C = Espesante PUR al 0.85%

3. Desviación estándar para el efecto del TPIB en la viscosidad.

		Viscosidad	
		0% TPIB	3% TPIB
Promedio	A	7999	14801
	B	8066	13999
	C	8001	11501
Desviación	A	4.04	3.51
	B	57.50	3.06
	C	2.08	2.00
% desviación	A	0.05%	0.02%
	B	0.71%	0.02%
	C	0.03%	0.02%

TPIB = Isobutirato de trimetilpentanodiol

A = Eter de celulosa al 0.4%

B = Eter de celulosa al 0.3% / Espesante PUR al 0.2%

C = Espesante PUR al 0.85%

4. Desviación estándar para el efecto del butil diglicol en la viscosidad.

		Viscosidad			
		0% BG	3% BG	5% BG	10% BG
Promedio	A	7999	12202	12200	12201
	B	8066	8202	7602	7401
	C	8001	3702	3001	3000
Desviación	A	4.04	1.53	1.00	0.58
	B	57.50	2.00	2.08	1.00
	C	2.08	1.53	1.53	1.00
% desviación	A	0.05%	0.01%	0.01%	0.00%
	B	0.71%	0.02%	0.03%	0.01%
	C	0.03%	0.04%	0.05%	0.03%

BG = Butil diglicol

A = Eter de celulosa al 0.4%

B = Eter de celulosa al 0.3% / Espesante PUR al 0.2%

C = Espesante PUR al 0.85%

5. Desviación estándar para el efecto de un surfactante no-iónico en la viscosidad.

		Viscosidad	
		0% SNI	3% SNI
Promedio	A	7999	7200
	B	8066	7102
	C	8001	6302
Desviación	A	4.04	0.58
	B	57.50	2.08
	C	2.08	1.53
% desviación	A	0.05%	0.01%
	B	0.71%	0.03%
	C	0.03%	0.02%

SNI = Surfactante No-Iónico

A = Eter de celulosa al 0.4%

B = Eter de celulosa al 0.3% / Espesante PUR al 0.2%

C = Espesante PUR al 0.85%

6. Desviación estándar para el efecto de un surfactante aniónico en la viscosidad.

		Viscosidad				
		0%	0.5%	1%	2%	5%
Promedio		9001	9100	8102	6102	4101
		9702	6203	6201	5802	3204
		9150	2700	1299	1000	702
Desviación		1.00	0.58	1.53	1.00	1.00
		2.52	1.00	1.53	0.58	1.00
		2.08	0.58	1.53	1.00	1.15
% desviación		0.01%	0.01%	0.02%	0.02%	0.02%
		0.03%	0.02%	0.02%	0.01%	0.03%
		0.02%	0.02%	0.12%	0.10%	0.16%

A = Eter de celulosa al 0.4%

B = Eter de celulosa al 0.3% / Espesante PUR al 0.2%

C = Espesante PUR al 0.85%

7. Desviación estándar del efecto de la temperatura en la viscosidad.

		Viscosidad			
		10 C	23 C	30 C	40 C
Promedio		8000	6901	6502	5799
		8203	7101	6602	5701
		8000	6901	6501	5000
Desviación		0.58	0.58	0.58	1.15
		0.58	0.58	1.53	1.00
		0.58	1.00	2.08	0.58
% desviación		0.01%	0.01%	0.01%	0.02%
		0.01%	0.01%	0.02%	0.02%
		0.01%	0.01%	0.03%	0.01%

A = Eter de celulosa al 0.4%

B = Eter de celulosa al 0.3% / Espesante PUR al 0.2%

C = Espesante PUR al 0.85%