



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

**Estudio reológico de emulsiones de pinturas a
base de espesantes tipo HASE y su efecto en el
proceso de entintado**

Tesis

Que para obtener el título de:

Ingeniero Químico

Presenta

Aislinn Itzel Alexandres Simoneen

Director de tesis

Dr. Luis Medina Torres

Codirector

Dr. Fausto Calderas García



Fes Zaragoza, CDMX 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

Al **Instituto de Investigación en Materiales** de la **UNAM**, en particular al laboratorio de Reología y mecánica de materiales por las facilidades para la realización del este proyecto de tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT-PEI**) por la beca otorgada en el proyecto de investigación No. 221784 “Estudio para minimizar la pérdida de viscosidad en pre-mezclas de pinturas para entintar”.

Dr. Fausto Calderas, por la confianza que depositó en mí para la realización de este proyecto, por los conocimientos que me brindó durante el desarrollo de esta tesis y durante la carrera.

Dr. Luis Medina Torres, agradezco los consejos, el apoyo, conocimientos, observaciones y la guía para poder realizar este proyecto de tesis.

Dr. Octavio Manero Brito, por el apoyo y consejos que me brindo en todo momento durante este trabajo.

Dr. Rubén Santiago Adame, agradezco el apoyo y la amistad que me brindo durante el desarrollo de mi proyecto de tesis.

Claudia Guzmán, te agradezco por tu colaboración en este proyecto, no pude haber encontrado mejor compañera en esta etapa, gracias por tus conocimientos y tu paciencia.

DEDICATORIAS

Tengo a muchas personas a cuales agradecer en esta vida, por las que he logrado ser la persona que soy ahora, no las puedo mencionar a cada una de ustedes porque sería aun más grande que mi tesis, pero gracias a todos por estar en mi vida, ya les hare saber en su momento a cada uno lo agradecida que estoy.

Esta tesis la dedico principalmente a las mujeres de mi familia tanto Alexandres como Simoneen ya que me han demostrado que todo es posible en esta vida.

Clara Elena Martínez Simoneen. Sabes que eres más que una tía para mí, eres mi mamá, sin ti yo no estaría escribiendo en estos momentos esta dedicatoria, estaré siempre agradecida por tu amor, apoyo, confianza y regaños que me brindaste todo el tiempo que viví contigo y hasta el momento, gracias por ser mi compañera de aventuras.

Guadalupe Martínez Simoneen. Mamá, gracias por estar a mi lado en esta etapa, por desvelarte conmigo durante mi carrera, por tener siempre las palabras correctas para alentarme a seguir y poder llegar al final de esta etapa, que no fue fácil pero lo logramos, sin ti esto no habría sido igual.

Gabriel Alexandres Alva. Papá, hemos vivido muchas cosas y te agradezco por cada una de ellas, ya que sin ellas yo no tendría el carácter que tengo ahora, sobre todo te agradezco que me hayas enseñado que solo hay una vida y que hay que tomar las oportunidades que te pone.

Gabriel Alexandres Simoneen, Hermanito, eres una persona trascendental en mi vida, gracias y mil veces gracias por escucharme cuando lo necesito, por los abrazos y por la confianza brindada.

Cecilia y Javier Carbajal, no sé cómo demostrarles lo agradecida que estoy con ustedes, fueron, son y serán mi ejemplo a seguir, gracias por ser más que mis primos, gran parte de mi éxito se lo debo a ustedes.

Saúl Luis Izquierdo. Gracias por tu apoyo, por motivarme a seguir adelante y contagiarme de tu alegría. Gracias por este tiempo a tu lado.

A la Familia **Simoneen**: Tía Chayo, a mis primas Gabriela, Ana Luisa, Briseida; a mi primos Baudelio y Robert; a mis sobrinos Dania, Alberto, Ivan y Patrick; y a la Familia **Alexandres**: Tios: Elizabeth y Genaro; a mis primos: Selene, Gigi, Fergie, Alex, Geraldine, Vanessa; sobrinos: Sebas, Alex y Tadeo; a mi abuela Lidia; y anexados gracias por su amor, apoyo y enseñanzas.

A mis amigos de la **universidad**: Evelyn, Pablo, Dionei, Chucho, Tania, Job, Hiram, Dianita, Tona, Roberto y a cada una de las personas que en algún momento fueron parte importante de esta etapa gracias por las vivencias y los buenos momentos a su lado. A mi amigo de **Puebla** a mi queridísimo Conrado que aunque la vida nos ha llevado por caminos distintos ha sido un honor encontrar a un ser de luz como usted en mi vida. También agradezco a mis amigos del **trabajo** Lupis, Stephany, Tolentino, Oscar, Christian (Si te puse en mí dedicatoria después de tanto insistir), porque aunque llevo poco conociéndolos me han apoyado y animado a seguir adelante y por último a las personas que el universo me puso en el camino Miguel “Mupps”, Diego, Ana, Sebastián y Andrés.

Contenido

LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABLAS	9
LISTA DE ECUACIONES	9
RESUMEN.....	10
OBJETIVOS	12
Objetivo General.....	12
Objetivos Particulares.....	12
HIPÓTESIS	12
1. INTRODUCCIÓN.....	13
2. MARCO TEORICO.....	14
2.1 Reología de la pintura.....	14
2.1.1 Viscosidad	15
2.1.2 Caracterización reológica de los fluidos	16
2.1.3 Variación de la viscosidad con la velocidad de deformación o cizalla	16
2.1.4. Variación de la viscosidad con el tiempo de aplicación de la cizalla.....	18
2.1.5. Viscoelasticidad	18
2.2 Pinturas base agua	19
2.2.1 Propiedades generales de la pintura base agua	20
2.2.2 Composición de pinturas emulsionadas	21
2.2.3 Aditivos en formulaciones de pinturas.....	22
2.2.4 Modificadores reológicos utilizados en la pintura.....	25
2.2.5 Características Fisicoquímicas de los modificadores reológicos en pinturas.....	30
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	34
3.1 Reactivos	34
3.2 Formulación.....	34
3.3 Diseño experimental.....	39
3.4 Metodología	40
3.5 Proceso de fabricación de una pintura	40
3.6 Caracterización reológica de las muestras de pinturas	42
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS	43
4.1 Efecto de espesantes sobre la viscosidad a la cizalla simple de la pre-mezcla.	43
4.2 Efecto de entintado sobre la viscosidad a la cizalla simple de la pre-mezcla.....	47
4.2.1 Entintado con Magenta	47
4.2.2 Entintado con Azul	48
4.3 Condiciones óptimas de entintado	50

4.4 Pruebas viscoelásticas	51
4.4.1 Viscosidad compleja (η^*)	51
4.5 Pruebas Oscilatorias	53
4.5.1 Módulos viscoelástico en el entintado con Magenta.....	53
4.5.2 Módulos viscoelástico en el entintado con Azul.....	55
4.5.3 Mejores condiciones de entintado.....	57
4.6 Vida de Anaquel	60
CONCLUSIÓN Y RECOMENDACIONES.....	63
Conclusiones	63
Recomendaciones y trabajo a futuro.....	64
BIBLIOGRAFÍA	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Ejemplos de deformaciones	15
Figura 2.2 Curvas de flujo para distintos tipos de comportamientos	17
Figura 2.3 Distintas velocidades de corte y aplicaciones de la pintura	24
Figura 2.4 Estructura de un espesante tipo HASE y un espesante tipo ASE	30
Figura 3.1 Diseño experimental	39
Figura 3.2 Diagrama de flujo del proceso de obtención de pinturas	41
Figura 3.3 Reómetro de esfuerzos controlados ARG-2.....	42
Figura 4.1 Nonil Fenol 5M a 0.41%, Espesantes Bajo corte (BC)- Alto corte (AC)	44
Figura 4.2 Nonil Fenol 5 M a 0.41%, Espesantes Medio corte (MC)-Alto corte (AC)	45
Figura 4.3 Efecto de espesantes Bajo corte (BC)-Medio corte (MC) a diferente concentración	46
Figura 4.4. Efecto de entintado con colorante Magenta a diferente concentración de humectante y espesante.	48
Figura 4.5 Efecto de entintado con colorante Azul a diferente concentración de humectante y espesante.....	49
Figura 4.6 Mejores condiciones de entintado	51
Figura 4.7 Curva de viscosidad compuesta de las mejores condiciones (Nonil Fenol 5M, Etilenglicol y/o Dietilenglicol a 0.5%, espesantes a 0.6%) Colorante Magenta	52
Figura 4.8 Curva de viscosidad compuesta de las mejores condiciones (Nonil Fenol 5M, Etilenglicol y/o Dietilenglicol a 0.5%, espesantes a 0.6%) Colorante Azul	53

Figura 4.9 Prueba Oscilatoria Nonil Fenol 5 M, Etilenglicol-Dietilenglicol, CS2 a 0.5%, Espesantes a 0.6%, Colorante Magenta	54
Figura 4.10 Prueba Oscilatoria Nonil Fenol 5 M, Etilenglicol CS1 a 0.5%, Espesantes a 0.6%, Colorante Magenta	55
Figura 4.11 Prueba Oscilatoria Nonil Fenol 5 M, Etilenglicol-Dietilenglicol, CS2 a 0.5%, Espesantes a 0.6%, Colorante Azul	56
Figura 4.12 Prueba Oscilatoria Nonil Fenol 5 M, Etilenglicol CS1 a 0.5%, Espesantes a 0.6%, Colorante Azul	57
Figura 4.13 Pruebas Oscilatorias Mejores condiciones (Nonil Fenol 5M, Etilenglicol y/o Dietilenglicol a 0.5%, espesantes a 0.6%) Colorante Magenta	58
Figura 4.14 Pruebas Oscilatorias Mejores condiciones (Nonil Fenol 5M, Etilenglicol y/o Dietilenglicol a 0.5%, espesantes a 0.6%) Colorante Azul	59
Figura 4.15 Vida de anaquel para la muestra que contiene Nonil Fenol 5M, Etilenglicol- Dietilenglicol, CS2 a 0.5%, espesantes a 0.5% Colorante Magenta	61
Figura 4.16 Vida de anaquel para la muestra que contiene Nonil Fenol 5M, Etilenglicol- Dietilenglicol, CS2 a 0.5%, espesantes a 0.5% Colorante Azul	62

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1 Tipo de espesantes celulíticos	26
Tabla 3.1 Formulación para obtener 1 Litro de pre-mezcla sin entintar	36
Tabla 3.2 Formulación para obtener 150 mL de pre-mezcla sin entintar	37
Tabla 3.3 Parámetros fijos	37
Tabla 3.4 Parámetros variables	38

LISTA DE ECUACIONES

Ecuación 2.1.1-1. Ecuación de la viscosidad.....	16
Ecuación 2.1.2-1. Ecuación de la ley de Newton	17

RESUMEN

En este proyecto se llevó a cabo la elaboración de pinturas base agua en las que se emplean espesantes constituidos por polímeros de tipo asociativo (HASE), y entintadas con dos colorantes (azul y magenta), ya que estos cubren la gama de colores principales de la industria de pinturas. Se estudiaron los efectos que tienen los espesantes sobre la viscosidad de la pintura en las pre-mezclas, y en el proceso de entintado con la finalidad de encontrar las condiciones óptimas para evitar que se abata la viscosidad, ya que este es un factor importante porque indica el aspecto que tiene la pintura líquida vista por un observado. En segundo lugar se analizó, el comportamiento mecánico al flujo, el cual asegura que tras la dilución de la pintura las características de aplicación y acabado serán las adecuadas para el consumidor. Las pinturas de referencia empleadas fueron comerciales, proporcionadas por COMEX; la pintura comercial uno contiene una mezcla de espesantes tipo HASE, la cual se utilizó como antecedente para modificar los porcentajes de cada reactivo que contiene la pintura que se formuló en el laboratorio, y la pintura comercial 2 utiliza espesante tipo HEC (Hidroxi etil celulosa) este tipo de modificador es utilizado comúnmente en la industria de las pinturas por su eficiencia para mantener la viscosidad de la pintura estable. A fin de prevenir la sedimentación dentro del envase, y facilitar su aplicación y asegurar una buena calidad del recubrimiento, a la formulación base, se le realizaron una serie de modificaciones tomando en consideración las variables propuestos de los humectantes, cosolventes, y en este trabajo en particular por los espesantes, utilizando un modificador de pH para garantizar una óptima eficiencia de espesamiento, y mantener la viscosidad estable en vida de anaquel.

Por otro lado, a fin de disminuir la cantidad de muestras a preparar, se buscaron en un diseño de árbol los puntos críticos de composición y tipo de aditivos, lo que llevo a encontrar los sistemas óptimos, y reducir la matriz de experimentos.

La pintura base, y los sistemas entintados fueron caracterizados reológicamente, con la finalidad de analizar la influencia de las variables de composición en las pre-mezclas, el modificador reológico y colorantes.

Para finalizar, se hicieron pruebas de vida de anaquel durante 30 días en las muestras ya entintadas que presentaron mejores condiciones mecánicas al flujo, es decir, que eviten el abatimiento de la viscosidad después del proceso de entintado.

OBJETIVOS

Objetivo General

Optimizar la concentración de los espesantes tipo HASE y colorante (dentro de los límites establecidos), que permitan obtener una pintura con la máxima viscosidad después del proceso de entintado.

Objetivos Particulares

- Analizar el efecto de los diferentes componentes de la pintura base sobre la viscosidad final.
- Optimizar los intervalos de composición de los componentes de la pintura para controlar la viscosidad final, y preparar pinturas específicas para cada demanda de color y aplicación.
- Establecer las recomendaciones básicas y cuidados al preparar la pintura con óptimas propiedades reológicas.

HIPÓTESIS

A una concentración de espesantes tipo HASE y colorantes, en una pintura base, se obtendrá una viscosidad máxima después del proceso de entintado, superior a la de una pintura comercial con espesante tipo HEC.

1. INTRODUCCIÓN

Para que una pintura a base agua tenga la reología adecuada es necesario por lo regular, la adición de espesantes como los polímeros asociativos (tipo HASE), donde las pruebas reológicas se están convirtiendo en métodos cuantitativos importantes para el control y especificaciones de cualquier actividad cotidiana a nivel industrial. Así pues, la reología es la ciencia que estudia el flujo y la deformación de los materiales. Su estudio es esencial en muchas industrias, incluyendo las de pinturas, plásticos, alimentos, tintas detergentes, entre otros. En general este trabajo es el diseño de un sistema de pre-mezclas, y la formulación de líneas de pintura que puedan sustituir a formulaciones actuales que utilizan espesantes como el Hidroxi etil celulosa (HEC) y base solvente.

Las fórmulas que se propondrán en este trabajo son a partir de un proceso de mezclas de multicomponentes con un espesante tipo HASE, la problemática radica en que este tipo de pinturas cuando se procede al entintado con colorantes o pigmentos (los cuales vienen con una determinada concentración de surfactante), actúan sobre el polímero asociativo disminuyendo la viscosidad del sistema. Esto afecta la formulación del producto final.

En base a lo anterior, se formulará una pintura base utilizando un sistema que consiste en:

- 1) una suspensión (slurry) de dióxido de titanio;
- 2) una mezcla de aditivos;
- 3) una mezcla de cargas, y
- 4) un ligante consistente en un polímero vinil acrílico en emulsión (látex).

A partir de esta pintura, se realizará una serie de modificaciones tomando en consideración los parámetros fijos y variables en función del espesante. En particular se estudiará las variaciones de viscosidad de los sistemas antes y después del proceso de entintado.

2. MARCO TEORICO

2.1 Reología de la pintura

La reología es la rama de la física que estudia el comportamiento de los fluidos sometidos a diferentes tipos de esfuerzos [1,2]. En la industria de la pintura es de suma importancia en todo momento, desde la etapa en la que se encuentra almacenada hasta cuando se decide realizar su aplicación. Lo que diferencia una situación de otra es el grado de agitación o movimiento en el que se encuentra el producto. De forma práctica, es posible caracterizar cada etapa de una pintura mediante, el valor de la velocidad de corte al que está sometido en ese momento. La caracterización reológica de un fluido es uno de los criterios esenciales en el desarrollo de productos en el ámbito industrial. Frecuentemente, éstas determinan las propiedades funcionales de algunas sustancias e intervienen durante el control de calidad, el diseño de operaciones básicas como bombeo, mezclado, envasado, almacenamiento y estabilidad física.

Una pintura se encuentra sometida a valores reducidos de velocidad de corte cuando se encuentra en su etapa de almacenamiento, ya que básicamente el producto se encuentra envasado y estático, esperando a ser transportado al lugar donde va a ser aplicado. Conforme aumenta el movimiento del envase de pintura, por ejemplo en el momento en que se transporta el producto de la fábrica a la tienda o cuando el pintor abre la lata y remueve la pintura antes de aplicarla, el grado de cizalla al que esté sometido aumenta. Por último, para situaciones típicas de las etapas de fabricación y aplicación de la pintura, el valor de la velocidad de corte bajo el cual se encuentra, alcanza los mayores niveles posibles. Con esta información, es posible la interpretación de los perfiles reológicos de

diferentes pinturas con el fin de poder predecir su comportamiento en las distintas situaciones en las que pueda encontrarse el producto.

Para conocer las propiedades reológicas de una pintura es necesario medir la fuerza necesaria para producir la deformación [3]. Así pues, la caracterización reológica de una pintura permite determinar cómo fluirá en distintas condiciones, durante su fabricación, transporte, almacenamiento o utilización. La deformación es el cambio en el tamaño o forma de un cuerpo debido a esfuerzos internos producidos por una o más fuerzas aplicadas sobre el mismo o la ocurrencia de dilatación térmica.

Los esfuerzos ejercidos pueden ser de tipo extensional, de cizalla o de compresión, tal como se ve en la Figura 2.1.

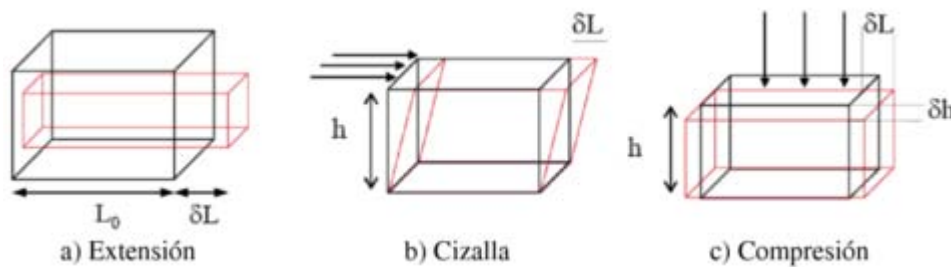


Figura 2.1. Ejemplos de deformaciones

2.1.1 Viscosidad

La viscosidad es una propiedad de los fluidos que tiende a oponerse al flujo cuando se le aplica una fuerza, entre más alta sea la viscosidad de un fluido mayor resistencia al flujo opondrá. [4]. La viscosidad (η) se estima como el esfuerzo de corte (τ) y el rapidez de deformación ($\dot{\gamma}$) (Ecuación 2.1.1-1) [33].

$$\eta \equiv \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

(Ec.2.1.1-1)

La unidad típica para este parámetro es el Pa.s. La viscosidad de un fluido Newtoniano, se suele representar con la letra griega μ , pero para fluidos no newtonianos la viscosidad aparente se suele representar entonces con la letra η . [6]

2.1.2 Caracterización reológica de los fluidos

Los ensayos que se realizan para establecer las propiedades de un fluido, o para compararlas con otros fluidos (o con el mismo fluido en diferentes condiciones) se hacen controlando el esfuerzo o el gradiente de velocidad aplicado.

Las pruebas que se realizan son:

- Pruebas de flujo de corte simple
- Pruebas oscilatorias de pequeña amplitud de deformación,

2.1.3 Variación de la viscosidad con la velocidad de deformación o cizalla

Una gran cantidad de fluidos, casi todos de interés industrial, presentan desviaciones de la ley de Newton (Ec.2.1.2-1), según la cual la viscosidad (η) es la constante de proporcionalidad entre el esfuerzo (σ) y la rapidez de corte ($\dot{\gamma}$), por lo que se dice que el comportamiento es newtoniano (no hay cambio estructural) [7]; la diferencia básica entre el comportamiento newtoniano y el no newtoniano es la estructura, de forma que aquellos fluidos con las moléculas simples (agua, metanol, etanol, etc.) presentan un comportamiento newtoniano en contraposición de aquellos (disoluciones de polímeros, polímeros fundidos, etc.) que a la aplicación de un esfuerzo crítico modifica la estructura y

por lo tanto la viscosidad del fluido.. En general como se muestra en la Figura 2.2, en cualquier fluido no newtoniano la viscosidad depende de la velocidad de cizalla.

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{Ec. 2.1.2-1})$$

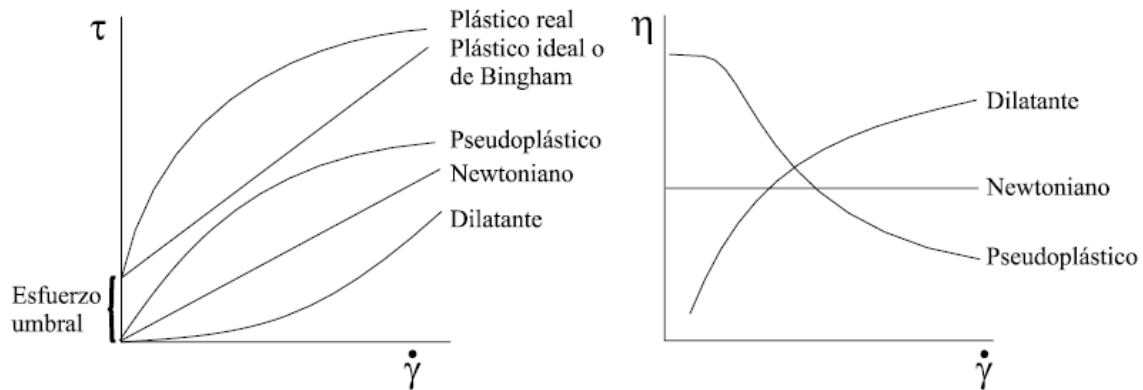


Figura 2.2. Curvas de flujo para distintos tipos de comportamientos.

Cabe destacar los comportamientos que a continuación se describen:

- Comportamiento dilatante (shear thickening): Lo presentan aquellos fluidos que ven aumentada su viscosidad al incrementar la velocidad de cizalla aplicada, causado por reorganizaciones en su microestructura [3].
- Comportamiento Pseudoplástico (shear-thinning): Son materiales que se ven reducida su viscosidad al aumentar la velocidad de deformación, como por ejemplo sustancias que se encuentran en emulsiones, suspensiones o dispersiones [3].
- Comportamiento plástico de Bingham con: Estos fluidos, para iniciar su movimiento requieren vencer un esfuerzo inicial infinito o punto de cedencia y al graficar en escala lineal exhibiendo una relación entre el esfuerzo de corte y la velocidad de corte.[34].

-

2.1.4. Variación de la viscosidad con el tiempo de aplicación de la cizalla

A menudo los valores de viscosidad encontrados para unos determinados valores de velocidad de corte no se mantienen constantes conforme aumenta el tiempo de aplicación de la deformación. Si el valor de esta viscosidad disminuye es el caso de un fluido *tixotrópico* (viscosidad estructural o shear thinning). Esta es común en el campo de las pinturas, adhesivos, etc. Las causas más comunes que provocan la variación de la viscosidad con el tiempo suelen estar asociadas a ruptura o formación de agregados coloidales e interacciones que formen una estructura reticular en la muestra. Experimentalmente es difícil detectar diferencias entre la pseudoplasticidad o la tixotropía ya que los efectos combinados de la cizalla y el tiempo pueden suponerse durante una medida, con el inconveniente añadido de que la mayoría de los fluidos tixotrópicos son pseudoplásticos [6].

2.1.5. Viscoelasticidad

Cuando un cuerpo es sometido a una fuerza externa, se puede distinguir idealmente dos comportamientos extremos: comportamiento elástico y comportamiento viscoso. El comportamiento elástico es propio de los sólidos rígidos, en los cuales la energía de deformación se recupera totalmente cuando desaparece la fuerza, recuperándose la forma original. El comportamiento viscoso en cambio, es típico de los fluidos, los cuales se deforman de modo no reversible, ya que la energía de deformación se disipa en forma de calor y no se recupera la forma original al desaparecer la fuerza. En la práctica, la mayoría de los materiales tienen comportamiento intermedio entre dos extremos, de manera que disipan parte de la energía de deformación al fluir, mientras que almacenan otra parte, que se utiliza en recuperar parcialmente la forma original al desaparecer la fuerza externa. Estos

materiales reciben el nombre de viscoelásticos. El estudio de la viscoelasticidad implica relacionar el esfuerzo cortante, la deformación y el tiempo mediante una ecuación reológica de estado. En el caso de que tanto el esfuerzo como la deformación sean lo suficientemente pequeños como para que ambas magnitudes se puedan describir a lo largo del tiempo mediante ecuaciones diferenciales lineales de coeficientes constantes, el material se encuentra dentro del rango de viscoelasticidad lineal. El comportamiento viscoelástico lineal de un fluido puede relacionarse con su estructura, por eso, el estudio de la viscoelasticidad lineal de los fluidos es de gran utilidad a la hora de conocer los mecanismos de espesamiento y la microestructura de los sistemas a nivel molecular [7].

2.2 Pinturas base agua

Una pintura se define como una mezcla heterogénea de varias sustancias o productos que una vez aplicada y seca se transforma en una película continua sin pegajosidad y con las características para las que ha sido concebida [8]. Básicamente, una pintura consta de una suspensión o disolución de una resina en un disolvente adecuado. De hecho, la fórmula de una pintura se caracteriza por la gran cantidad de compuestos que la constituyen. Cada uno de ellos tiene una función concreta, y su naturaleza determinará las propiedades físicas y químicas tanto de la pintura fluida como de la pintura seca. [9]. Entre los componentes presentes en la formulación de una pintura en base acuosa, se destacan los siguientes:

1. Los *colorantes*, son compuestos orgánicos o inorgánicos cuya misión es proporcionar a la pintura color y poder de cubrición.
2. Las *cargas*, son en general de naturaleza inorgánica, aportan cuerpo y dan estructura y viscosidad.

3. *Resinas o ligantes*, son productos cuya misión es la de mantener unidas las partículas sólidas, pigmentos y cargas, una vez la pintura está seca, con el fin de que actúe como formador de película.

4. Los *disolventes*, se llama así al agua y otros productos de naturaleza orgánica cuya misión es la de dar a la pintura una viscosidad óptima, sirven también para solubilizar las resinas y regular la velocidad de evaporación. La utilización de disolventes que no disuelven al ligante es frecuente en la formulación de pinturas en este caso se les nombra como *cosolventes*.

5. *Aditivos*, son productos que se dosifican en pequeñas cantidades para facilitar el proceso de fabricación de la pintura, crear condiciones adecuadas para que el secado se produzca de forma correcta y para estabilizar la pintura en el periodo de almacenamiento.

2.2.1 Propiedades generales de la pintura base agua

Las pinturas protectoras deben presentar tolerancia a los defectos de preparación de superficies, facilidad de aplicación por métodos diversos, aptitud para un secado / curado adecuado y rápido en diferentes medios ambientales [4].

- *Buena resistencia al agua y baja absorción*. Esta propiedad está relacionada con la cantidad de agua que resulta absorbida por la película, en condiciones de equilibrio, en los espacios intermoleculares del polímero.

- *Resistencia a la transferencia al vapor de agua*. Este fenómeno es particularmente importante porque depende de la naturaleza del material formador de película.

- *Resistencia al pasaje de iones.* La membrana debe actuar como barrera para controlar los procesos difusionales conducentes a la penetración de iones cloruro, sulfato, carbonato, etc. que inician o aceleran la cinética de los procesos corrosivos.
- *Resistencia a la intemperie.* Esta propiedad se manifiesta, luego de prolongada exposición al medio ambiente, por una buena retención de propiedades decorativas y protectoras.
- *Resistencia a los agentes químicos.* Las estructuras pintadas, particularmente las industriales, están expuestas a eventuales salpicaduras de álcalis, ácidos, solventes, etc.
- *Resistencia a las bacterias y hongos.* Los microorganismos particularmente actúan en pinturas y recubrimientos de base acuosa. La actividad biológica no es significativa en pinturas líquidas de base solvente orgánica ni tampoco en la película seca de estos materiales. Las bacterias desarrollan su ciclo biológico esencialmente en el envase, tomando como nutrientes algunos componentes orgánicos (aditivos reológicos, etc.). [14]

2.2.2 Composición de pinturas emulsionadas

Como se mencionó en la sección previa, las pinturas base aguas están constituidas de diferentes compuestos principalmente de los que se hablan en este apartado serán los disolventes (cosolventes), aditivos, pigmentos, etc. [10].

2.2.3 Aditivos en formulaciones de pinturas

Los aditivos son tan indispensables en la formulación de recubrimientos plásticos como la sal y pimienta en la comida. Para cumplir las múltiples funciones se utilizan los siguientes aditivos:

1. Humectantes
2. Espesantes
3. Otros aditivos: Agentes de neutralización.

1. **Humectantes.** La función de humectantes en la formulación de pinturas consiste en incorporar las cargas y los pigmentos en el sistema acuoso, optimizar su dispersión y estabilizarla [10]. Como ya se ha indicado, estos productos se utilizan casi exclusivamente en pinturas acuosas con objeto de reducir la tensión superficial. Se trata de surfactantes de bajo peso molecular, en este tipo de pinturas se utilizan tensoactivos aniónicos o no iónicos; los tensoactivos catiónicos y anfóteros pueden reaccionar con el sistema tensoactivo de las dispersiones poliméricas y causar su inestabilidad. La Mayor parte de los productos utilizados son no iónicos, como los nonil fenoles (nonil fenol 9-10M de óxido de etileno, octil fenol 10 moles de óxido de etileno, etc.), en menor medida se utilizan tensoactivos aniónicos como las sales sódicas de ácido dodecibenceno sulfónico, las sales sódicas de ésteres sulfatados y ésteres del ácido fosfórico.

Los aditivos humectantes tienen un marcado efecto en una serie de características de la formulación de la pintura: [11]

- Intensidad de color
- Poder cubriente
- Floculación

- Brillo

Los surfactantes utilizados en la humectación de pinturas acuosas tienen un HLB (Balance Hidrófobo- Lipófilo) cercano a 13; los valores superiores son excesivamente hidrofílicos y producen espuma, los valores inferiores excesivamente hidrofóbicos se comportan como emulsionantes.

2. Espesantes. Los aditivos reológicos son componentes clave en pinturas, recubrimientos y tintas, ya que controlan las características y propiedades de los productos líquidos. Sin estos aditivos especiales, esos medios serían tan fluidos como el agua. Durante la aplicación; las pinturas salpicarían en todas las direcciones, tendrían poco poder cubriente y su vida útil sería mucho más corta. Los modificadores reológicos permiten a los formuladores ajustar el comportamiento de flujo de pinturas y recubrimientos. De esa manera los pintores se benefician de la viscosidad y mejoran las características de aplicación. Los modificadores reológicos reducen el goteo y las salpicaduras de la pintura cuando se aplica con brocha o rodillo. Se mejora la resistencia al colgado de la pintura gracias a un aumento rápido, pero controlado de la viscosidad después de la aplicación. Durante el transporte y el almacenamiento de la pintura, los modificadores reológicos evitan la sedimentación de los pigmentos en una formulación, garantizan que el producto final alcance el equilibrio deseado entre consistencia, durabilidad y buenas propiedades de aplicación [15]. En especial en pinturas base agua, la gran interdependencia de las materias primas del recubrimiento, como resinas, surfactantes o pigmentos, requiere mucha experiencia y conocimientos para lograr el perfil reológico perfecto [12].

Aunque la dispersión podría volver a conseguirse por agitación, la sedimentación en el envase da una imagen negativa al cliente, ya que aparentan inestabilidad, y parece que la

pintura se ha estropeado. Cuando la pintura está recién aplicada su viscosidad ha de ser alta para evitar descolgamiento, pero también ha de permitir, durante un cierto período de tiempo, que la pintura fluya levemente, para favorecer el nivelado de la misma sobre la superficie recubierta y así evitar que se noten las típicas marcas que dejarían, por ejemplo, el rodillo o la brocha, y conseguir un recubrimiento liso y uniforme. Cuando la pintura se está aplicando, momento en el que se está siendo sometida a máxima cizalla, su viscosidad ha de ser baja para facilitar su aplicación, pero lo suficientemente alta como para permitir depositar una capa de pintura de espesor adecuado, y con buen poder cubriente.

En resumen, todas estas consideraciones están ligadas de una u otra manera al comportamiento reológico, tanto a un gradiente de aplicación como en reposo. En términos reológicos, esto se traduce que a velocidad de cizalla baja, asimilable al reposo, la viscosidad de la pintura ha de ser relativamente alta, mientras que, al aumentar el gradiente de velocidad, ésta debe disminuir gradualmente como se puede observar en la Figura 2.3.

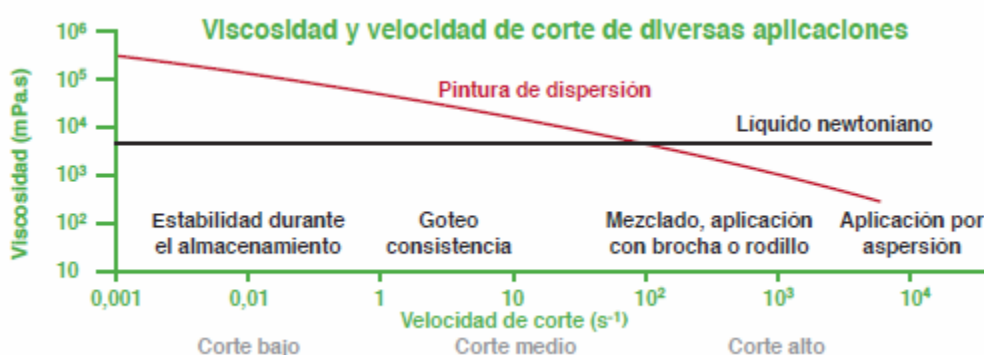


Figura 2.3. Distintas velocidades de corte y aplicaciones de la pintura

3. Agentes de neutralización

Generalmente se neutralizan los productos y se ajusta el pH con amoníaco concentrado. Es de bajo costo y una vez aplicado al recubrimiento se evapora, disminuyendo la sensibilidad del material al agua. El amoníaco debe evitarse en pinturas ecológicas.

2.2.4 Modificadores reológicos utilizados en la pintura

Aquí se expondrán los modificadores reológicos utilizados en formulaciones de pinturas a base agua, así como su comportamiento. Se entenderá como eficiencia de un espesante la cantidad de polímeros que es necesario añadir a un medio acuoso para obtener una viscosidad determinada a unas condiciones de rapidez de deformación fijas. Por tanto, un espesante será más eficiente cuando menos concentración se necesite para producir el espesamiento adecuado [16].

1. Polímeros no asociativos

Fueron los primeros polímeros utilizados como espesantes, desde que empezaron a desarrollarse las pinturas base agua para uso industrial. Su mecanismo principal es que se hinchan con el agua y toman un espacio en la pintura. Para que la eficiencia del espesante sea significativa, es necesario un peso molecular relativamente elevado.

Aunque el mecanismo de espesamiento propuesto para estos polímeros presupone que no hay interacción entre las moléculas de polímeros y las partículas de resina, en algunos casos determinados se ha visto que se produce floculación y esto puede desestabilizar la emulsión. Partiendo de la celulosa purificada se obtiene gracias a una reacción química

controlada con diversos agentes químicos derivados de la celulosa más o menos soluble en agua y de potencial definido de espesamiento.

En la industria de recubrimientos encontramos en uso una serie de espesantes celulósicos, y será el técnico el que deberá saber definir el más conveniente para cada aplicación como se muestra en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 .Tipos de espesantes celulíticos.

<i>Espesantes celulósicos en pinturas plásticas</i>	
<i>Tipo de celulosa</i>	<i>Abreviado</i>
Hidroxietilcelulosa	HEC
Metilcelulosa	MC
Metilhidroxietilcelulosa	MHEC
Metilhidroxipropilcelulosa	MHPC
Hidroxipropilcelulosa	HPC
Carboximetilcelulosa	CMC el único derivado de carácter aniónico

a) HEC (Hidroxi etil celulosa)

En el mercado predomina la HEC. Son productos de buena solubilidad en agua fría y caliente. HEC destaca por su hidrofília que brinda, a diferencia de los otros derivados de la celulosa, sus beneficios son:

- Eficiente humectación de cargas y pigmentos,
- Compatibilidad con pastas pigmentarias,
- Estabilidad de la dispersión de cargas y pigmentos evitando la floculación de pigmentos,
- Reducida tendencia a formar espuma,

- Reducida tendencia al descolgado de pinturas en paredes o superficies verticales,
- Buena brochabilidad de pinturas,
- Buena retención de agua y tiempo abierto prolongado, y
- Buena resistencia al frote húmedo.

Para disolver HEC en agua se puede proceder de diferentes maneras, siempre respetando el cuidado de evitar una reacción muy rápida con agua, que conduce a la producción de granos insolubles. El más común es humectando HEC en un disolvente polar miscible en agua, preferiblemente, alcohol etílico, alcoholes de cadena larga y cetonas. La proporción de HEC y este solvente puede ser 1:1. De esta forma se acelera el hinchamiento de la celulosa notablemente sin riesgo de grumos. El mecanismo de actuación de este tipo de espesante se basa en la formación de una estructura tridimensional, de mayor o menor capacidad, mediante el establecimiento de puentes de hidrogeno. La dosificación en pinturas de este tipo de espesantes suele ser del 0.4%, aproximadamente; a estas proporciones, se consigue una ligera tixotropía en los productos.

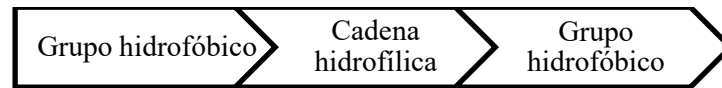
Algunos productos son tratados especialmente y presentan una solubilidad retardada de hasta 10 minutos, de manera que evitan la formación de grumos, para optimizar la solubilidad, se ajusta el pH a un valor alcalino y/o se aumenta ligeramente la temperatura del agua. Dado a su carácter no iónico, la Hidroxi-etil celulosa no se ve afectada por las sales inorgánicas presentes en las pinturas plásticas.

2. Espesantes asociativos

Estos espesantes modernos llamados asociativos han ampliado notablemente las posibilidades para ajustar la reologías de los sistemas acuosos. Por acción de espesantes

asociativos el formulador puede controlar precisamente la viscosidad del sistema en los diferentes rangos de cizalla. Los espesantes asociativos se componen de un polímero sintético hidrofílico de estructura lineal o ramificada soluble en agua en el cual una cantidad definida de ramificaciones terminan con un grupo hidrofóbico.

El esquema de un espesante asociativo podría ser:



Este efecto espesante es complejo y variable en toda la escala de cizalla al que esté expuesto el material, por eso hablamos de modificadores de reología. Será importante para el formulador entender su mecanismo de espesamiento para atinar con la reología deseada. Estos espesantes se caracterizan básicamente por la interacción de los grupos hidrofóbicos entre sí y con los otros componentes del sistema desarrollado así su efecto espesante. La base del mecanismo para modificar la reología se compone de varias interacciones moleculares que producen un anclaje entre los componentes del sistema. De aquí se deriva el nombre genérico de espesantes asociativos.

Las interacciones moleculares las agrupamos de la siguiente manera:

- Por agrupación de los grupos hidrofóbicos del espesante entre sí, se forma una red que abarca toda la fase acuosa y genera un espesamiento pseudoplástico bastante resistente a la deformación y aumentando el límite de fluidez;
- Por su asociación muy fuerte entre los grupos hidrofóbicos del espesante con las partículas de dispersión se incorporan y fijan estas partículas de polímero en la red del espesante y homogeneizada la mezcla de los componentes;

- La asociación del espesante con otros componentes del sistema como son las cargas y colorantes incrementan, aunque en menor escala, el efecto del espesante y disminuye el salpicado;

- Disolventes y electrolitos disminuyen la dominancia hidrofóbica de los grupos terminales e influyen la fuerza de espesamiento en el sistema.

Diferenciamos tres tipos de espesantes asociativos según su poder de espesamiento en:

- Espesantes *low shear (bajo corte)*, eficiente en el rango de valores bajos de cizalla,
- Espesantes *mid shear (medio corte)*, eficiente en valore intermedio de cizalla, y
- Espesantes *high shear(alto corte)*, eficientes en alta cizalla.

a) HASE (Espesante poliacrílicos asociativos)

Se caracterizan por tener un cuerpo polimérico acrílico del tipo de los espesantes acrílicos estándar llamados ASE copolimerizado, con monómeros especiales de cortas cadenas laterales con grupos hidrofóbicos para desempeñar el efecto asociativo. Como consecuencia de una participación fuerte de la cadena acrílica ácida predomina su tendencia a formar un gel en el agua con una pronunciada hidrofilia [10]. Los polímeros HASE se espesan a un pH superior a 7 mediante la repulsión de aniones carboxilato en la estructura central polimérica. No obstante, los polímeros HASE presentan una viscosidad mejorada por que los grupos hidrofóbicos se agregan juntos en la fase de agua de forma similar a la manera en que los surfactantes forman micelas. Estas modificaciones hidrofóbicas pueden asociarse entre sí de forma intermolecular o intramolecular, o en combinación con otros materiales hidrofóbicos, especialmente látex y surfactantes en una formulación de recubrimiento como se muestra en la Figura 2.4. [12].

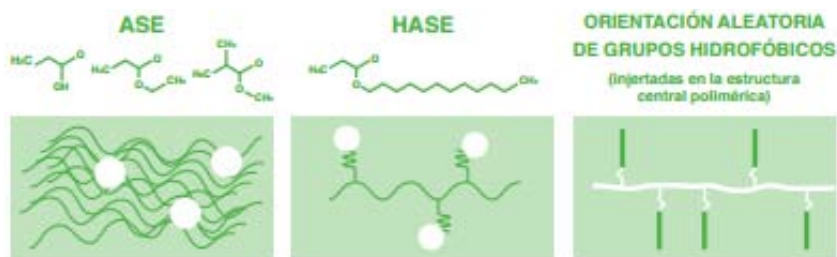


Figura 2.4. Estructura de un espesante tipo HASE y un espesante tipo ASE.

Estos polímeros son modificadores reológicos, no solo por su desempeño técnico en el sector de los recubrimientos, como su buen flujo y nivelación y eliminación de salpicaduras como rodillo. Pero a su vez cuentan con sus limitaciones como que son sensibles a los pH ácidos y pierden viscosidad en el entintado [12].

2.2.5 Características Fisicoquímicas de los modificadores reológicos en pinturas.

- **Estabilidad de pH**

Cada emulsión se diseña de una forma concreta y tiene un pH determinado. De forma general, la mayor parte de las pinturas plásticas se ajustan a un pH entre 7-8, sin embargo las basadas en polímeros asociativos se ajustan a valores de pH superiores de 8-9, lo cual mejorara sensiblemente su estabilidad. En este caso es necesario indicar que la emulsión debe mantenerse durante todo el proceso entre los pH indicados. Los ajustes de pH pueden efectuarse con soluciones amoniacaes, soluciones de hidróxido sódico o determinadas aminas [8].

- **Disolventes**

El disolvente es la parte volátil de una pintura líquida, es la parte que, una vez obtenido el film seco, desaparece de este. Los disolventes son los responsables de dar a la pintura

líquida una consistencia adecuada para la comercialización del producto; deben dar a la pintura la estabilidad necesaria en almacén y deben a su vez proporcionar la reología adecuada para la aplicación. Los disolventes deben solubilizar el ligante o resina, y deben hacerlo tanto en el envase como durante todo el proceso de evaporación, o sea, durante todo el proceso de secado y formación del film seco. La función principal del cosolvente es mantener la película húmeda y prolongar el secamiento, nivelación, brochabilidad; esto se debe al punto de ebullición del cosolvente que generalmente es mayor al del agua, permitiendo que su evaporación se realice en un mayor tiempo [13]. Los cosolventes pueden utilizarse para diluir las soluciones obtenidas de los disolventes verdaderos, se debe tener en cuenta que el exceso de cosolvente puede hacer que la pintura sea inestable durante el proceso de evaporación de los disolventes durante el secado o en el envase. El agua disuelve muchos productos, preferentemente inorgánicos, existen otros productos orgánicos solubles como los ésteres de celulosa, la goma xantana, etc. El agua destinada a la fabricación de pinturas debe ser blanda, con una dureza inferior a 1, o sea que la concentración en iones Ca^{++} y Mg^{++} debe ser muy baja, ya que la presencia de estos puede desestabilizar el sistema.

- **Colorantes**

Los colorantes son sustancias insolubles y opacas para aportar color y poder de cubrición a la pintura. Los colorantes pueden ser naturales o sintéticos, inorgánicos u orgánicos, la elección se debe efectuar en función de las características que se desean obtener.

A continuación veremos los colorantes utilizados en el presente trabajo para la fabricación de las pinturas obtenidas:

- a) **Bióxido de titanio**

Es el colorante blanco por excelencia, posee un elevado poder de cubrición y su resistencia a los agentes químicos muy elevada, según su aplicación la partícula recibe un tratamiento especial con aluminio y sílice sin descartar otros metales como el zinc, manganeso, y un tratamientos de tipo orgánico, con el fin de modificar sus características de dispersión, estabilidad de color, etc.

Los colorantes cumplen en general con este requisito en solventes orgánicos pero pueden contener sustancias solubles en medios acuosos y cierta inestabilidad en medios alejados de la neutralidad (valores de pH ácidos o alcalinos) lo que puede generar bleeding (partes solubles difunden hacia la capa aplicada) o blooming (difusión y posterior cristalización de la parte soluble del pigmento sobre la superficie) [18].

b) Colorantes magentas

El colorante magenta de mayor uso es el magenta de quinacridona. De naturaleza orgánica, presenta buen poder colorante y alta resistencia a la intemperie, entre otras. Por el contrario, no resulta de fácil dispersión [14].

c) Colorantes azules

Poseen muy baja resistencia a la luz, a los ácidos y a los álcalis. Es estable a la luz y a la intemperie, aunque es de difícil dispersión. Es el colorante orgánico más consumido [14].

d) Color y resistencia del color

Esta característica es el resultado de un efecto fisiológico debido a la interacción de la luz, en el interior de un sistema, con sus componentes [14]. Cabe mencionar que, el color está

determinado por la absorción y reflexión selectiva de las diferentes longitudes de onda que conforman la luz blanca.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este apartado se describen los materiales, reactivos y dispositivos utilizados en el desarrollo de este estudio.

3.1 Reactivos

1. Pintura Comercial 1 (HASE)
2. Pintura Comercial 2 (HEC)
3. Prepintura Blanca sin Humectante, sin Cosolvente y sin Espesantes.
4. Espesante Alto Corte (AC)
5. Espesante Medio Corte (MC)
6. Espesante Bajo Corte (BC)
7. Nonil Fenol 10 moles (H1)
8. Nonil Fenol 5 moles (H3)
9. Etilenglicol (CS1)
10. Dietilenglicol (CS2)
11. Modificador de pH
12. Colorante Azul
13. Colorante Magenta

3.2 Formulación

Para obtener 1 litro de pintura final se requiere pesar 1,072.0 gr de pre-pintura, correspondientes a 862.9 ml, quedando disponibles 137.1mL para los ingredientes restantes. Este volumen, por lo tanto, corresponde a la suma de humectante, cosolvente, espesantes y agua. Las variaciones en las cantidades de humectante, cosolvente y

espesantes que se realicen deberán ser compensadas con agua de tal manera que el volumen final de la pintura sea siempre el mismo (un litro en este caso). Por lo tanto, un litro de la pintura de referencia (Pintura comercial 1 (HASE)) contiene en su formulación lo siguiente (ver Tabla 3.1):

- Prepintura: 1,072.0 g que equivalen a 862.9 mL
- Humectante, nonil fenol etoxilado de 10 moles de óxido de etileno en una concentración de 0.41% en peso sobre el total de fórmula (5.0 g).
- Cosolventes, etilenglicol al 0.76% y dietilenglicol al 1.14% en peso sobre total de fórmula (9.2 y 13.8 g, respectivamente)
- Espesantes: espesante de bajo corte, contenido 0.82% en peso sobre total de fórmula (10.0 g, de los cuales la pre-pintura ya contiene 3.58 g para prevenir asentamiento de la pigmentación), y 0.5% en peso de espesante de medio corte (6.1 g).
- Agua: se requieren 96.6 g de agua para alcanzar los 137.1 mL que completan 1 L de pintura.

Tabla 3.1. Formulación para obtener 1 litro de pre-mezcla sin entintar.

Función	Descripción	Peso, g	Densidad, g/mL	Volumen, mL	% Peso
Prepintura	Prepintura	1072.00	1.242	862.90	88.41
Humectante (H1)	Nonil fenol 10 M	5.00	1.060	4.72	0.41
Cosolvente 1 (CS1)	Etilen glicol	9.20	1.112	8.27	0.76
Cosolvente 2 (CS2)	Dietilen glicol	13.80	1.120	12.32	1.14
Espesante 1	Bajo corte *	6.42	1.060	6.06	0.53
Espesante 2	Medio corte	6.10	1.060	5.75	0.50
Disolvente	Agua	100.0	1.000	100.00	8.25
	Total	1212.52		1000	100

*Nota: * La Pintura comercial 1 contiene en total 10.0 g de espesante de bajo corte, considerar de en la prepintura se agregaron 3.58g para prevenir asentamiento.*

Fuente: Proyecto CONACYT-COMEX No.221784

En la Tabla 3.2, se muestra el ajuste de la formulación de la pintura de referencia pintura comercial 1 con las cantidades y porcentajes de cada uno de los componentes utilizados para obtener una muestra a nivel laboratorio de 150 ml. Actualmente, esta pintura tiene una especificación de 105 – 117 unidades Krebs (viscosímetro Stormer), dejándola normalmente en la media de especificación, 111.0 ku's. Para efectos comparativos, la referencia es la muestra identificada como Pintura comercial 1 (HASE).

Tabla 3.2. Formulación para obtener 150 ml de pre-mezcla sin entintar.

Función	Descripción	Peso, g	Densidad, g/mL	Volumen, mL	%Peso
Prepintura	Prepintura	160.80	1.242	129.44	88.41
Humectante (H1)	Nonil fenol 10 M	0.75	1.060	0.71	0.41
Cosolvente 1 (CS1)	Etilen glicol	1.38	1.112	1.24	0.76
Cosolvente 2 (CS2)	Dietilen glicol	2.07	1.120	1.85	1.14
Espesante 1	Bajo corte *	0.96	1.060	0.91	0.53
Espesante 2	Medio corte	0.92	1.060	0.86	0.50
Disolvente	Agua	15.00	1.000	15.00	8.25
	Total	181.87		150.00	100.00

Fuente: Proyecto CONACYT-COMEX No.221784

Se utilizaran parámetros fijos como se muestran en la Tabla 3.3:

Tabla 3.3. Parámetros fijos

Constantes	Nivel
Química de resina	Fijo
Concentración de resinas	Fijo
Concentración de espesantes	Necesario para 110KU
Química de espesantes	Fijo HASE
Química de colorantes	Fijo
Concentración de colorantes	Fijo 6% volumen

Fuente: Proyecto CONACYT-COMEX No.221784

Y parámetros variables como se observan en la Tabla 3.4:

Tabla 3.4. Parámetros variables

Variables	Nivel
Química de cosolventes	Se puede variar
Concentración de cosolventes	De 0.5% a 2.5% en peso
Química de humectantes	Se puede variar
Nivel de humectantes	De 0.05% a 0.3% en peso
Peso molecular del espesante	Se puede variar pero se requiere que desarrollen viscosidades en el rango de aprox 100 s-1
Química de hidrófobos del espesante	Se puede variar pero no se hará síntesis por lo que se está limitando a lo disponible en el mercado

Fuente: Proyecto CONACYT-COMEX No.221784

3.3 Diseño experimental

En la Figura 3.1, se muestra el número aproximado de muestras, y las posibles combinaciones de humectantes, cosolventes y espesantes en la formulación a optimizar.

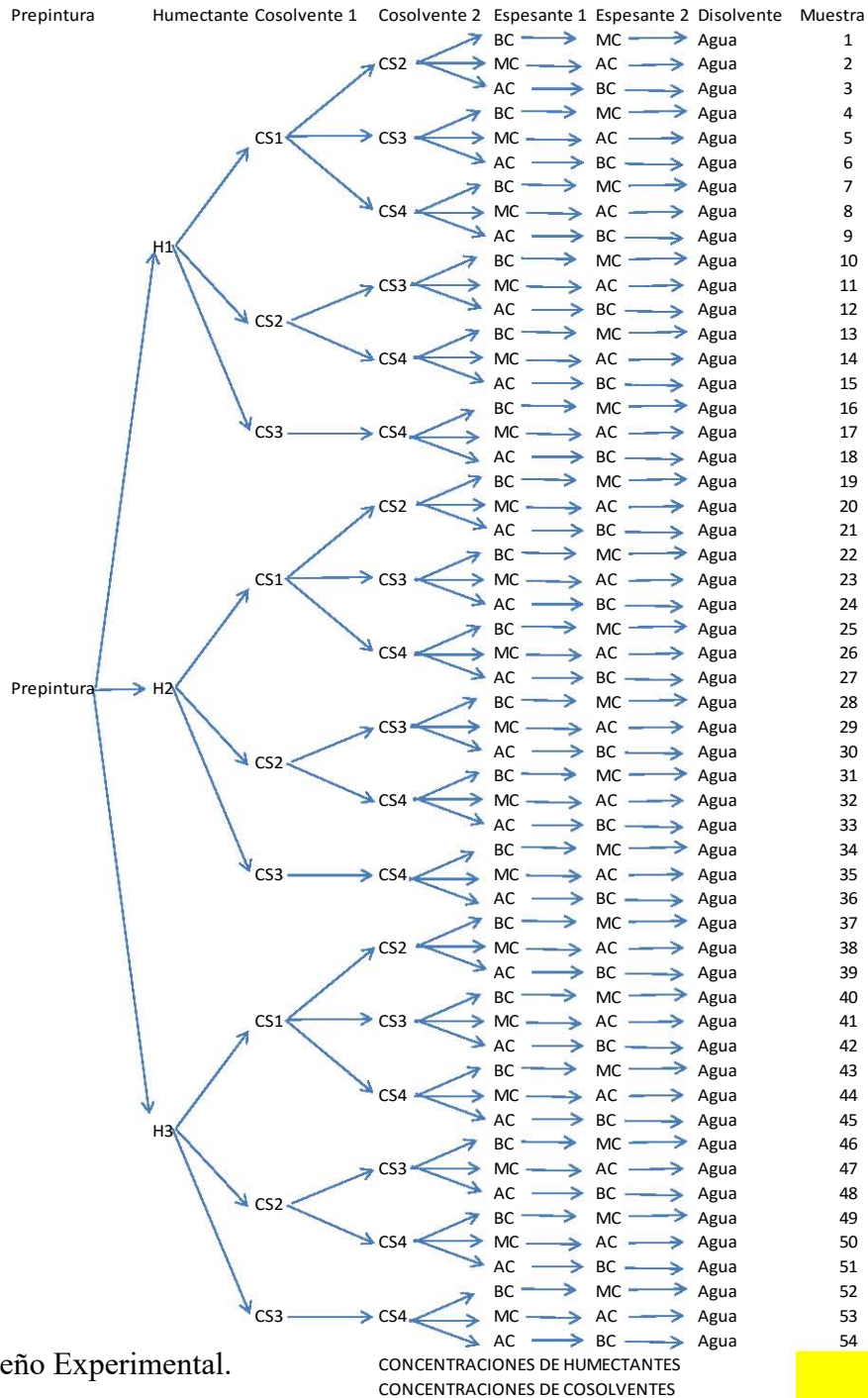


Figura 3.1. Diseño Experimental.

162
324

3.4 Metodología

La metodología seguida para la elaboración de cada una de las muestras de pintura se dividió en cuatro etapas: las primeras dos etapas son para obtener pre-mezclas con las mejores condiciones de humectante y cosolventes, que muestren menor abatimiento de la viscosidad a 100 s^{-1} .

En la tercera etapa se estudió el efecto de tres diferentes tipos de espesantes, a distintas concentraciones para obtener las mejores condiciones de la viscosidad a 100 s^{-1} .

Los espesantes utilizados:

- Bajo corte
- Medio corte
- Alto corte

Finalmente, la cuarta etapa consistió en proceso de entintado de las mejores condiciones de pre-mezcla, utilizando azul y magenta como colorantes.

3.5 Proceso de fabricación de una pintura

1. Previo a tomar la muestra de pre-pintura base, ésta debe estar completamente homogénea, por lo que se recomienda mezcla con agitador de propelas a una velocidad alrededor de 500 RPM; o bien, a la velocidad que garantice una adecuada homogenización de cada uno de los componentes.

2. La adición de los materiales: humectante y cosolvente debe ser en constante agitación, a la velocidad suficiente para obtener un buen mezclado (homogeneidad).

3. Los espesantes adicionarlos en agitación, y previamente diluidos con agua, por lo menos en una relación 1:1 para un mejor mezclado y evitar la formación de grumos.

4. Dar 15 a 30 minutos de agitación una vez agregado el espesante, o el tiempo que sea necesario para tener un mezclado uniforme.

5. Se tiene especificado un pH entre 8.5 – 9.5 en la pintura final. Se tiene muestra de modificador de pH en caso de ajuste con algún espesante.

6. Una vez obtenida la pintura final ésta se procede a entintar la base blanca. La concentración del colorante es del 5% en volumen, por ejemplo, para preparar 1 L de pintura, la relación quedaría de 950 mL de pintura con 50 ml de colorante.

Los colorantes empleados para el estudio fueron el magenta con una densidad de 1.11 g/mL y azul con densidad de 1.21 g/mL. Después de su fabricación, las pinturas generalmente son entintadas, y por último diluidas de acuerdo al cliente final. La dilución máxima recomendada es del 15% en volumen. Lo antes mencionado se expone en la Figura 3.2.

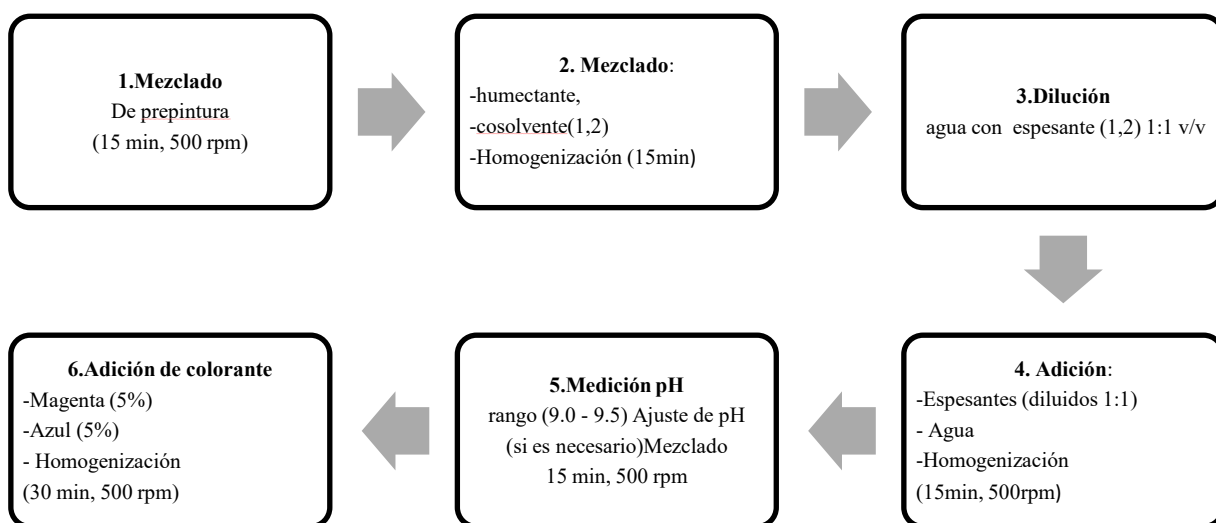


Figura 3.2. Diagrama de flujo del proceso de obtención de pintura.

3.6 Caracterización reológica de las muestras de pinturas

El equipo que se empleó para la caracterización de las muestras de pintura fue un reómetro de esfuerzos controlado ARG-2 (Figura 3.3).



Figura 3.3. Reómetro de esfuerzos controlados ARG-2

Las pruebas reológicas para este estudio se hicieron con una geometría que consiste en un plato donde se coloca 3.5 mL de pintura, la geometría localizada en la parte superior del reómetro desciende una determinada distancia en donde hace contacto con el fluido y empieza a rotar a un rango de velocidades (todo lo anterior se hace desde la interface de un ordenador), a una temperatura de 24°C. A partir de esta caracterización se obtuvieron los resultados de las pruebas de cizalla simple, pruebas de viscosidad compleja, pruebas oscilatorias y vida de anaquel.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Efecto de espesantes sobre la viscosidad a la cizalla simple de la pre-mezcla.

A partir de las concentraciones de humectantes y cosolventes, obtenidas previamente se procedió a variar los distintos tipos espesantes realizando las siguientes combinaciones: bajo corte/alto corte, alto corte/medio corte, comparando las curvas de viscosidad a la cizalla con la formulación de pintura comercial donde se utiliza una relación de espesantes bajo corte/medio corte. Estas pruebas consisten en la aplicación de una velocidad de deformación en cizalla simple y estudiar la variación de la viscosidad en función del tiempo. En la Figura 4.1 se muestra el comportamiento de la viscosidad con respecto a la velocidad de cizalla, observamos las curvas de viscosidad de las pinturas sin entintar Nonil fenol de 5M al mismo porcentaje de concentración (p/v), variando la concentración del cosolvente 2, con una mezcla de espesantes bajo corte- alto corte, estas se comparan con las curvas de viscosidad de la pintura comercial 1(HASE) y 2 (HEC) observando el comportamiento reológico es de un fluido pseudoplástico como se reporta en la literatura [3].

Se puede observar que a 100 s^{-1} , la mezcla que presenta mayor viscosidad es H3 Nonil Fenol 5M a 0.41% con cosolvente 2 a 0.5%, espesante bajo corte – alto corte a 0.5% p/v, como se muestra en la Figura 2.4 [12] el comportamiento que tienen las pinturas, la viscosidad debe ser relativamente alta a este tiempo para que permita una fácil aplicación y un buen poder cubriente.

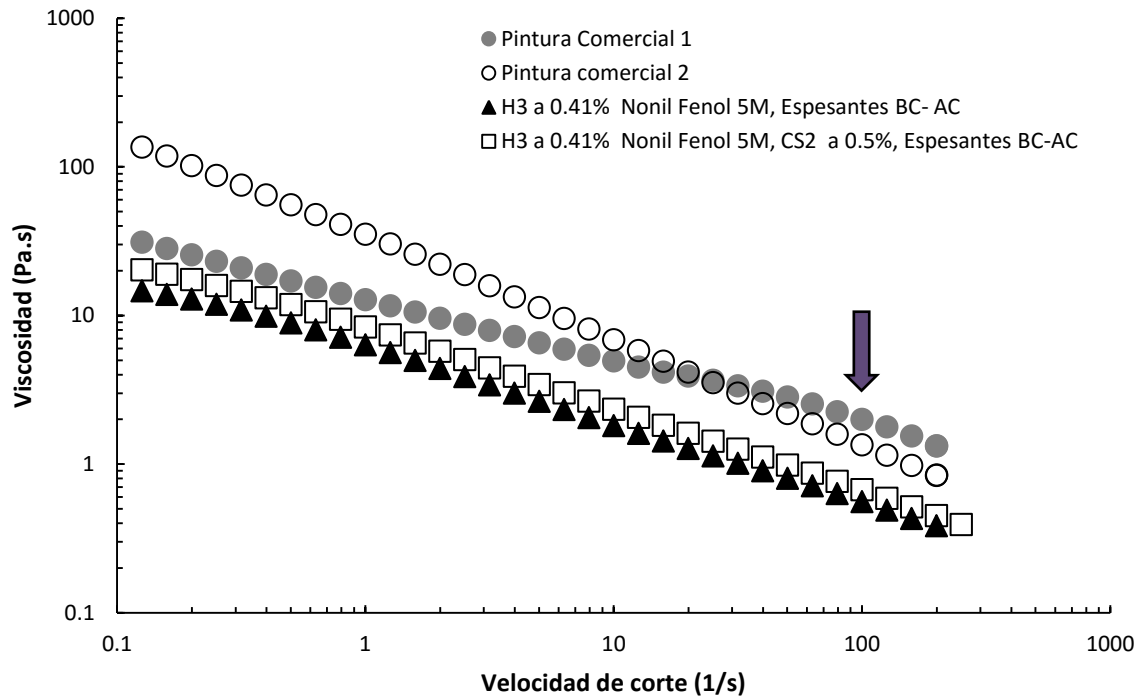


Figura 4.1. Nonil Fenol 5 M a 0.41%, Espesantes Bajo corte (BC)-Alto corte (AC)

En la Figura 4.2 se comparan las curvas de viscosidad de la pintura sin entintar, a diferencia de la Figura 4.1 la combinación de los espesantes es de medio corte – alto corte; a 100 s^{-1} se traduce que la velocidad de cizalla alta la viscosidad de las pinturas sin entintar son ligeramente bajas comparando con las de la pintura comercial 1(HASE) y 2 (HEC), pero más estables que la mezcla de espesantes bajo corte – alto corte, como se reporta en la literatura esto es debido a que la mezcla de estos dos tipos de espesantes hacen más estable la formula a velocidades de cizalla más alta [10-12] y por lo tanto lo suficientemente alta para que la pintura mantenga sus características estables.

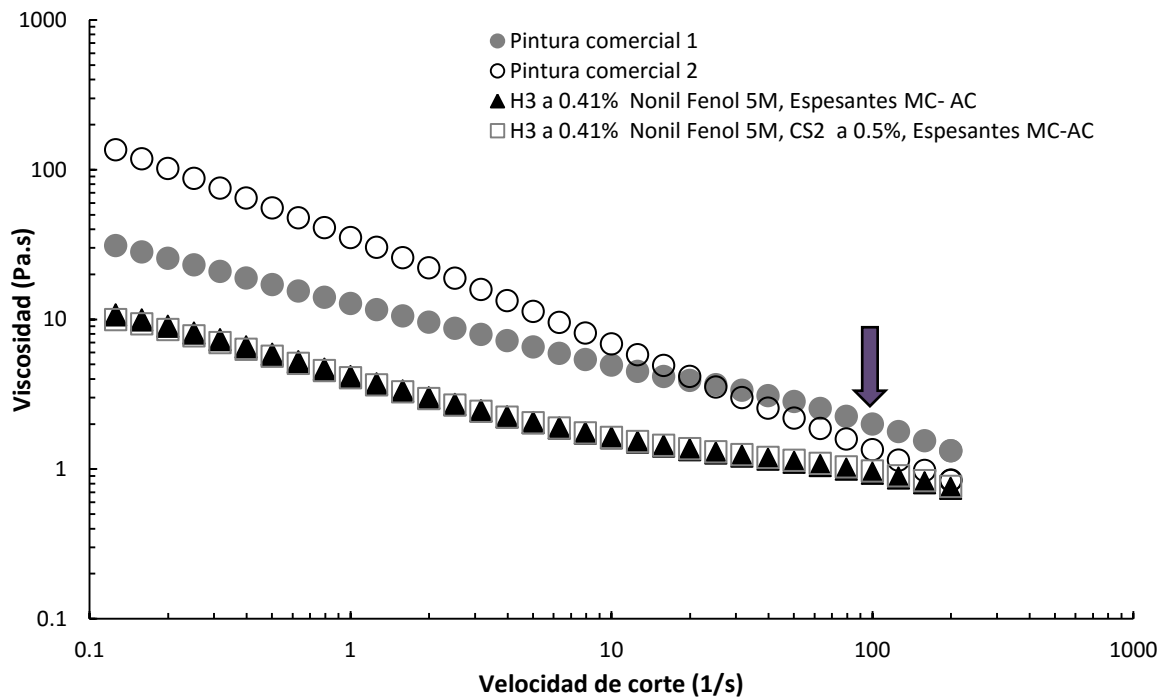


Figura 4.2. Nonil Fenol 5 M a 0.41%, Espesantes Medio corte (MC)-Alto corte (AC)

En la Figura 4.3, se muestra la curva de viscosidad en relación de espesantes bajo corte (BC) - medio corte (MC) de las formulaciones que presentaron mejores condiciones de humectantes y cosolventes en una etapa previa, comparando con respecto a la pintura comercial 1 (HASE) y pintura comercial 2 (HEC). Para una concentración de 1% p/v de espesante aumenta una década la viscosidad a los 100 s^{-1} , pero se obtiene un marcado efecto elástico (efecto Weissenberg), además de que no es fácil de manipular y se pierde la fluidez la pintura.

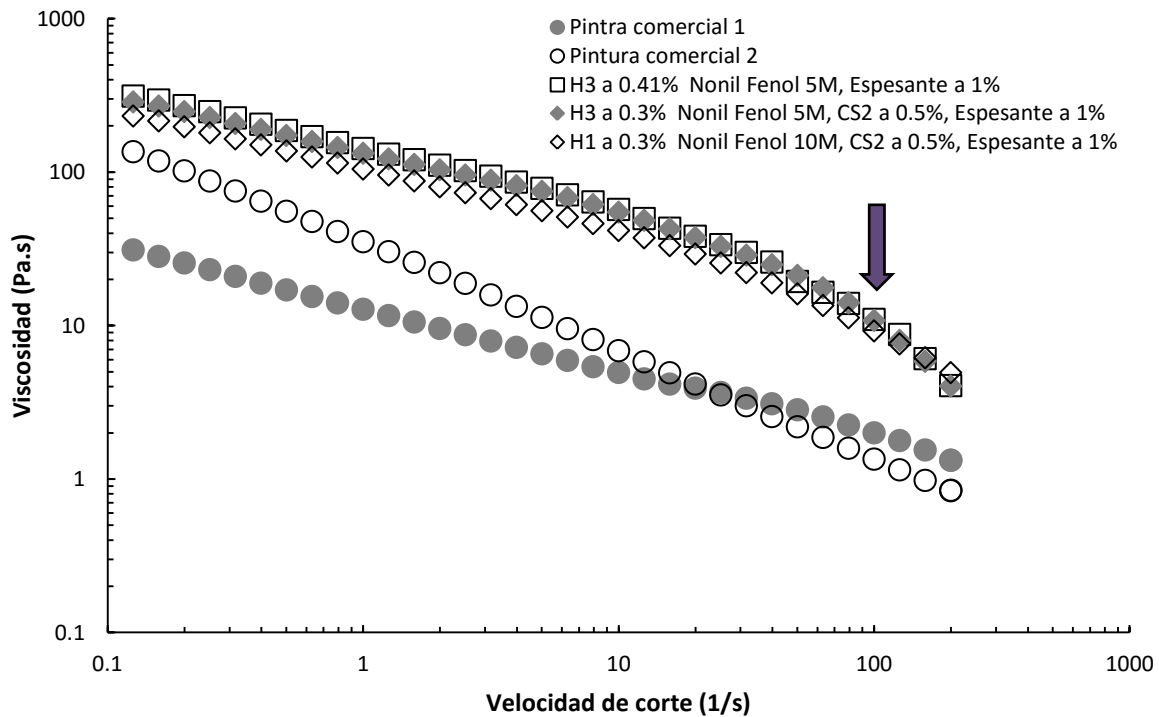


Figura 4.3. Efecto de espesantes Bajo corte (BC)-Medio corte (MC) a diferente concentración

Por lo tanto, comparando las Figuras 4.1, 4.2 y 4.3, se tiene que la mezcla de espesantes adecuada es la que contiene una mezcla de espesantes de bajo corte – medio corte, haciendo referencia en lo reportado en la literatura [10,12] la mezcla de estos dos espesantes mantienen la viscosidad a niveles manejables donde no se presenta un efecto Weissenberg, por lo tanto, es recomendable usar concentraciones menores de los espesantes (0.5 a 0.7% en peso), ya que de esta forma se evita que la pintura en el momento de aplicación (100 s^{-1}) no presente descolgamiento, ni salpicaduras y que su aspecto sea bueno.

4.2 Efecto de entintado sobre la viscosidad a la cizalla simple de la pre-mezcla

Una de las etapas fundamentales en la preparación de la pintura es la dispersión del colorante, la cual se lleva a cabo en un medio líquido denominado vehículo, como se explica en el marco teórico [18].

4.2.1 Entintado con Magenta

Una vez obtenidas las pre-mezclas que presentaron mejores condiciones de espesantes, se procedió a entintar utilizando colorante magenta a una concentración de 5% en volumen de la muestra total porcentaje brindado por COMEX. En la Figura 4.4 se muestran las mejores condiciones de viscosidad de las pre-mezclas entintadas, en este caso siguiendo la recomendación de variar la una concentración de espesantes de 0.5% a 0.7% en peso. Se observa que a una concentración de mezcla de espesantes (BC-MC) de 0.7% p/v la curva de viscosidad aumento considerablemente con respecto a las pinturas comerciales 1 (HASE) y 2 (HEC) entintadas y sin entintar a 100 s^{-1} , sin embargo, se generó un efecto Weissenberg (propiedades elásticas al flujo) bastante pronunciado, por lo cual se recomienda manejar una concentración de espesante Bajo corte (BC)- Medio corte (MC) de 0.6% p/v con una concentración de humectante de 0.41%, y una concentración de cosolvente² a 0.5%, en la cual se observó que a 100 s^{-1} se presenta una mayor viscosidad con relación a la muestra original (pintura comercial 1 (HASE)) y las muestras comerciales ya entintadas.

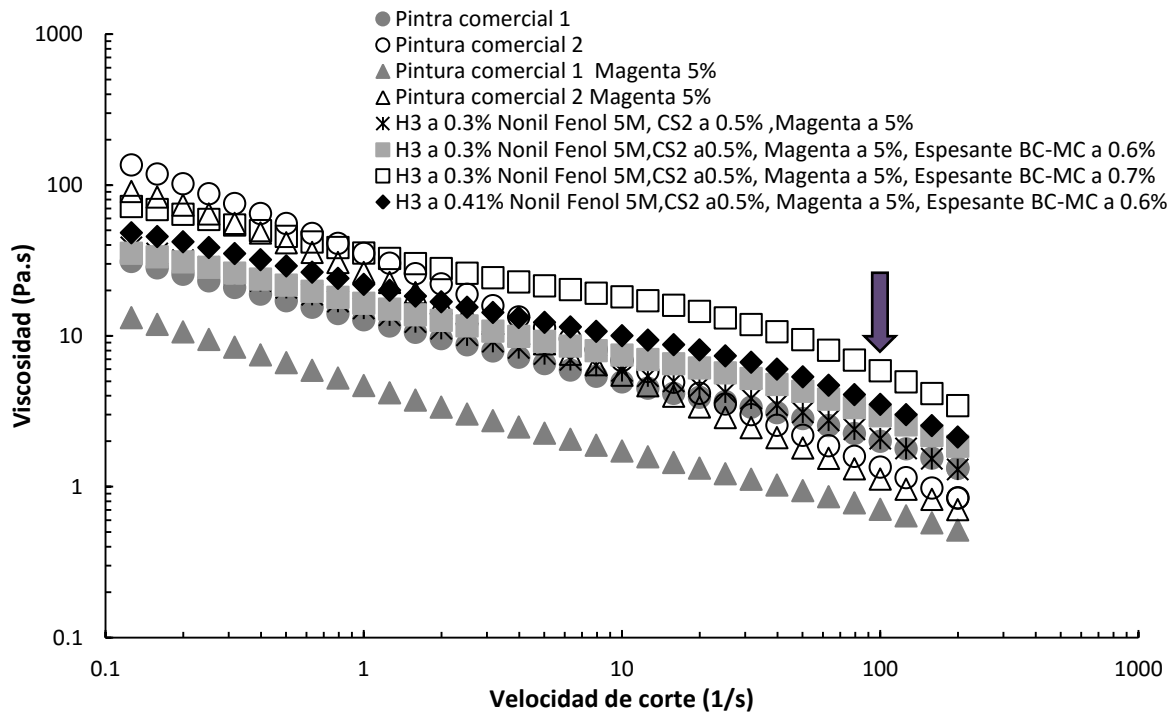


Figura 4.4. Efecto de entintado con colorante Magenta a diferente concentración de humectante y espesante.

4.2.2 Entintado con Azul

Utilizando las pre-mezclas que presentaron mejores condiciones de mezcla de espesantes, se procedió a entintar ahora empleando el colorante azul a una concentración de 5% en volumen de la muestra total porcentaje brindado por COMEX. En la Figura 4.5 se muestran las mejores condiciones de pre-mezclas entintadas, en este caso siguiendo la recomendación de utilizar una concentración de espesantes de 0.5% a 0.7% en peso. Se observa que a una concentración de 0.7% en peso se tiene un aumento de viscosidad en todo el intervalo de flujo, que incluso alcanza la curva de viscosidad de la muestra de referencia de pintura comercial 2 (HEC). Sin embargo genera un efecto Weissenberg bastante pronunciado como se pudo observar en las muestras entintadas con magenta, por lo cual la concentración óptima de espesante que se recomienda emplear de acuerdo a los resultados de viscosidad fue de 0.6% en peso, con una concentración de humectante de

0.41% y una concentración de cosolvente² de 0.5%, esta presenta una menor viscosidad en el envase a comparación que la pintura comercial 2 entintada, mientras que al momento de la aplicación que es a los 100 s^{-1} esta muestra mantiene una mayor viscosidad que las pinturas comerciales 1(HASE) y 2 (HEC) sin entinar y entintadas.

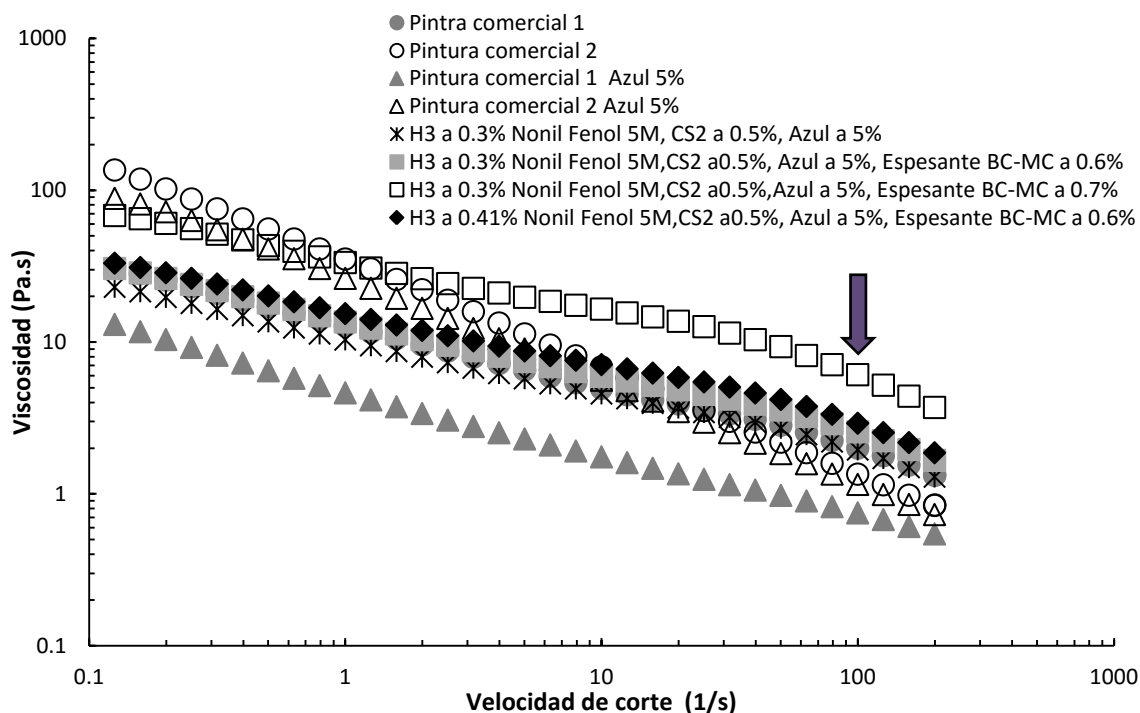


Figura 4.5. Efecto de entintado con colorante Azul a diferente concentración de humectante y espesante.

Por lo tanto en las Figuras 4.4 y 4.5 se muestra el mismo comportamiento pseudoplástico en todo el intervalo de flujo para los dos distintos colorantes (magenta y azul); se observa que al momento del proceso de entintado la viscosidad baja a comparación de las muestras comerciales no entintadas, esto es debido a que la mezcla de espesantes asociativos es sensible con los colorantes [10,12].

4.3 Condiciones óptimas de entintado

En la Figura 4.6, se muestran las mejores condiciones entintadas con azul y magenta, utilizando una mezcla de cosolventes (Etilenglicol-Dietilenglicol) o un solo cosolvente (Etilenglicol), comparándolas con las muestras de referencia de pintura comercial 1 (HASE) y 2 (HEC) entintadas y sin entintar. Podemos observar que dichas muestras presentan una mayor viscosidad en todo el intervalo de flujo. En la Figura 4.6 para las muestras entintadas con colorante magenta, se observó que a 100 s^{-1} la viscosidad es ligeramente mayor en la muestra que contiene un solo cosolvente (etilenglicol) a comparación de la muestra preparada con una mezcla de cosolventes. Comparando las muestras entintadas con las muestras de pintura comercial 1 (HASE) entintada, se observa que a bajas velocidades la viscosidad es mayor, pero al momento del aplicado que es a los 100 s^{-1} la viscosidad de las pinturas preparadas es 10 veces mayor que la pintura comercial 1 (HASE) entintada. En la Figura 4.6 se puede observar también que las muestras entintadas con colorante azul, en estas muestras se presenta el mismo efecto que hubo en las muestras entintadas con magenta, en las formula donde se utilizó solo un cosolvente que fue el etilenglicol se nota un incremento mayor de la viscosidad a comparación de la que utilizo una mezcla de cosolventes etilenglicol- dietilenglicol, y a su vez manteniendo una mayor viscosidad a los 100 s^{-1} a comparación de la pintura comercial 1 (HASE) y 2 (HEC) entintadas con azul, de acuerdo a lo reportado por COMEX en el proyecto no. 221784.

Teniendo que las pinturas entintadas con magenta muestran incremento de la viscosidad de un 75% y 45% para entintado azul respecto a la pintura comercial 1(HASE); esto se debe a que el colorante magenta y el colorante azul son muy ácidos y difíciles de estabilizar. Además, todas las muestras tienen el mismo comportamiento adelgazante a la cizalla simple en ambos colorantes. Sin embargo, cuando las pre-mezclas son entintadas con

colorante azul muestran un mayor abatimiento de la viscosidad a diferencia de la Magenta, tal como se observa en la Figura 4.6.

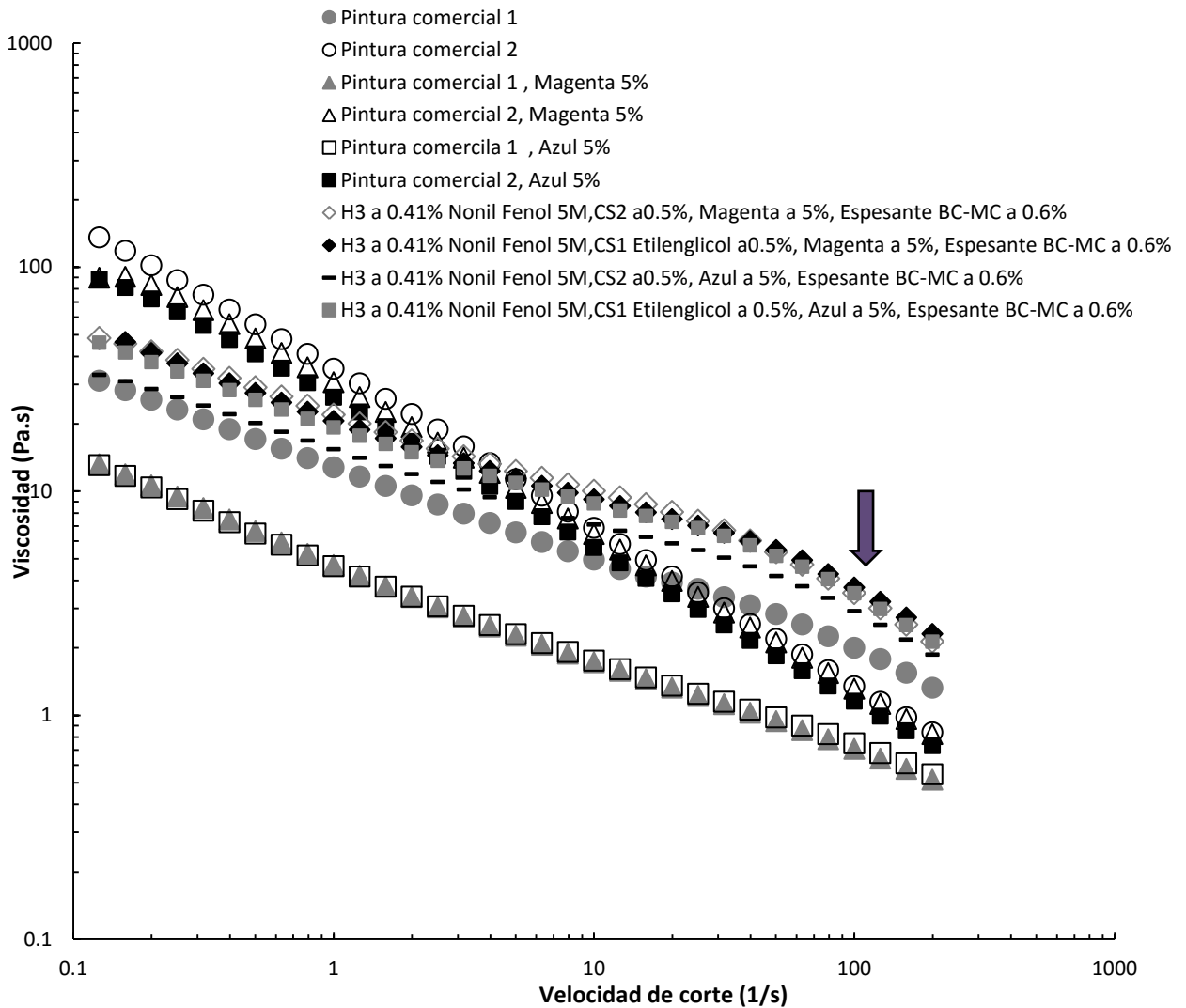


Figura 4.6. Mejores condiciones de entintado

4.4 Pruebas viscoelásticas

4.4.1 Viscosidad compleja (η^*)

En las Figuras 4.7 y 4.8 se presentan las curvas de la viscosidad compleja η^* respecto al flujo oscilatorio (frecuencia, ω), en las mejores condiciones de entintando.

En la Figura 4.7 se observan las muestras entintadas en magenta, donde el Nonil Fenol 5M, Etilenglicol y/o Dietilenglicol a 0.5%, espesantes a 0.6% p/v, magenta a 5%, la viscosidad compleja disminuye al aumentar la frecuencia pero sigue siendo mayor que la viscosidad que la pintura comercial 1 (HASE) y 2 (HEC) entintada con magenta.

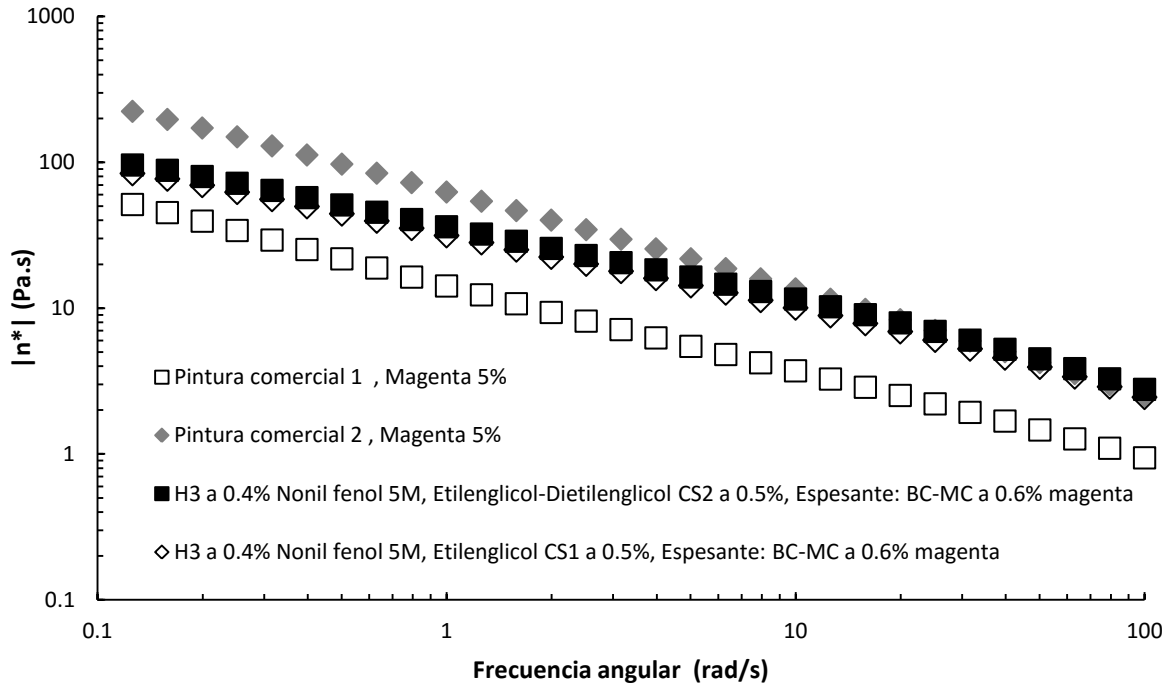


Figura 4.7. Curva de viscosidad compleja de las mejores condiciones (Nonil Fenol 5M, Etilenglicol y/o Dietilenglicol a 0.5%, espesantes a 0.6%) Colorante Magenta

En las Figura 4.8 se presentan las curvas de la viscosidad compleja η^* respecto al flujo oscilatorio (frecuencia, ω), presentando la mejor muestras entintada con colorante azul, la muestra con Nonil Fenol 5M como humectante, Etilenglicol y/o Dietilenglicol a 0.5% como cosolvente, y con espesantes al 0.6% p/v, un comportamiento muy similar a las de corte simple ($n < 1$), y un aumento de la viscosidad compleja respecto a la pintura comercial 1(HASE)y pintura comercial 2 (HEC).

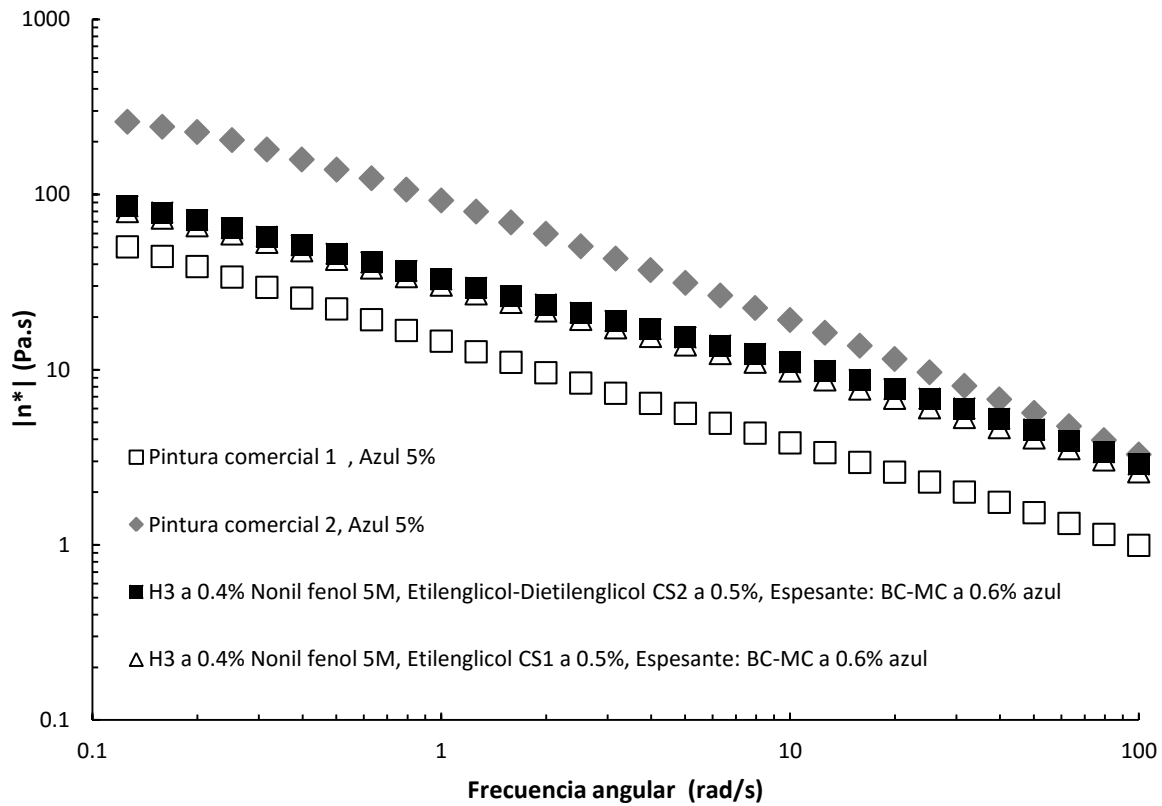


Figura 4.8. Curva de viscosidad compleja de las mejores condiciones (Nonil Fenol 5M, Etilenglicol y/o Dietilenglicol a 0.5%, espesantes a 0.6%) Colorante Azul

4.5 Pruebas Oscilatorias

Los ensayos oscilatorios permiten caracterizar las propiedades viscosas y elásticas de distintos fluidos, se llevan a cabo a esfuerzos bajos, para asegurar la permanencia de la viscosidad lineal. El módulo elástico está asociado con la energía almacenada en el material, mientras que el módulo viscoso está asociado con la energía disipada por el material.

4.5.1 Módulos viscoelástico en el entintado con Magenta

Se realizaron además de la viscosidad compleja, pruebas de flujo oscilatorio siguiendo la evolución de los módulos viscoelásticos (G' y G'' vs ω) en las mejores pre-mezclas

obtenidas (Figuras 4.9 y 4.10) para observar su estabilidad mecánica al flujo y los cambios respecto a la estructura [4]. En la Figura 4.9 se observa la prueba de flujo oscilatorio de la muestra óptima con entintado magenta, donde se observa que las muestras pintura comercial 1 y la que contiene una mezcla de cosolvente etilenglicol-dietilenglicol tienen el mismo comportamiento donde el módulo viscoso predomina sobre la elástica ($G'' > G'$), estas dos muestras contienen espesante tipo HASE; con respecto a la pintura comercial 2 que contiene un espesante tipo HEC se encuentra un punto de cruce con la muestra que contiene etilenglicol- dietilenglicol en el módulo viscoso .

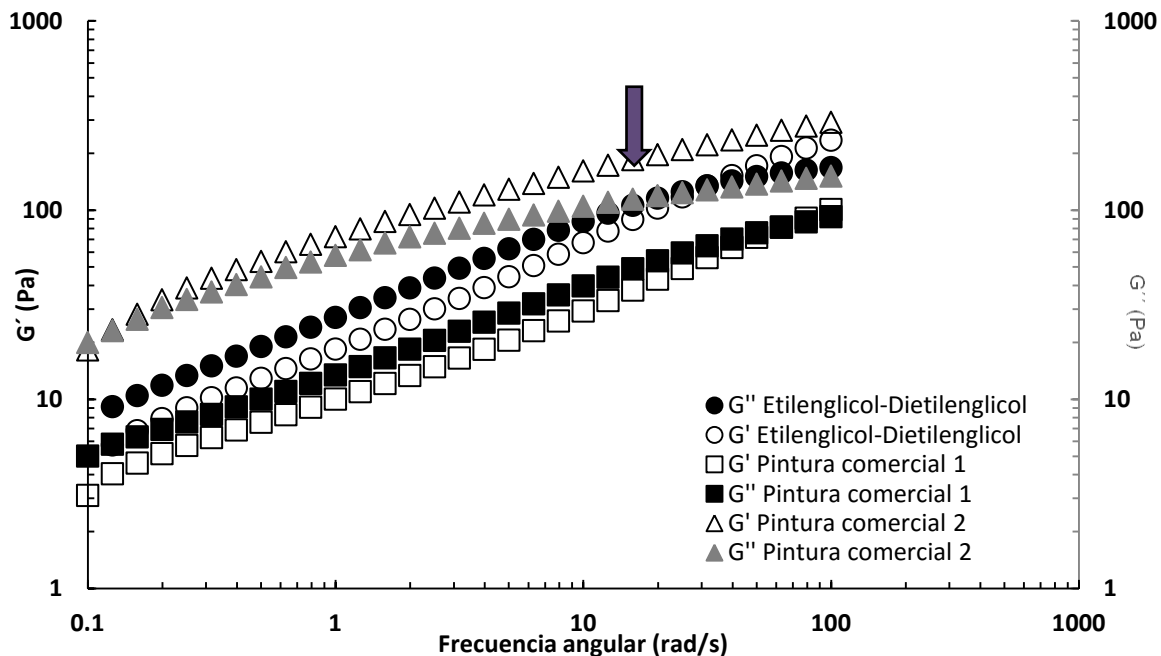


Figura 4.9. Prueba Oscilatoria Nonil Fenol 5 M, Etilenglicol-Dietilenglicol, CS2 a 0.5%, Espesantes a 0.6%, Colorante Magenta

En la Figura 4.10 se muestra la prueba oscilatoria de la muestra Nonil Fenol 5M a 0.41% con un solo cosolvente Etilenglicol a 0.5%, espesante tipo HASE a 0.6% y la muestra que contiene CS1 (etilenglicol) se comportan como un semilíquido y la energía usada en la deformación del material está asociado con el módulo viscoso ($G'' > G'$) y se puede

observar un punto de cruce en la componente viscosa de la muestra de pintura comercial 2 (HEC).

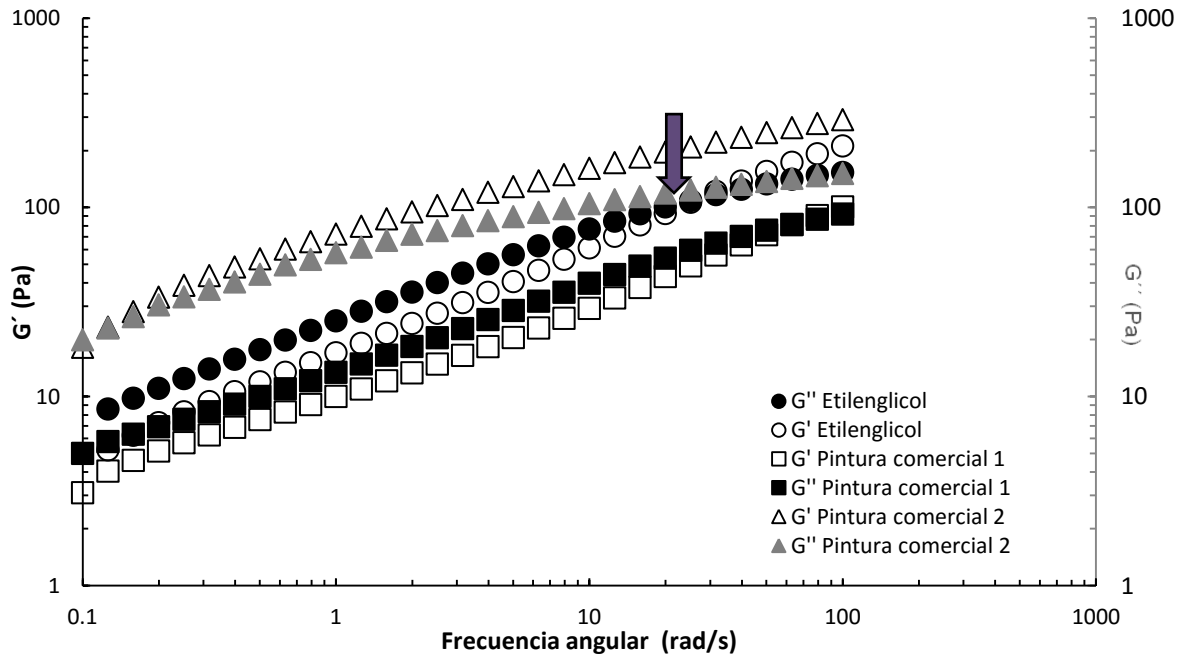


Figura 4.10. Prueba Oscilatoria Nonil Fenol 5 M, Etilenglicol CS1 a 0.5%, Espesantes a 0.6%, Colorante Magenta

4.5.2 Módulos viscoelástico en el entintado con Azul

Las pruebas oscilatorias a las mejores pre-mezclas obtenidas en el proceso de entintado con colorante azul, presentaron un comportamiento viscoelástico (Figuras 4.11 y 4.12) predominando la componente viscosa sobre la elástica ($G'' > G'$) al igual como se mostro en las muestras entintadas con color magenta. Se observa en la Figura 4.11 un punto de cruce a tiempos cortos en la pintura comercial 2 (con espesante tipo HEC) y la muestra que contiene etileglicol-dietileglicol y espesante tipo HASE.

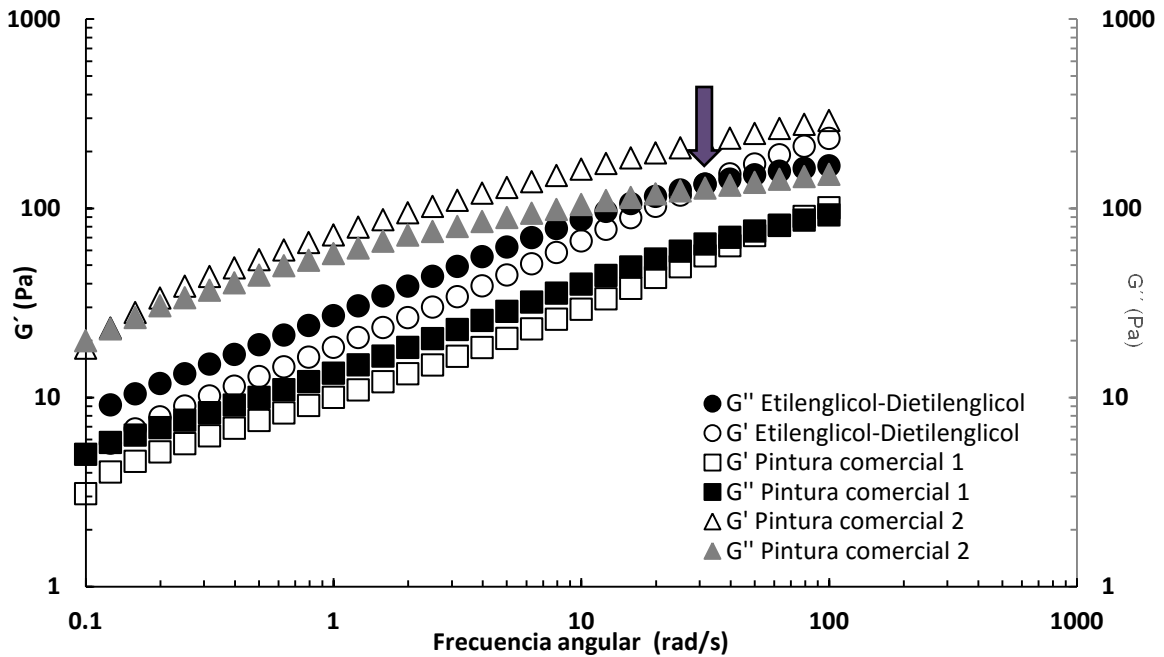


Figura 4.11. Prueba Oscilatoria Nonil Fenol 5 M, Etilenglicol-Dietilenglicol, CS2 a 0.5%, Espesantes a 0.6%, Colorante Azul.

Como se muestra en la Figura 4.12 se da el mismo comportamiento del punto de cruce con la pintura comercial 2 (HEC) y la muestra que solo tiene CS1 (etilenglicol) y su comportamiento es muy parecido a cuando se usa una mezcla de cosolventes (etilenglicol-dietilenglicol).

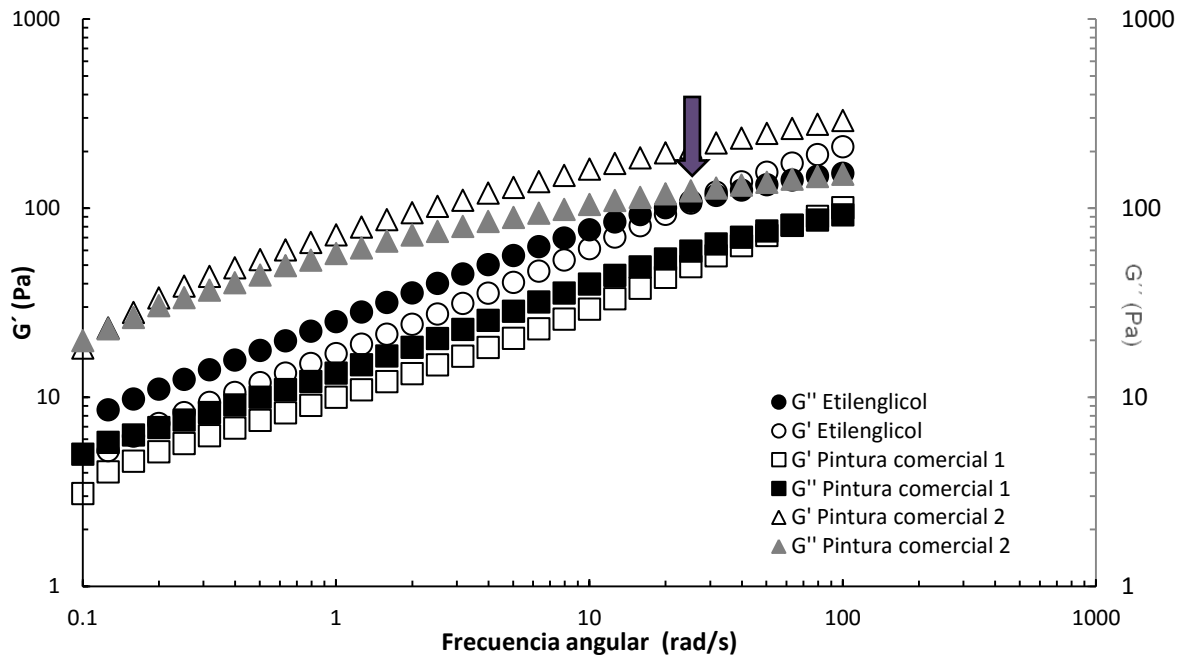


Figura 4.12. Prueba Oscilatoria Nonil Fenol 5 M, Etilenglicol CS1 a 0.5%, Espesantes a 0.6%, Colorante Azul

En conclusión, en las Figuras 4.9, 4.10, 4.11 y 4.12 se representa la estabilidad de muestras cuando se encuentran almacenadas [Cunningham et. Al 2007], y por consecuencia los puntos de cruce que se observan en ambas figuras significa que la pintura tiene un comportamiento pseudosólido a altas frecuencias.

4.5.3 Mejores condiciones de entintado

Cabe mencionar que las muestras: Nonil Fenol 5M, Etilenglicol y/o Dietilenglicol a 0.5%, espesantes a 0.6%, con colorante magenta, presentan un punto de cruce, con un orden muy similar en magnitud de 21.83 rad/s, a estas condiciones de entintado a frecuencias altas (tiempos cortos) el material no tiene tiempo para relajarse y su comportamiento es más elástico. (Figura 4.13).

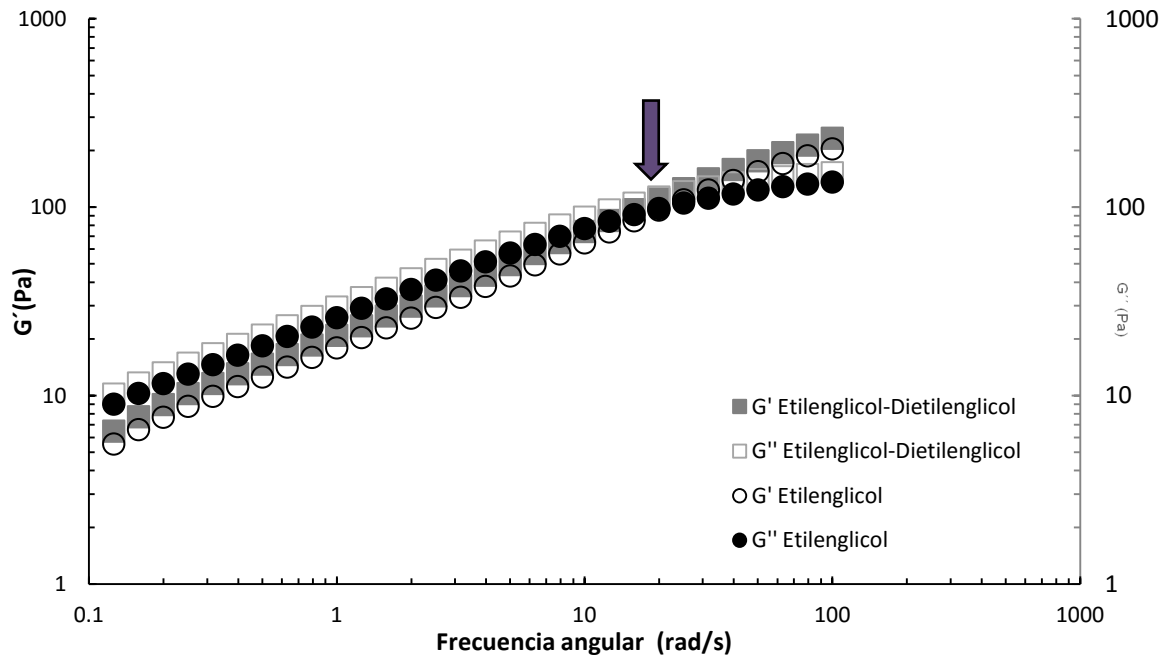


Figura 4.13. Pruebas Oscilatorias Mejores condiciones (Nonil Fenol 5M, Etilenglicol y/o Dietilenglicol a 0.5%, espesantes a 0.6%) Colorante Magenta

Finalmente, las muestras con Nonil Fenol 5M, Etilenglicol y/o Dietilenglicol a 0.5%, espesantes a 0.6% con colorante azul, presentan un punto de cruce muy similar en orden de magnitud de 27.26 rad/s a frecuencias altas (tiempos cortos) (Figura 4.14).

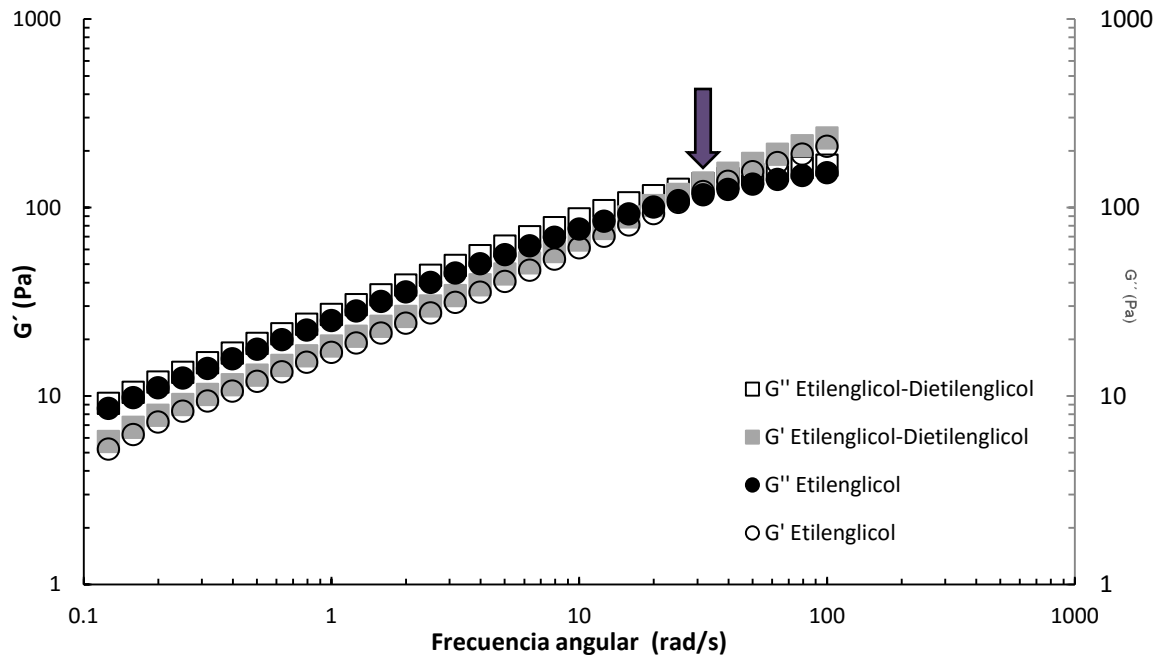


Figura 4.14. Pruebas Oscilatorias Mejores condiciones (Nonil Fenol 5M, Etilenglicol y/o Dietilenglicol a 0.5%, espesantes a 0.6%) Colorante Azul

Lo anterior posiblemente indica que, la estructura de la pintura con colorante magenta es más compleja (viscoelástica), en comparación de la pintura con colorante azul a las mejores condiciones de las pre-mezclas encontradas.

4.6 Vida de Anaquel

Finalmente, se realizaron pruebas de vida de anaquel en las muestras entintadas y almacenadas (30 días). Dichas muestras contienen como humectante Nonil Fenol 5 M a 0.41% en peso, cosolventes: Etilenglicol-Dietilenglicol (CS2 a 0.5% en peso), y espesantes con bajo corte-medio corte a 0.6% de concentración en peso, ambas entintadas con colorante azul y magenta (muestras que presentaron mejores condiciones que evitan el abatimiento de la viscosidad). En la Figura 4.15 las curvas de cizalla simple presentan la evolución de la vida de anaquel de muestras entintadas con colorante magenta a 30 días de almacenamiento. Se observa la misma tendencia pero con un ligero incremento de la viscosidad en las muestras almacenadas, sobre todo en las de pintura comercial 1; a 100 s^{-1} se mantiene casi estable la viscosidad de las muestras que se encuentra almacenada y la que se preparó en el momento.

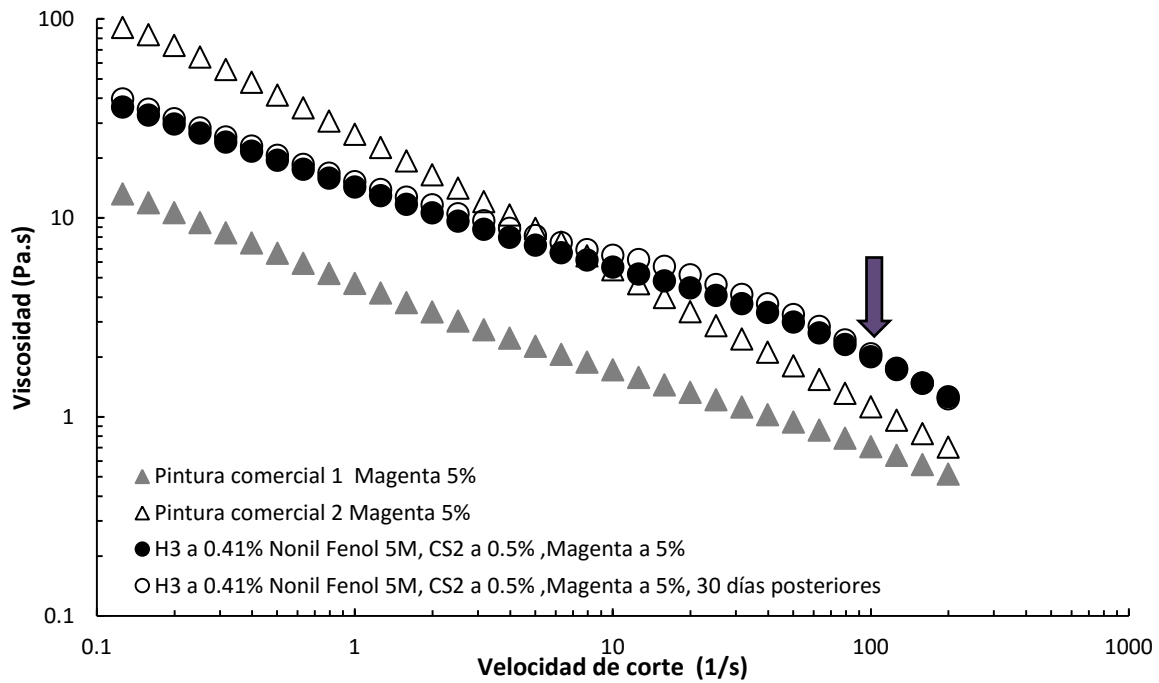


Figura 4.15. Vida de anaquel para la muestra que contiene Nonil Fenol 5M, Etilenglicol-Dietilenglicol, CS2 a 0.5%, espesantes a 0.5% Colorante Magenta

La muestra óptima entintada con colorante azul, como se puede observar tuvo casi el mismo comportamiento que la muestra entintada con colorante magenta; al igual que esta la viscosidad fue ligeramente más baja en la muestra que quedó 30 días almacenados con la que se preparó en el momento, como se puede observar en la Figura 4.16.

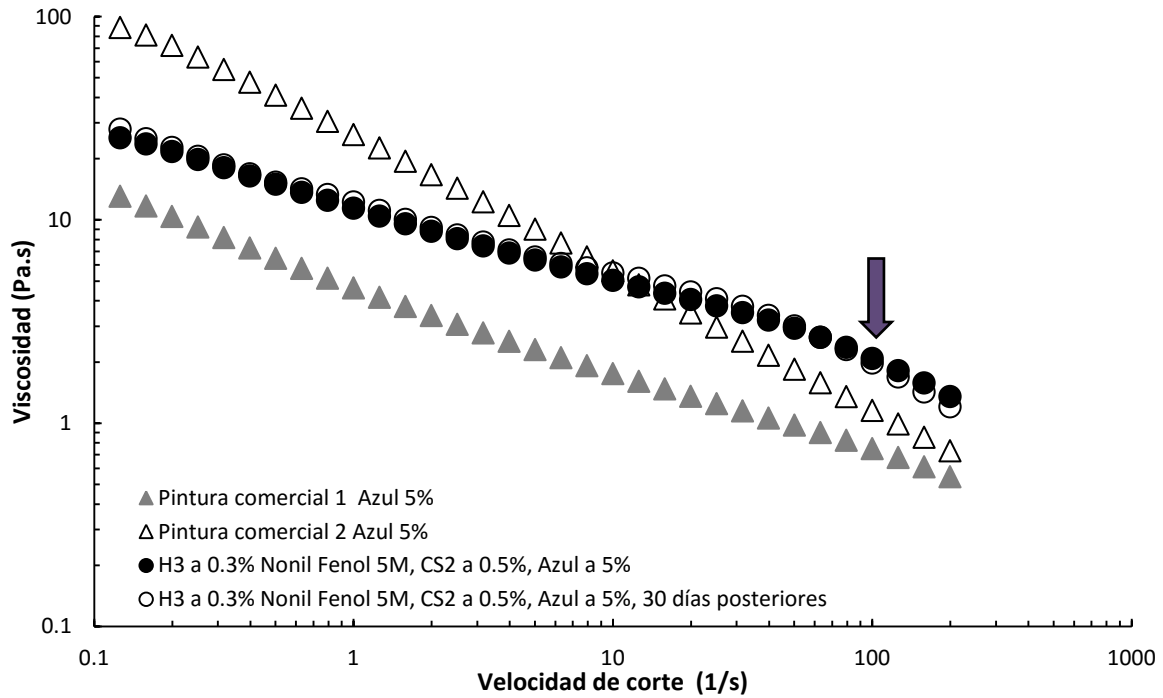


Figura 4.16. Vida de anaquel para la muestra que contiene Nonil Fenol 5M, Etilenglicol-Dietilenglicol, CS2 a 0.5%, espesantes a 0.5% Colorante Azul

Este fenómeno es debido a la formación de una película en las pinturas almacenadas después de 30 días, lo que sugiere que el polímero HASE es poco estable a tiempos largos, a comparación de la pintura comercial 2 que el espesante que contiene es tipo HEC.

CONCLUSIÓN Y RECOMENDACIONES

Conclusiones

La finalidad de este estudio es ofrecer un análisis respecto a la utilización de espesantes asociativos de tipo HASE en las pinturas a base agua, y el efecto que tiene en el momento del entintado.

Las muestras que evitan eficientemente el abatimiento de la viscosidad son las que contienen una mezcla de espesantes de Bajo Corte- Medio Corte a comparación de las que contienen mezclas de espesantes de Bajo corte- alto corte y medio corte – alto corte.

Un espesante es más eficiente cuando menos concentración en la pintura para producir el espesamiento adecuado.

Para que un espesante pueda reaccionar de la manera más eficaz, se puede disolver en agua en una relación 1:1, de esta forma se acelera el hinchamiento de este sin riesgo de generar grumos en la mezcla.

La utilización de un humectante de alto peso molecular puede producir espumas ya que son excesivamente hidrofílicos.

Para obtener un buen efecto de entintado es necesario utilizar un humectante de bajo peso molecular, en este estudio fue utilizado el Nonil Fenol de 5M ya que se comporta hidrofobicamente y la viscosidad de la pintura no se ve afectada.

Se optimizó la formulación de pinturas para colorantes magenta y azul con un incremento de la viscosidad de 75.71% y un 45.93% a 100 s^{-1} respectivamente, superiores al estándar de referencia pintura comercial 1 entintado (η Pintura comercial 1 magenta: 0.7097.; η Pintura comercial 1 azul: 0.7512)

En el proceso de fabricación de una pintura el pH debe ser controlado y al final del proceso debe ajustarse a unos límites adecuados para conseguir una buena estabilidad.

Comparado el espesante tipo HEC con el espesante tipo HASE se logró optimizar la estabilidad de la viscosidad a 100 s^{-1} .

En el proceso de entintado se concluye que el pH y la viscosidad de la pintura pueden variar de manera significativa si este no es homogeneizado correctamente.

Se observa que a 30 días de almacenamiento aumenta la viscosidad, esto posiblemente sea a que a tiempos largos el polímero HASE es poco estable a tiempos largos de almacenamiento.

Recomendaciones y trabajo a futuro

Los siguientes puntos se recomiendan en la elaboración de pinturas basadas en los problemas que se tuvo en el momento de la elaboración.

- Como se observó en el trabajo se recomienda utilizar las muestras que contienen una mezcla de espesantes de bajo corte- medio corte, ya que estos presentan

una mayor resistencia al colgado gracias al aumento rápido de viscosidad después de la aplicación.

- La relación de espesantes de Bajo Corte- Medio Corte óptima se encuentra entre 0.5% -0.6% ya que este tipo de espesantes se comportan hidrofóbicamente y a medida que se aumenta la porción, se llega a un punto máximo donde este polímero se hace insoluble en el medio y no se puede trabajar con la emulsión.

- Para obtener mejores resultados, antes de agregar el espesante a la mezcla de pintura se hidrata el espesante de Bajo Corte y Medio Corte en una relación 1:1 para evitar el riesgo de formación de grumos, y adicionar inmediatamente los dos tipos de espesantes, porque si se agrega uno primero en el medio se espesa parcialmente y evita que el segundo espesante actúe de forma correcta y esta afectara la viscosidad final de la pintura.

- Es importante cuidar que el pH de la pintura se encuentre arriba de 9 a 9.5 para esto se debe utilizar agua libre de Ca y Mg ya que la presencia de estos puede desestabilizar el sistema; los cosolventes como el etilenglicol y el dietilenglicol aparte de ser un buen disolvente colorantes son de carácter no ácido por lo cual no desestabilizan el pH; para que los modificadores reológicos tengan un buen efecto de espesamiento y la viscosidad final no se vea afectada.

- Es posible desarrollar mezclas de pinturas entintadas usando solamente un cosolvente (etilenglicol o dietilenglicol) para obtener una respuesta viscosa muy similar a la formulación propuesta en este trabajo: Nonil Fenol 5M, Etilenglicol – Dietilenglicol a 0.5%, espesante a 6%.

- Se recomienda emplear estas pinturas antes de los 30 días, debido a que un tiempo prolongado resulta en la formación de una película, y un ligero incremento de la viscosidad en las muestras almacenadas.

- La homogenización en cada una de las etapas en la incorporación a la premezcla del humectante, cosolventes y espesantes es un factor determinante, sobre todo en el proceso de entintado con dos colorantes diferentes azul y magenta, estos dos colorantes son de difícil homogenización, por lo cual se requiere mezclar la pintura de 500 a 600 RPM para evitar segregación y separación de fases, y en consecuencia el abatimiento de la viscosidad.

BIBLIOGRAFÍA

1. Ramírez-Navas, J. S. (2006). *Introducción a la reología de los alimentos*. Revista ReCiTeIA.
2. Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (1982). *Fenómenos de transporte: un estudio sistemático de los fundamentos del transporte de materia, energía y cantidad de movimiento* (No. QC175. 2. B573). Reverté.
3. García Quesada, J. C. (2007). Tema 1. Introducción. Reología. *Reología*.
4. <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/1103/A10.pdf?sequence=10> visitado: 15/09/2016 2:33 pm
5. Calvo, J., & Carbonell, J. C. (2014). *Pinturas y barnices: Tecnología básica* (No. 435 pp). e-libro, Corp..
6. García Quesada, J. C. (2008). Tema 2. Fluidos Viscosos. *Reología*.
7. Maestro, A. (2002). Reología de espesantes celulósicos para pinturas al agua: modelización y mecanismo de espesamiento asociativo. *Barcelona:[sn]. Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona. Facultad de Química*.
8. Calvo, J., & Carbonell, J. C. (2009). *Pinturas y recubrimientos introducción a su tecnología* (No. 691.57 667.6). e-libro, Corp..
9. Grunlan, M. A., Xing, L. L., & Glass, J. E. (1997). Waterborne coatings with an emphasis on synthetic aspects: An overview. *TECHNOLOGY FOR WATERBORNE COATINGS*, 663, 1-26.
10. Schweigger, E. (2005). *Manual de pinturas y recubrimientos plásticos*. Ediciones Díaz de Santos.
11. TEGO Dispers. Aditivos Humectantes y Dispersante. Visitado: 06/04/2016 2:30 pm

12. BASF SE. Formulation Additives. Guía práctica sobre modificadores reológicos.
Visitado: 03/03/2016 3:17 pm
13. <http://starandinapaint.com/cms/images/stories/flash-paper/docu-tecnicos/FUND-FORMU-PINTURAS-ARQUI-BASE-AGUA%20.swf> Visitado: 03/06/2016 2:13p.m
14. Giudice, C., & Pereyra, A. (2009). Tecnología de pinturas y recubrimientos componentes. formulación, manufactura y control de calidad. *La Plata: Universidad Tecnológica Nacional*.
15. Croll, S. G., & Kleinlein, R. L. (1986). Influence of cellulose ethers on coatings performance.
16. Freidun, M., Schwab, A., & Schwab, F. G. (1989). Optimizing latex paint rheology with associative thickeners. *Adv. Chem. Ser*, 223, 527-541.
17. Acrysol. Rheology Modifiers. Product Solutions Guide Vistado: 25/04/2016 4:12 pm
18. Bobsein, B. R., Johnson, M. M., & Zhang, L. (2010). *U.S. Patent No. 7,803,864*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
19. Maestro, A., González, C., & Gutiérrez, J. M. (2002). Rheological behavior of hydrophobically modified hydroxyethyl cellulose solutions: A linear viscoelastic model. *Journal of Rheology (1978-present)*, 46(1), 127-143.
20. Geant, C., Vásquez, S., Parra, H., & Mujica, V. (2011). Propuestas de modificación para elaboración de pintura emulsionada arquitectónica basada en estudio de sistemas intermedios obtenidos durante su fabricación. *Revista INGENIERÍA UC*, 18(1), 49-58.

21. Tso, S. C., Beall, G. W., & Holthouser, M. C. (1987). *U.S. Patent No. 4,677,158*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA

22. Tirado, D., Acevedo, D., & Torres, R. (2015). CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE UNA ESPUMA A BASE DE CLARA DE HUEVO, AZÚCAR Y PULPA DE TAMARINDO. *Revista UDCA Actualidad & Divulgación Científica*, 18(2), 465-473.
23. Perduca, M., Santiago, L. G., Carrara, C. R., & Judis, M. A. (2008). Caracterización reológica de soluciones de goma espina corona. *2do Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales*, 16-17.
24. García Cruz, E. E. (2011). *Optimización del secado por aspersion de mucílago de pitahaya (Hylocereus undatus) en función de sus propiedades reológicas* (Doctoral dissertation).
25. <http://tesis.ipn.mx/jspui/bitstream/123456789/7618/1/7.pdf> Visito:08/06/2016 08:00 p.m
26. <http://cdigital.uv.mx/bitstream/123456789/31229/1/alondrahernandezamador.pdf> Visito: 08/06/2016 8:25 p.m
27. Annable, T., Buscall, R., Ettelaie, R., & Whittlestone, D. (1993). The rheology of solutions of associating polymers: Comparison of experimental behavior with transient network theory. *Journal of Rheology (1978-present)*, 37(4), 695-726.
28. Calderas, F., Sanchez-Solis, A., Maciel, A., & Manero, O. (2009, September). The Transient Flow of the PET-PEN-Montmorillonite Clay Nanocomposite. *In Macromolecular symposia* (Vol. 283, No. 1, pp. 354-360). WILEY-VCH Verlag.

29. Bautista, F., De Santos, J. M., Puig, J. E., & Manero, O. (1999). Understanding thixotropic and antithixotropic behavior of viscoelastic micellar solutions and liquid crystalline dispersions. I. The model. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 80(2), 93-113.
30. The Rheology of Aqueous Solutions of Ethyl Hydroxy-Ethyl Cellulose (EHEC) and its Hydrophobically Modified Analogue (hmEHEC) II: Extensional Flow Response in Capillary Break-up, Jetting and in a Cross-Slot Extensional Rheometer.
31. Cunningham, S.E., W.A.M. McMinn, T.R.A. Magee and P.S. Richardson, "Modelling water absorption of pasta during soaking," *Journal of Food Engineering*, 82, 600–607 (2007).
32. Proyecto CONACYT-COMEX No. 221784.
33. http://www.lajpe.org/jan10/36_Mendez_Sanchez.pdf Vistado: 15/09/2016 02:51 p.m.
34. <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/1103/A10.pdf?sequence=10> Visitado. 15/09/2016 04:09 p.m.