

Reformulation of latex flat paint class A for exterior use, through the partial replacement of titanium dioxide by new extenders

Belén María Paricaguán^{*,a}, José Luis Muñoz^b, Fabiola Sevilla^b, José Antonio Pérez^a

^aDepartamento de Ingeniería Química, Escuela de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.

^bCentro de Investigaciones Montana, Valencia, Carabobo, Venezuela.

Abstract.- In the formulation of the paints the use of TiO₂ is significantly influenced, however, it is expensive and imported, so the mass production of most of the national companies is limited, awakening the interest in the research as regards the reformulation of products and technologies, without harming the quality standards of the product. That is why it was proposed to reformulate class A matte latex paint for exterior use by partially replacing titanium dioxide (TiO₂) with new extenders. The behavior of the painting under study according to its current formula was evaluated. Subsequently tests were performed with the extensions, such as viscosity, pH, radio contrast or coverage, weight per gallon, indexes of whiteness and yellowness, degree of dispersion, color and sedimentation, following the test methods reflected in the Covenin Standards, in such a way that the most suitable mass / mass percentage concentration of partial substitution of TiO₂ could be selected by said extenders and thus establish 3 alternative formulas for this painting. Finally, the extension associated with aluminum silicate gave the best results in terms of coverage, percentage of whiteness and yellowness index.

Keywords: extenders; reformulation; latex; titanium dioxide.

Reformulación de pintura látex clase A mate de uso exterior, mediante la sustitución parcial del dióxido de titanio por nuevos exténderes

Resumen.- En la formulación de las pinturas influye significativamente el uso del TiO₂, sin embargo, es costoso, por lo que la producción en masa de la mayoría de las empresas nacionales se ve limitada, despertando el interés en la investigación de lo relativo a la reformulación de productos y tecnologías, sin perjudicar los estándares de calidad del producto. Es por ello que se planteó, reformular pintura látex clase A mate de uso exterior mediante la sustitución parcial de dióxido de titanio (TiO₂) por nuevos exténderes. Para ello, se evaluó el comportamiento de la pintura en estudio según su fórmula actual, seguidamente se realizaron pruebas con los exténderes propuestos como viscosidad, pH, radio contraste, peso por galón, índices de blancura y amarillez, grado de dispersión, color y sedimentación, siguiendo los métodos de ensayo reflejados en las Normas Covenin, de forma tal que pudiera seleccionarse la concentración en porcentaje masa/masa más adecuada de sustitución parcial del TiO₂ por dichos exténderes y así establecer tres fórmulas alternativas para esta pintura. Finalmente, el extender asociado al silicato de aluminio arrojó los mejores resultados en cuanto a cubrimiento, porcentaje de blancura e índice de amarillez.

Palabras claves: exténderes; reformulación; látex; dióxido de titanio.

Recibido: junio 2018

Aceptado: noviembre 2018

1. Introducción

La existencia de una gran diversidad de pinturas suministrando una gama de productos, exige tener un control sobre la adquisición de la misma. Para

tener la certeza de cuál es la que necesita el consumidor, es necesario conocer su formulación, además de la calidad de los componentes y del proceso de fabricación, desenvolvimiento, aplicación, servicio y costo. Asimismo, en su formulación se deben cumplir con parámetros físicos, químicos y mecánicos, así como aspectos estéticos, y la clasificación dependerá de sus materias primas [1].

El destino principal de las pinturas látex en base acuosa es la decoración y protección de

*Autor para correspondencia:

Correo-e: belenparicaguan@gmail.com (Belén María Paricaguán)

elementos de mampostería, constituyen la mayor parte de los recubrimientos de tipo arquitectónico aportando un efecto estético a elementos de la vida cotidiana modificando la apariencia superficial de los mismos [2]. Para el desarrollo de esta investigación se toma la pintura látex clase A de uso exterior como objeto de estudio, la misma está compuesta por dispersiones acrílicas (resinas), pigmentos y aditivos que en conjunto, proporcionan un acabado de primera calidad en la pintura evaluada.

El dióxido de titanio (TiO_2), es globalmente considerado como el pigmento blanco de mayor importancia en la industria de los recubrimientos y su versatilidad para ser empleado en diferentes aplicaciones se debe a su alta eficiencia para dispersar la luz, proveer brillo y opacidad a las formulaciones, brindando la más excepcional blancura [3]. Es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV. Es anfotérico, muy estable químicamente y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos, disolviéndose en ácido sulfúrico concentrado y en ácido hidrofúrico. Básicamente tiene 3 clases de cristales; el Rutílico (tetragonal), el Anatásico (octahédrico) y Brookita (ortorrómbico); de los cuales es el Rutílico el de mayor índice de refracción, es decir, que provee una mejor opacidad a la película de pintura [4].

Yaprak y colaboradores [5] realizaron una sustitución parcial de TiO_2 en formulaciones arquitectónicas de pintura para interiores. Se intentó hasta un 30 % con mineral de carbonato llamado huntita, calcita y arcilla Neuburg, tierra silíceas. Se lograron incrementos en los valores de poder de ocultación, blancura y brillo exitosamente por diferentes cantidades de sustituciones de huntitas.

Narayan y Raju [6] enfatizan en su investigación que la arcilla, es uno de los recursos naturales que abundan en la tierra, teniendo potencial uso como extender en recubrimientos. El uso de arcilla calcinada se ha reportado que es viable en el reemplazo parcial de TiO_2 en formulaciones de pintura de látex hasta un 20 % de TiO_2 . Sin tener efectos adversos sobre las propiedades

de recubrimiento. Del mismo modo, el uso de las arcillas Okposi y de Amankwo Afikpo en formulaciones de pintura alquídica fueron reportadas por Igwe y Ezeamaku [7]. Las pinturas formuladas que contenían 13.1 % a 36.0 % en peso de las arcillas exhibieron buenas propiedades en las pinturas en comparación con las fórmulas comerciales.

Bhoge y colaboradores [8] realizaron formulaciones con el reemplazo parcial del pigmento TiO_2 utilizando Mica- CaCO_3 en pintura decorativa. Propiedades de pintura tales como poder de ocultación, resistencia al frote, brillo, adherencia y resistencia al clima se han determinado para establecer el porcentaje óptimo de pigmento Mica- CaCO_3 en la formulación de la pintura. El porcentaje óptimo de la carga de Mica- CaCO_3 es aproximadamente 20-30 % en peso de TiO_2 . Las propiedades generales de la pintura son encontradas satisfactorias con la reducción de costos para pinturas decorativas.

A nivel mundial uno de los principales componentes para la producción de pinturas látex es el TiO_2 , sin embargo, en Venezuela por el alto costo y la dificultad que existe en el país para la obtención de divisas imposibilitan la adquisición de las cantidades necesarias de dicha materia prima truncando así la capacidad de producción de las empresas; buscando una alternativa de solución a esta problemática se propone la reformulación de las pinturas látex clases A, haciendo uso de exténderes de menor precio y fácil adquisición a nivel nacional, que sustituyan de forma parcial al pigmento TiO_2 en la fórmula utilizada actualmente, sin perjudicar los estándares de calidad del producto, siguiendo los métodos de ensayo reflejados en las Normas Venezolanas Covenin.

2. Materiales y Métodos

2.1. Muestras de exténderes

Se contaron con siete exténderes de distintas características tal como se observa en la Tabla 1 su forma y tamaño medio de partícula: cinco carbonatos de calcio (CaCO_3), un silicato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$) y un sulfato de bario

(BaSO₄) entre los cuales se realizó una selección de los tres que mejor se adaptaban a las características fisicoquímicas de la pintura látex clase A de uso exterior. Igwe y colaboradores [9] realizaron estudios sustituyendo cantidades en concentración en el rango 5 %-32 % del total del extender y pigmento TiO₂ en la pintura. Otros investigadores [5, 6, 7, 8], también basaron sus estudios en un rango similar descrito, es por ello que al haber un precedente, se decidió evaluar los diferentes exténderes a razón de 5 %, 10 % y 15 % en concentración masa/masa de sustitución del dióxido de titanio.

Tabla 1: Exténderes adquiridos para realizar ensayos.

| E_i | Familia | Tamaño de partícula d50(μm) | Absorción de aceite ($\text{g}_{ac}/100\text{g}_{ext}$) | Índice de refracción en seco(Adim) |
|-------|---|--|---|------------------------------------|
| E_1 | CaCO ₃ (microniz)* | 0,70 | 17,0 | 1,57 |
| E_2 | CaCO ₃ (microniz)* | 1,00 | 24,0 | 1,57 |
| E_3 | CaCO ₃ (microniz)* | 0,80 | 21,0 | 1,57 |
| E_4 | CaCO ₃ (microniz)* | 3,05 | 22,1 | 1,57 |
| E_5 | CaCO ₃ (microniz)* | 0,90 | 20,5 | 1,57 |
| E_6 | Al ₂ (SiO ₃) ₃ ** | 5,40 | 152,3 | 1,64 |
| E_7 | BaSO ₄ * | 0,80 | 16,7 | 1,65 |

microniz: micronizado, *:Forma nodular, **:Forma laminar

E_i : extender i, d50: tamaño medio de partícula

2.2. Materias primas de la pintura clase A mate de uso exterior, según la fórmula actual y sus especificaciones

Se muestra en la Tabla 2 la fórmula actual de la pintura clase A mate de uso exterior a ser evaluada.

La pintura fabricada posee una hoja de especificaciones asociada, según lo establecido en la Norma Venezolana Covenin, en la cual son indicadas las propiedades fisicoquímicas de interés y los valores permitidos para cada una, fueron realizados una serie de ensayos tales como: no volátiles, pH, peso por galón, grado de dispersión, viscosidad, brochabilidad, resistencia al fregado, cuarteamiento, blancura, índice de amarillez, radio contraste, secamiento libre de huella.

Tabla 2: Fórmula actual para la fabricación de pintura látex clase A mate de uso exterior [1]

| Materia prima | Porcentaje masa/masa |
|-------------------------|----------------------|
| Agua tratada | 28,0 |
| Celulosa | 0,5 |
| *Tensoactivos | 1,0 |
| estabilizante de pH | 2,0 |
| Coalescente | 1,0 |
| Dióxido de titanio | 28,0 |
| Cargas varias | 11,0 |
| Co-solvente | 2,0 |
| Bactericida / Fungicida | 0,5 |
| Resina | 26,0 |
| TOTAL | 100,0 |

*Tensoactivos:antiespumantes/dispersantes/humectantes

Nota:etapa de fabricación, dispersión y terminación

2.3. Selección de las pinturas a evaluar

Al existir poca disponibilidad de materia prima, en principio se fabricó un concentrado de dióxido de titanio (que en lo sucesivo se llamará intermedio), debido a que posee la mayor cantidad de TiO₂ entre los productos en estudio y, por ende, permitiría observar con mayor facilidad el efecto de los exténderes sobre la sustitución a porcentajes específicos del TiO₂; además, se determinaron propiedades tales como: peso por galón, no volátiles, viscosidad, pH, sedimentación y poder de tinteo, según lo establecido en la Norma venezolana Covenin. Se evaluaron los intermedios para validar el comportamiento de los exténderes en los distintos porcentajes de sustitución del TiO₂.

2.4. Formulación, fabricación y diseño del producto

Una vez definidos los porcentajes de sustitución 5 %, 10 % y 15 % masa/masa de las cantidades de TiO₂ por exténderes, se desarrollaron las alternativas de pinturas a partir de la fórmula actual del concentrado de dióxido de titanio. En la Tabla 3 se obtuvieron las fórmulas alternativas una vez reemplazado parcialmente el TiO₂, donde las fórmulas 1, 2 y 3 corresponden con un 5 %($F_5\%$), 10 %($F_{10\%}$) y 15 %($F_{15\%}$) de sustitución de TiO₂.

Las alternativas de formulación presentadas en la Tabla 3 aplican de igual forma para todos los exténderes.

Tabla 3: Diseño de fórmula para el concentrado de Dióxido de Titanio

| Materia prima | Porcentaje masa/masa | | | |
|--------------------|----------------------|-----------|------------|------------|
| | F_{actual} | $F_{5\%}$ | $F_{10\%}$ | $F_{15\%}$ |
| Agua tratada | 26,6 | 26,6 | 26,6 | 26,6 |
| Espesante | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| *Tensioactivos | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| Co-solvente | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Dióxido de titanio | 70,0 | 66,5 | 63,0 | 59,5 |
| Extender E_i | 0,0 | 3,5 | 7,0 | 10,5 |
| Bactericida | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |

*Tensioactivos: antiespumantes/dispersantes/humectantes

$F_n\%$: Fórmula al $n\%$ de sustitución parcial de TiO_2 , E_i : extender i

Nota: Etapa de fabricación dispersión

2.5. Determinación de las cantidades adecuadas de exténderes a utilizar en las nuevas fórmulas de pintura látex clase A mate de uso exterior

Se decidió partir de un 15% masa/masa de sustitución (porcentaje máximo utilizado) de formal, que se realizó un barrido decreciente en la reducción del TiO_2 , para así obtener el punto en el cual las propiedades críticas del producto evaluado se encontraron dentro de especificaciones a la mayor reducción posible del pigmento TiO_2 .

2.6. Estandarización de las fórmulas actuales y las reformulaciones con los exténderes alternativos en producto terminado

En la pintura clase A mate de uso exterior, se evaluaron: no volátiles [10], viscosidad [11], pH [12], peso por galón [13], poder colorante, brillo 60°, radio contraste [14], porcentaje blancura e índice de amarillez.

2.7. Evaluación de la influencia de la reducción del TiO_2 por los nuevos exténderes en las reformulaciones de la pintura látex clase A mate de uso exterior

Para analizar la influencia de la reducción del TiO_2 en las reformulaciones propuestas, se requirió la evaluación de tres escenarios los cuales son presentados en la Figura 1, de esta forma, los pasos para dicha evaluación se dividieron en: fabricación de pinturas con cantidades de TiO_2 reducidas, evaluación del cubrimiento proporcionado por dichas pinturas y análisis de la variación de

las propiedades en las pinturas alternativas con respecto a pinturas con TiO_2 reducido y fórmulas actuales.

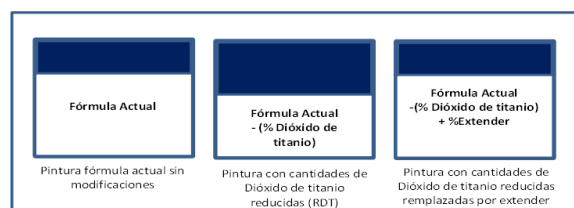


Figura 1: Esquema de las pruebas realizadas para la evaluación de la influencia de la sustitución parcial del dióxido de titanio por exténderes.

2.8. Análisis de la variación de propiedades en las pinturas alternativas con respecto a los productos estándar

Ahora, con las propiedades obtenidas para pinturas fabricadas con la fórmula actual, pinturas con reducción de TiO_2 sin sustitución del mismo y pinturas con reducción y sustitución parcial del TiO_2 por exténderes; se realizó un análisis en el cual se compararon los comportamientos de cada una de las variaciones, de esta manera se pudo conocer la influencia de la sustitución parcial del TiO_2 por los nuevos exténderes sobre las propiedades de la pintura.

3. Resultados y discusión

3.1. Analizar las propiedades fisicoquímicas de la pintura tipo A mate de uso exterior según la fórmula actual

En la Tabla 4 se muestran los resultados obtenidos durante la evaluación de la pintura clase A mate de uso exterior según fórmula actual.

Al observar los resultados obtenidos durante la evaluación de la pintura clase A mate de uso exterior, se tiene que ésta cumplió con todos los requerimientos exigidos por las especificaciones, indicando entonces que esta fórmula no requiere modificaciones previas a su reformulación.

Tabla 4: Propiedades de la pintura clase A mate de uso exterior según fórmula actual.

| Propiedad | Unidad | Especificación | F. Actual |
|---------------------------------|--------|----------------|-----------|
| No volátiles[10] | % | Mín. 40,00 | 55,03 |
| pH [12] | N/A | 8,50-9,50 | 8,74 |
| Peso por galón[13] | kg/gal | 5,25 ±0,20 | 5,42 |
| Grado de dispersión [15] | μm | 45-50 | 45 |
| Viscosidad[11] | KU | 87,0-97,0 | 92,3 |
| Brochabilidad [16] | N/A | Mín. fácil | Fácil |
| Resistencia al fregado | Ciclos | Mín. 100 | 482 |
| CuarTEAMIENTO, 100mils | N/A | Mín. Muy bueno | Muy bueno |
| Blancura | % | (*) | 84,54 |
| índice de amarillez | Adim | (*) | 2,3 |
| Radio contraste [14] | % | Mín. 96,5 | 97,61 |
| Secamiento libre de huella [17] | Min | Máx. 60 | 60 |

N/A: no aplica, KU: Krebs-Stormer, Mín: mínimo, Máx.: máximo s/norma: según norma, F: fórmula, (*):Comparar con F. actual.

3.2. Concentrado de dióxido de titanio según fórmula actual

En la Tabla 5 se encuentran establecidos los valores obtenidos para las propiedades del concentrado de dióxido de titanio según fórmula actual.

Tabla 5: Propiedades del concentrado de dióxido de titanio según fórmula actual.

| Propiedad | Unidad | Especificación | F. Actual |
|---------------------|--------|---------------------------------|-----------|
| Peso por galón [13] | kg/gal | 7,90 ±0,60 | 7,91 |
| No volátiles [10] | % | Mín. 68 | 71,4 |
| Viscosidad [11] | KU | 85-95 | 95 |
| pH [12] | N/A | 8,0-9,0 | 8,4 |
| Sedimentación [18] | N/A | Mín. 6 (7 días al horno a 60°C) | Ausente |

N/A: no aplica, KU: Krebs-Stormer, Mín.: mínimo, F: fórmula

Al observar su hoja de especificación, se tiene que ninguna propiedad se encuentra fuera de lo indicado en la misma, por ende, este concentrado cumplió con los requerimientos de calidad exigidos para él mismo.

3.3. Selección del tipo de extender a utilizar de acuerdo a las características fisicoquímicas del concentrado de dióxido de titanio

En la Tabla 6 se presentan las cantidades cargadas de TiO₂ y extender en el intermedio

para cada prueba realizada, con concentraciones en masa/masa de 5 %, 10 % y 15 %, respectivamente. Se observa que la cantidad total de TiO₂ y extender se mantiene constante, puesto que, se está evaluando la influencia de la sustitución parcial de TiO₂ por extenderes sin modificar la cantidad de sólidos totales contenidos en el intermedio.

Tabla 6: Cantidades cargadas de dióxido de titanio y extender para cada fórmula alternativa de concentrado de dióxido de titanio.

| Materiales | Concentración en la Fórmula (% masa / masa) | | | |
|--------------------|---|------------------|-------------------|-------------------|
| | F _{actual} | F _{5 %} | F _{10 %} | F _{15 %} |
| Dióxido de titanio | 70,0 | 66,5 | 63,0 | 59,5 |
| Extender | 0,0 | 3,5 | 7,0 | 10,5 |
| Total en fórmula | 70,0 | 70,0 | 70,0 | 70,0 |

F_{n %}: Fórmula al n % de sustitución parcial de TiO₂.

3.4. Evaluaciones del concentrado de dióxido de titanio

Una vez fabricadas las siete alternativas para el concentrado de TiO₂ se realizaron las evaluaciones correspondientes.

3.4.1. Fuerza de base

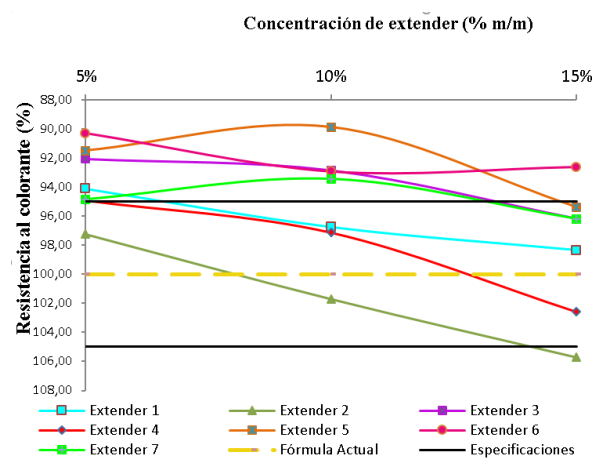


Figura 2: Variación de la resistencia al colorante en función del porcentaje de sustitución parcial de dióxido de titanio por cada extender evaluado.

En la Figura 2 se encuentran representados los valores obtenidos de la resistencia al colorante para cada prueba realizada y el rango de especificación

correspondiente, la resistencia al colorante es inverso al poder colorante o fuerza de tinte cuando el pigmento evaluado es el TiO_2 , es decir, a menor porcentaje de resistencia al colorante, mayor es el poder de tinte o la fuerza del TiO_2 , o la mezcla de TiO_2 más extender evaluado.

Al analizar los resultados obtenidos se observa que E_1 , E_3 , E_5 , E_6 y E_7 , presentan valores sobresalientes de poder colorante a un 15 % de sustitución, en el caso de los exténderes carbonatos micronizados E_5 y E_3 , su reducido tamaño medio de partícula se asemeja más al tamaño de partícula del TiO_2 , por lo que el efecto de dispersión es favorable. La misma interpretación aplica para E_7 que es de sulfato de bario. En el caso del silicato de aluminio, E_6 , la explicación va en otro sentido, su tamaño de partícula es mucho mayor que la del TiO_2 (5,4 micrones vs 0,3 micrones), sin embargo, debido a su proceso sintético de fabricación estrictamente controlado, se obtiene un extender del alta pureza e intensidad de blancura, que aunado, a su capacidad de evitar reaglomerados de TiO_2 , produce un efecto espaciador excepcional.

Por otro lado, E_4 tiene el mayor tamaño medio de partícula dentro de los carbonatos micronizados (3,05 micrones), genera un buen poder colorante en las sustituciones de 5 % y 10 % en concentración masa/masa, perdiéndose el efecto espaciador del TiO_2 cuando se sustituye en un 15 %, debido a que la dispersión pierde eficiencia.

El extender E_2 tiene un comportamiento aceptable cuando sustituye al TiO_2 en un 5 %, para sustituciones de 10 % y 15 % se pierde poder colorante, esto puede atribuirse a que la distribución real de tamaño de partículas de este extender en la dispersión se aleja del valor nominal (1,0 micrón), en consecuencia el espaciado del TiO_2 es menos eficaz.

En términos generales, estos ensayos demuestran la capacidad como exténderes de los distintos materiales evaluados, ya que la sustitución parcial del TiO_2 por otro tipo de carga (no extender) generaría una reducción importante del poder colorante del concentrado.

3.4.2. Relación de contraste

Se toman los intermedios preparados con fórmula actual y con sustituciones por los distintos exténderes y se incorporan a paridad de condiciones a una base estándar donde el aporte del TiO_2 al cubrimiento es máximo, esto con la finalidad de determinar el efecto de las sustituciones en la relación de contraste y otras propiedades colorimétricas como porcentaje de blancura e índice de amarillez. Para asegurar las mismas condiciones de estudio y garantizar reproducibilidad, las pruebas fueron evaluadas asegurando un espesor constante de 3mils en cartulinas barnizadas no absorbentes. En la Figura 3, se observan los valores de cubrimiento obtenidos por las distintas alternativas las cuales superan el mínimo requerido en especificaciones 95,0 %.

El extender E_6 correspondiente a un silicato de aluminio, proporcionó los valores más altos de cubrimiento, entre 97,3 % y 96,3 % respectivamente, disminuyendo a medida que incrementaba la concentración en porcentaje masa/masa del extender en sustitución parcial del TiO_2 , esto es debido, a su forma laminar, la cual le confiere una gran capacidad para reorganizar el TiO_2 impidiendo su reaglomeración [2]. Por su parte E_7 , asociado a un sulfato de bario, debido a su forma nodular y pequeño tamaño 0,80 μm tienden a ser semejantes a las partículas de TiO_2 por lo que posee la capacidad de posicionarse entre éstas; incrementando la distancia entre una partícula de pigmento y otra, trayendo en consecuencia que se obtuvieran valores de cubrimiento entre 96,1 % y 96,4 % [2].

Para los carbonatos de calcio micronizados E_1 , E_2 , E_3 , E_4 y E_5 , su forma es nodular y poseen tamaños de partícula distintos entre sí, existiendo variaciones entre 0,70 μm y 3,05 μm , debido a esa característica presentaron el comportamiento esperado, es decir, a mayor tamaño de partícula menor cubrimiento proporcionado a la película de pintura correspondiente, puesto que, a medida que se incrementa el tamaño de la partícula, esta se aleja de la similitud en tamaño al TiO_2 , por lo que los exténderes no logran posicionarse adecuadamente entre dichas partículas de TiO_2 , disminuyendo la capacidad espaciadora del extender y generando

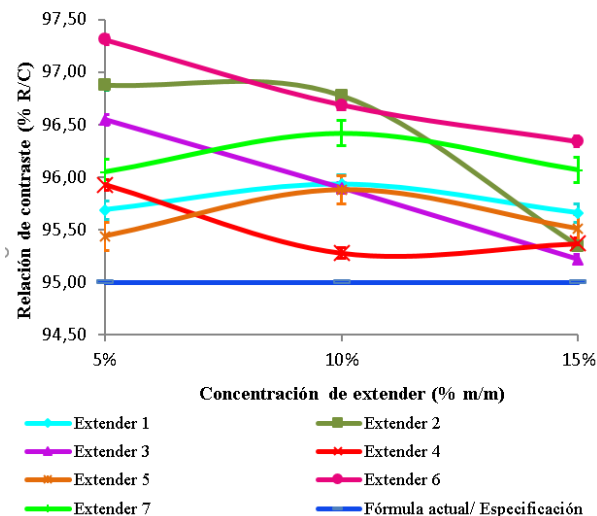


Figura 3: Variación de la relación de contraste en función de la concentración en porcentaje masa/masa de dióxido de titanio sustituido parcialmente por cada extender evaluado.

bajos valores de cubrimientos en las pinturas. El extender E_4 posee el mayor tamaño de partícula entre los carbonatos de calcio evaluados y sus alternativas presentaron el menor cubrimiento tomando valores entre 95,9 % y 95,3 %; por su parte E_1 y E_5 , con tamaños medios de partícula entre 0,70 μ m y 0,90 μ m, respectivamente, presentaron un comportamiento similar y acorde a lo esperado entre 95,4 % y 95,9 % respectivamente.

Los exténderes E_2 y E_3 aun cuando pertenecen también a la familia de carbonatos de calcio, mostraron comportamientos diferentes, en los cuales se observa, en la Figura 3, que para ambos casos ocurre una caída brusca en cuanto al cubrimiento proporcionado por las alternativas correspondientes y el efecto espaciador brindado por estos exténderes se pierde con rapidez a medida que incrementa el porcentaje de reemplazo del pigmento TiO_2 .

3.4.3. Porcentaje de blancura

El porcentaje de blancura e índice de amarillez no poseen valores de especificación establecidos, sino que se toma el valor arrojado por la fórmula actual y se compara con el obtenido para las distintas alternativas, en el caso del porcentaje de blancura el mejor comportamiento lo tendrá

la alternativa cuyo valor sea igual o superior al de la fórmula actual, caso contrario al índice de amarillez, el cual se considera como mejor comportamiento aquel que sea igual o menor al proporcionado por la fórmula actual.

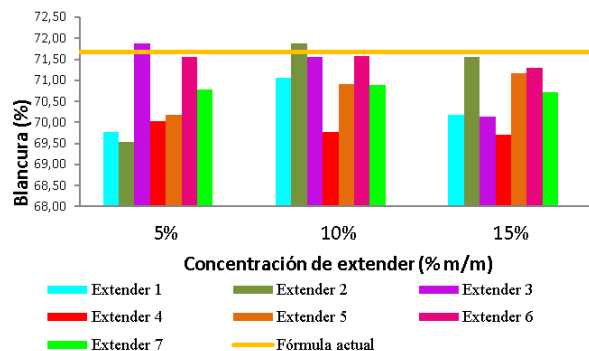


Figura 4: Variación de la blancura en función de la concentración en porcentaje masa/masa de TiO_2 sustituido parcialmente por cada extender evaluado.

La Figura 4 muestra como a medida que disminuye la concentración de TiO_2 en las alternativas fabricadas y es sustituido por exténderes, la blancura variará conforme a la luminosidad y pureza que posea cada uno de estos exténderes. El mejor comportamiento lo presentaron E_2 que es un carbonato de calcio micronizado, E_5 carbonato de calcio micronizado y E_6 silicato de aluminio, puesto que mantuvieron niveles de blancura relativamente altos a mayores porcentajes de sustitución parcial del TiO_2 , siendo 15 % masa/masa, tomando valores entre 71,17 % y 71,55 % respectivamente. El efecto favorable en esta propiedad depende directamente de la blancura de la piedra carbonatos micronizados y su proceso de obtención vía sintética en el caso del silicato de aluminio, exténderes más blancos generan productos más blancos cuando sustituyen parcialmente al TiO_2 .

3.4.4. Índice de amarillez

Con respecto al índice de amarillez, en la Figura 5 se muestran los resultados obtenidos para cada una de las pruebas realizadas, y se observa que en su mayoría independientemente de

la concentración a la cual fue utilizado el extender, el índice de amarillez superó el valor arrojado por la fórmula actual, indicando que el uso de exténderes incrementa el índice de amarillez, esto viene a confirmar los resultados de porcentaje de blancura.

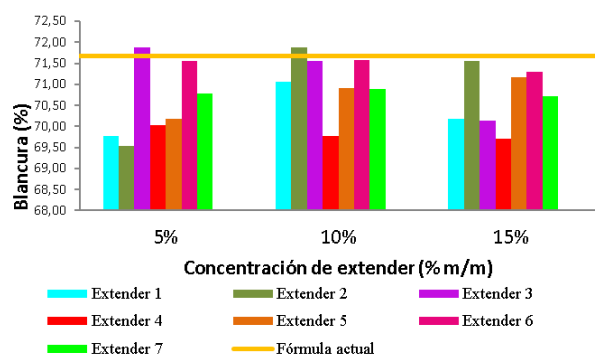


Figura 5: Variación del índice de amarillez en función de la concentración en porcentaje masa/masa de TiO₂ sustituido parcialmente por cada extender evaluado.

3.5. Determinar las cantidades adecuadas de exténderes a utilizar en las nuevas fórmulas de pintura látex clase A mate de uso exterior

Tal y como se muestra en la Tabla 7 al ser evaluada la reducción de la concentración de TiO₂ en un 15 % se observa que todas las alternativas están dentro de especificaciones en cuanto a la relación de contraste, sin embargo, el porcentaje de blancura presentado E₂ y E₅, correspondientes a carbonatos de calcio, se encontró por debajo de lo requerido según la fórmula actual (F. actual: 84,5 %, E₂: 78,6 % y E₅: 78,97 %), esto ocurrió debido a que se redujo en un porcentaje muy alto la concentración del pigmento blanco, sustituyéndole por otro tipo de carga con un índice de refracción mucho menor, además la redistribución de las partículas de TiO₂ no ocurrió de forma uniforme, por lo que se realizó una segunda corrida a un 10 % de concentración masa/masa de extender en sustitución del TiO₂, con la cual, si se observó una mejora considerable en las propiedades analizadas, acercándose al comportamiento de la fórmula actual y favoreciendo la blancura del mismo en los tres casos [19].

Tabla 7: Evaluación de propiedades críticas para pintura clase A mate de uso exterior.

| Sustitución (masa/masa) | Propiedad | Alternativas | | | | | |
|-------------------------|--------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | | E ₆ | Δ ₁ | E ₂ | Δ ₂ | E ₅ | Δ ₃ |
| 15 % | R/C (%) | 96,8 | 0,80 | 96,5 | 1,10 | 96,7 | 0,85 |
| | Blancura (%) | 87,1 | 2,60 | 78,6 | 5,90 | 78,9 | 5,53 |
| 10 % | R/C (%) | 97,4 | 0,19 | 97,7 | 0,10 | 97,5 | 0,07 |
| | Blancura (%) | 86,9 | 2,42 | 84,9 | 0,40 | 85,1 | 0,63 |

F.Actual: R/C: 97,6 % , Blancura:84,5 %
 Especificaciones: R/C: Mín. 96,5 %, Blancura: comparar con F.Actual
 R/C: relación de contraste, Mín.: mínimo, F.Actual: fórmula actual
 Δ_i: variación en alternativa E_i con respecto a F.Actual

En cuanto a los valores de cubrimiento obtenidos estos coinciden con lo esperado, en donde E₆ correspondiente al silicato de aluminio arroja la relación de contraste más alta 96,8 % y 97,4 % para sustituciones de 15 % y 10 % masa/masa respectivamente, esto es debido a que su forma de partícula laminar, le confiere la mayor capacidad para espaciar al TiO₂ evitando su aglomeración. En el caso de los carbonatos de calcio asociados a E₂ y E₅, para sustituciones de 10 % y 15 % masa/masa, tienden a comportarse de forma similar entre ellos en cuanto a cubrimiento y blancura.

Por consiguiente, las cantidades adecuadas de extender a utilizar en cada una de las 3 alternativas son: E₆ al 15 % con una mayor reducción de TiO₂, y exténderes E₂ y E₅ al 10 % de sustitución masa/masa del TiO₂.

3.6. Formulación y evaluación de propiedades fisicoquímicas de las alternativas propuestas para la pintura látex clase A mate de uso exterior

En la Tabla 8 se muestran las fórmulas alternativas con los tres mejores extender para la pintura clase A mate de uso exterior.

La Tabla 9 muestra los resultados obtenidos durante la evaluación de la pintura clase A mate de uso exterior para la fórmula actual y sus alternativas respectivas.

Se puede observar que entre la fórmula actual y sus alternativas es poca la variación de algunas propiedades, como porcentaje de no volátiles, peso por galón, pH y grado de dispersión. Ahora

Tabla 8: Fórmulas alternativas para pintura látex clase A mate de uso exterior.

| Materia prima | Alternativas porcentaje masa/masa | | |
|-------------------------|--------------------------------------|-------|-------|
| | E_6 | E_2 | E_5 |
| Agua tratada | 28,0 | 28,0 | 28,0 |
| Celulosa | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Tensoactivos* | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Estabilizante de pH | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| Coalescente | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Dióxido de titanio | 23,8 | 25,6 | 25,6 |
| Extender | 4,2 | 2,4 | 2,4 |
| Cargas varias | 11,0 | 11,0 | 11,0 |
| Co-solvente | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| Bactericida / Fungicida | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Resina | 26,0 | 26,0 | 26,0 |
| Total | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

*Tensoactivos: antiespumantes/dispersantes/humectantes.

Tabla 9: Propiedades de la pintura clase A mate de uso exterior.

| Propiedad | Unidad | Alternativas | | |
|----------------------------|---------------|--------------|-----------|-----------|
| | | E_6 | E_2 | E_5 |
| No volátiles | % | 55,8 | 55,97 | 55,72 |
| pH | N/A | 8,83 | 8,79 | 8,8 |
| Peso por galón | kg/gal | 5,32 | 5,36 | 5,38 |
| Grado de dispersión | μm | 45 | 45 | 45 |
| Viscosidad | KU | 96,5 | 92,8 | 95,1 |
| Brochabilidad | N/A | Fácil | Fácil | Fácil |
| Resistencia al fregado | Ciclos | 435 | 443 | 480 |
| CuarTEAMIENTO, 100mils | N/A | Muy bueno | Muy bueno | Muy bueno |
| Radio contraste | % | 96,8 | 97,7 | 97,5 |
| Blancura | % | 87,1 | 84,9 | 85,1 |
| Índice de amarillez | Adim | 1,94 | 2,67 | 2,02 |
| Secamiento libre de huella | (min) | 45 | 60 | 60 |

N/A: no aplica, KU: Krebs-Stormer, Mín.: mínimo, Máx.: máximo
 E_i : extender i, (min): minuto

bien, el grado de dispersión de la pintura es una propiedad dependiente del tiempo utilizado al dispersar la pintura en su fabricación, la correcta parametrización del proceso (viscosidad y velocidad periférica) y la dispersabilidad de las cargas y pigmentos, por lo que durante las pruebas realizadas se garantizaron las mismas condiciones de proceso y, por ende, no se

observaron variaciones en el grado de dispersión obtenido para cada caso, lo cual indica que los exténderes no modificaron la dispersabilidad del sistema, actuando según lo esperado, ya que entre sus funciones está mejorar la dispersión del TiO_2 .

En cuanto a la brochabilidad, la sustitución parcial del dióxido de titanio por exténderes no generó una modificación en las alternativas con respecto a la fórmula actual de la pintura clase A mate de uso exterior, por lo que se mantuvo una fácil aplicación con brocha del producto independientemente de la alternativa estudiada.

La variación de la resistencia al fregado se observa en la Figura 6, presentando desmejoras con respecto a la fórmula actual debido a que a menor cantidad de resina libre disponible, es decir, a mayor índice de absorción de aceite, menor será la resistencia a la abrasión de la película de pintura seca, tal y como se observa en los resultados obtenidos entre los cuales la fórmula actual resiste un total de 482 ciclos de fregado, seguido por la alternativa asociada al extender 5 con 480 ciclos, extender 2 con una resistencia a 443 ciclos, desgastándose la pintura, se observa un punto negro, por último, el extender 6 con una resistencia a 435 ciclos de fregado, observándose un mayor desgaste, se hace necesario mencionar que todas las pruebas realizadas a la pintura clase A mate de uso exterior superan la resistencia al fregado mínima requerida por especificaciones (100 ciclos), por lo que el impacto generado por la sustitución parcial del TiO_2 por estos exténderes no ocasionan una disminución significativa de la calidad en la pintura.

Con respecto al cuarTEAMIENTO, ninguna de las alternativas presentó un comportamiento distinto al de la fórmula actual, es decir, no se evidencia cuarTEAMIENTO tal como se observa en la Figura 7. Además, la fórmula de la pintura clase A mate de uso exterior posee una cantidad de resina lo suficientemente alta que le permite tolerar los cambios de TiO_2 por cada uno de los exténderes evaluados, sin generar una pérdida en la elasticidad de la película de pintura.

Al evaluar los valores de cubrimiento proporcionados por las distintas alternativas y compararlos con la fórmula original se tiene que el extender 2,

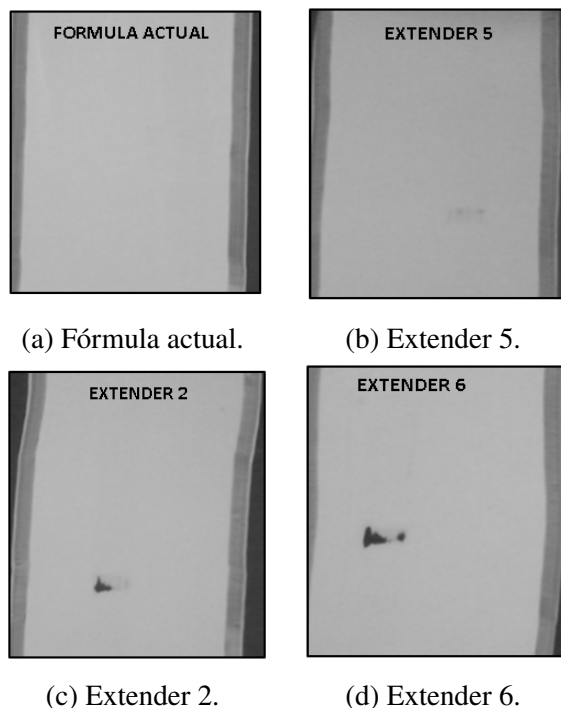


Figura 6: Prueba de resistencia al fregado aplicada a pintura de uso exterior clase A mate según fórmula actual y alternativas.

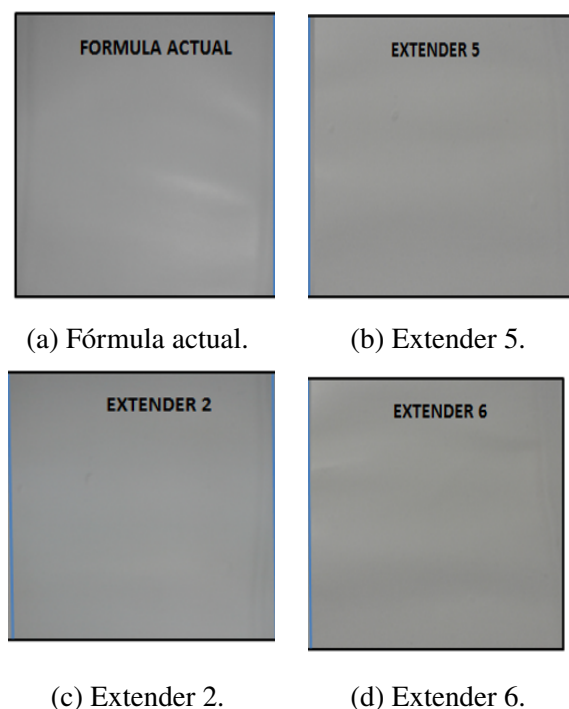


Figura 7: Prueba de cuarteamiento a 100mils aplicada a pintura de uso exterior clase A mate según fórmula actual y alternativas.

correspondiente a un carbonato de calcio, equipara la relación de contraste de la pintura con fórmula actual (extender 2: 97,7 %, fórmula actual: 97,6 %), seguido por el extender 5 con una relación de contraste de 97,53 % y por último, el extender 6 correspondiente al silicato de aluminio con un 96,8 % de cubrimiento, sin embargo, es necesario recordar que la concentración de los exténderes en las distintas alternativas son variables ya que para seleccionar el porcentaje de sustitución parcial del TiO_2 más adecuado, se aseguró el cumplimiento de especificaciones y no que las pinturas alcanzaran el comportamiento de la fórmula actual por lo que, el extender 6 se encuentra al 15 % de concentración masa/masa en sustitución parcial del TiO_2 y los exténderes 2 y 5 al 10 %, por lo que es razonable que el silicato de aluminio (extender 6) a pesar de sus características no presente el mejor cubrimiento.

3.7. Identificación del extender con mejor performance

De las tres alternativas propuestas para la pintura objeto de estudio clase A mate de uso exterior, la correspondiente al extender 6 silicato de aluminio, presentó el mejor comportamiento en cuanto a cubrimiento, porcentaje de blancura e índice de amarillez cuando se maximiza el porcentaje de sustitución parcial de TiO_2 . Este es el desempeño esperado ya que dicho extender posee un mayor índice de refracción y una forma de partícula laminar, siendo eficiente espaciando y redistribuyendo el dióxido de titanio en la pintura, a diferencia del resto de los exténderes estudiados los cuales poseen menor índice de refracción y una forma de partícula nodular. Referente al resto de las propiedades, las variaciones con respecto a la fórmula actual no generaron grandes impactos ya que en todos los casos se mantuvieron dentro de especificaciones. Debido a lo anterior, se considera que el silicato de aluminio es el extender con mejor performance en la pintura estudiada.

3.8. Evaluación de la influencia de la reducción del TiO_2 en la pintura látex clase A mate de uso exterior y de las sustituciones parciales estudiadas

La evaluación de la influencia de la reducción del dióxido de titanio en las reformulaciones propuestas se realizó con el fin de comprobar la funcionalidad de los exténderes como espaciadores del TiO_2 en la pintura objeto de estudio.

3.9. Evaluación del cubrimiento proporcionado por productos con cantidades de dióxido de titanio reducidas para Pintura clase A mate de uso exterior

Al reducir el contenido de TiO_2 en la formulación, sin incorporar los exténderes, se espera una reducción del poder cubriente, debido a que la pintura final se enriquece en cargas de bajo índice de refracción y tanto el cubrimiento en húmedo como en seco dependen de la diferencia existente entre los índices de refracción de los sólidos contenidos en la pintura y el medio, agua en el caso de la película húmeda y aire en la película seca [20].

La Tabla 10 presenta que el cubrimiento de la pintura clase A mate de uso exterior al reducirle un 10 % masa/masa de la concentración del dióxido de titanio, sin reemplazar por ningún extender en fórmula actual disminuye en un 5,1 % con respecto a la misma y un 4,0 % con respecto al valor mínimo requerido por especificaciones, mientras que al sustituir el pigmento blanco por alguno de los exténderes evaluados, la pintura mantiene un cubrimiento por encima de especificaciones, confirmándose entonces que para esta pintura los exténderes utilizados cumplen sus funciones manteniéndolos dentro de requerimientos de calidad y proporcionándoles el cubrimiento adecuado.

4. Conclusiones

Los exténderes; E_2 carbonato de calcio, E_5 carbonato de calcio y E_6 silicato de aluminio presentaron los mejores índices de blancura y cubrimiento a mayor sustitución parcial del TiO_2 . Para las alternativas asociadas al uso de silicato de aluminio como extender de

Tabla 10: Comportamiento del cubrimiento proporcionado por la pintura de uso exterior mate clase A en las distintas pruebas realizadas.

| Prueba | Propiedad | |
|--------|---------------------|---------------|
| | Radio contraste(%) | Δ (%) |
| RDT | 92,5 | 5,1 |
| E_6 | 97,40 | 0,2 |
| E_2 | 97,70 | 0,1 |
| E_5 | 97,50 | 0,1 |

Especificación: mínimo 96,5 %, F.actual: 97,6 %

RDT: reducción de TiO_2

Δ : variación del radio contraste respecto a la fórmula actual

la pintura clase A mate de uso exterior, la concentración adecuada en porcentaje masa/masa para sustituir el TiO_2 por dicho extender es de 15 %. Asimismo, para las alternativas asociadas al uso de carbonatos de calcio micronizado como extender de la pintura clase A mate de uso exterior, la concentración adecuada en porcentaje masa/masa para sustituir el TiO_2 por dicho extender es de 10 %. Finalmente al disminuir las concentraciones de TiO_2 en las pinturas, prueba RDT, sin realizar la sustitución parcial por algún extender, el cubrimiento proporcionado por estas se reduce hasta en un 5,1 % con respecto a la fórmula actual.

5. Recomendaciones

Aumentar la concentración en porcentaje masa/masa de TiO_2 a sustituir por el extender asociado al silicato de aluminio en la pintura clase A mate de uso exterior, con el fin de obtener el punto en el cual las propiedades comienzan a desmejorar puesto que durante esta investigación a concentraciones de 15 % masa/masa éste extender arrojó resultados muy favorables. Además realizar pruebas en las cuales se evalúe el comportamiento de los exténderes combinándose entre sí para conocer si es posible que los mismos puedan realizar entre ellos compensaciones en las propiedades físicoquímicas de las pinturas, es decir, comprobar si la sinergia entre los materiales supera la individualidad.

6. Referencias

- [1] Fabiola Sevilla. Reformulación de pinturas latex clase A y B mediante la sustitución parcial de dióxido de titanio por nuevos exténderes. Trabajo especial de grado, Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería. Universidad de Carabobo, Venezuela, 2018.
- [2] J. Calvo. *Pinturas y recubrimientos: Introducción a su tecnología*. Díaz de Santos. 1era edición, España, 2009.
- [3] A. Palet. *Tratado de Pintura. Color, Pigmentos Y Ensayo*. Ediciones Universidad de Barcelona, 1era edición, España, 2002.
- [4] J. Hill y D. Kolb. *Química para el nuevo milenio*. Editorial Pearson, 8va edición, España, 1999.
- [5] Yaprak Emek Inci, Koc Sibel, Eren Mesut and Gunbas I. Dogan. Effects of TiO₂ Partial Substitution by Various Extenders on Architectural Interior Paints. In *5th International Symposium on Innovative Technologies in Engineering and Science*, Bostanci, 34742 Istanbul, Türkiye, 2017. (ISITES Baku-Azerbaijan) Nro.2.
- [6] R. Naranyan and K.V.S.N. Raju. *The Use of Calcined Clay in Organic Coatings and Polymers*. Indian Institute of Chemical Technology, Hyderabad, 1999.
- [7] I. Igwe and L. Ezeamaku. The use of local clays in alkyd paint formulations. *Malysian Polymer Journal*, pages 81–94, 2010.
- [8] Y. E. Bhoge, V. J. Patil, T. D. Deshpande, U. D. Patil and R. D. Kulkarni. Synthesis of Mica Doped Calcium Carbonate Filler for Partial Replacement of TiO₂ in Decorative Paint. In *India. International Conference on Global Trends in Engineering, Technology and Management (ICGTETM-2016)*, page 279, India, 2016.
- [9] Isaac O. Igwe, Gift Osuoha and Chinedu Nwapa. Characterization and Utilization of Eziulo Clay as an Extender in Emulsion Paint Formulations. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, pages 174–184, 2017.
- [10] Pinturas y productos afines. Determinación del contenido de material no volátil. 3^{ra} Revisión. Comisión Venezolana de Normas Industriales 680. (Norma COVENIN 680:2008), Caracas, Venezuela, 2008.
- [11] Determinación de la viscosidad mediante el viscosímetro Stormer. Norma Venezolana FONDONORMA (NVF 684-2007), Caracas, Venezuela, 2007.
- [12] Sistemas acuosos. Determinación de pH. Norma Técnica FONDONORMA (NTF 676-2011), Caracas, Venezuela, 2011.
- [13] Pinturas, barnices, lacas y productos relacionados. Determinación de la densidad. 2^{da} Revisión. Comisión Venezolana de Normas Industriales 737. (Norma COVENIN 737:1999), Caracas, Venezuela, 1999.
- [14] Pinturas y productos afines. Determinación de la relación contraste. 2^{da} Revisión. Comisión Venezolana de Normas Industriales 3258. (Norma COVENIN 3258:1996), Caracas, Venezuela, 1996.
- [15] Pinturas y productos afines. determinación del grado de dispersión del sistema pigmento vehículo. 1^{era} Revisión. Comisión Venezolana de Normas Industriales 1580. (Norma COVENIN 1580:1996), Caracas, Venezuela, 1996.
- [16] Pintura y barnices. Determinación de la brochabilidad y apariencia de la película. 3^{era} Revisión. Comisión Venezolana de Normas Industriales 472. (Norma COVENIN 472-93), Caracas, Venezuela, 1993.
- [17] Pinturas y productos afines. Determinación de los tiempos de secamiento. Norma Venezolana FONDONORMA (NVF 690:2008), Caracas, Venezuela, 2008.
- [18] Pinturas. Determinación del grado de sedimentación. 2^{da} revisión. Comisión Venezolana de Normas Industriales 681. (Norma COVENIN 681:1996), Caracas, Venezuela, 1996.
- [19] W. Callister. *Introducción a la Ciencia e ingeniería de los materiales*. Editorial Reverté, 1era edition, 1996.
- [20] E. Schweigger. *Manual de pinturas y recubrimientos plásticos*. Editorial Díaz de Santos, 1era edition, 2005.