

Reformulation of latex class A latex paint for interior use, by partial replacement of titanium dioxide by extenders.

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

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

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

Abstract.- The main objective of this research was to reformulate a latex class A semi-precious interior paint by partial replacement of titanium dioxide (TiO₂) by extenders. A titanium dioxide (TiO₂) concentrate was used as a standard mixture, to which partial substitution was made for each of the titanium dioxide (TiO₂) extenders. In percentage mass / mass of 5, 10 and 15 respectively. There were seven extenders of different characteristics: five calcium carbonates, one aluminum silicate and one barium sulphate, among which a selection was made of the three that complied with the physicochemical characteristics of the paint. The extensions that met the requirements of the painting were two of the carbonates under study and the aluminum silicate.

Keywords: semi-matt paint; extenders; latex; pigment; titanium dioxide.

Reformulación de pintura látex clase A Semimate de uso interior, mediante la sustitución parcial del dióxido de titanio por exténderes.

Resumen.- El objetivo principal de esta investigación, fue reformular una pintura látex clase A semimate de uso interior mediante la sustitución parcial de dióxido de titanio (TiO₂) por exténderes. Como mezcla patrón se usó un concentrado dióxido de titanio (TiO₂) al cual se le realizó la sustitución parcial por cada uno de los exténderes del dióxido de titanio (TiO₂) En porcentaje masa/masa de 5, 10 y 15 respectivamente. Se contaron con siete exténderes de distintas características: 5 carbonatos de calcio, 1 silicato de aluminio y 1 sulfato de bario, entre los cuales se realizó una selección de los tres que cumplieron con las características fisicoquímicas de la pintura. Los exténderes que cumplieron con los requerimientos de la pintura fueron dos de los carbonatos en estudio y el silicato de aluminio.

Palabras claves: pintura semimate; extender; látex; pigmento; dióxido de titanio.

Recibido: abril 2018

Aceptado: noviembre 2018

1. Introducción

La pintura es aquel producto en estado líquido, fluido o viscoso que una vez aplicado sobre un soporte o superficie, al cabo de un tiempo, se transforma en una película sólida y opaca, fuertemente adherida a dicha superficie o soporte confiriéndole el color del pigmento que tiene la composición de la pintura. Existen diversos tipos de pinturas (imprimaciones y esmaltes, plásticas,

barnices, entre otros), las cuales cada una está diseñada para un fin específico, el presente trabajo de investigación centra su interés únicamente en las pinturas látex, también llamadas pinturas plásticas, de emulsión o decorativas de base agua. Considerando esto, se procede a definir lo que es una pintura látex como, una dispersión en medio acuoso de partículas aglutinadas mediante un determinado ligante y estabilizadas de forma conveniente, generalmente son empleadas para la decoración y protección de superficies, por ejemplo paredes y fachadas, [1].

Los pigmentos son compuestos orgánicos e inorgánicos, cuya función es proporcionar a la pintura color y poder cubriente. Los pigmentos son opacos tanto en seco como en húmedo.

*Autor para correspondencia:

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

Ruszala y colaboradores [2] enfatizan que el dióxido de titanio (TiO_2) es uno de los más eficientes pigmentos de dispersión de luz conocidos por el hombre, y como resultado es ampliamente utilizado para entregar opacidad, especialmente en formulaciones de pintura. Sin embargo, debido al costo del mismo, la disminución de los recursos y un proceso de fabricación que consume mucha energía y produce subproductos indeseables, se requieren sustitutos para mantener una fuente de pigmento blanco en el futuro. Existen muchos sustitutos, como caolín (tanto sin tratar como calcinado) y látex. Estos, junto con otras alternativas, son revisados. Hassas y colaboradores [3] en su investigación resaltan el comportamiento del carbonato de calcio precipitado (PCC), y se definió como seudoplástico y su viscosidad se eleva con el aumento del pH. Se encontró aceptable para la sustitución parcial del dióxido de titanio (TiO_2), ya que su contribución a la opacidad es mayor que la de otros sustitutos de la carga. La producción de PCC es un proceso de recristalización de calcita en condiciones bien controladas; por lo tanto, los productos son más puros que los otros minerales. Debido a esta pureza, las pinturas que contienen PCC producen un brillo más alto que las pinturas estándar que contienen calcita molida (GCC) como pigmento. Se observó que el PCC parcialmente sustituido por dióxido de titanio (TiO_2) puede mejorar la estabilidad, la resistencia al fregado, el brillo y la cobertura de las pinturas producidas.

Karakas y colaboradores [4] realizaron un estudio con el carbonato de calcio precipitado (PCC) se sustituyó por TiO_2 en la mezcla de pintura con tres concentraciones diferentes de volumen de pigmento (PVC). Se observó que la sustitución de TiO_2 por PCC depende del valor de PVC en el que hay una cantidad óptima de PCC. La calidad de las pinturas producidas por PCC junto con sus propiedades reológicas se evaluó en función de las características estándar tanto en pinturas húmedas como secas, además, los valores de viscosidad, densidad, opacidad y brillo. La adición de PCC aumenta la opacidad hasta cierto punto. De manera similar, la resistencia al fregado y la viscosidad aumentan con la adición de PCC en todos los PVC, sin embargo, la viscosidad no es tan crítica para la

producción de pintura. Por otro lado, no hay ningún efecto sistemático de PCC en el valor de brillo de la pintura. En general, este estudio demuestra que el PCC puede usarse exitosamente para sustituir TiO_2 solo con un ajuste cuidadoso del PVC y otros exténderes utilizados en la formulación de la pintura.

Asimismo, las cargas, generalmente inorgánicas; aportan cuerpo, materia sólida, estructura y reología a la pintura. Las cargas son opacas cuando están secas pero se vuelven translúcidas en estado húmedo. Una gran diferencia con los pigmentos es su bajo índice de refracción entre 1,5 y 1,7 por lo que su contribución al poder cubriente de la pintura es despreciable. Las cargas pueden ser divididas en dos grupos: cargas de relleno y exténderes. Es necesario destacar, que en función de la carga utilizada variarán las características del producto final[5].

Los exténderes son un tipo de carga funcional, ya que tienen la capacidad de mejorar el rendimiento de los pigmentos cubrientes debido a dos posibilidades, primero, si su forma es laminar (tipo silicato de aluminio), las partículas de extender provocan que el pigmento se distribuya y arregle en forma espaciada evitando su aglomeración, segundo, si la forma del extender es nodular y su tamaño medio de partícula se asemeja al tamaño del dióxido de titanio (TiO_2), (tipo carbonatos de calcio micronizados y sulfato de bario), las partículas del extender se distribuyen entre las partículas de dióxido de titanio (TiO_2), generando un efecto de espaciamiento que igualmente evita su reaglomeración y, en ambos casos, el resultado es una mejora del proceso de dispersión del dióxido de titanio (TiO_2), lo que conlleva a beneficios como mayor cubrimiento, mayor poder de tinteo, mayor retención de brillo y mejor estabilidad contra la sedimentación[6].

En Venezuela por el alto costo del dióxido de titanio se planteó, reformular una pintura látex clase A semimate de uso interior, mediante la sustitución parcial del dióxido de titanio (TiO_2) por exténderes. Se fabricaron alternativas de formulación con reducciones de la concentración en porcentaje en masa de dióxido de titanio (TiO_2) y su sustitución parcial por exténderes, luego de la evaluación de

las propiedades de las pinturas alternativas, fueron seleccionados los tres que mejor exténderes y se ajustaron a los requerimientos de la calidad de la pintura. Así a través de diversas evaluaciones de calidad en la película en pinturas tanto húmedas como secas se obtuvieron las concentraciones adecuadas de sustitución parcial de dióxido de titanio (TiO₂) por los exténderes y se analizó su impacto en las alternativas de formulación planteadas[7].

2. Materiales y Métodos

2.1. Exténderes a evaluar

Se tomó en consideración siete exténderes a estudiar tomando en cuenta su forma, tamaño de partícula, índice de refracción en seco y absorción de aceite. Bhoge y colaboradores [8] realizaron formulaciones con el reemplazo parcial de hasta un 30 % del pigmento dióxido de titanio (TiO₂) utilizando Mica-CaCO₃ en pintura decorativa. Sin embargo, en esta investigación se fijó un rango entre (5-15) %, debido a la poca disponibilidad de materia prima en el mercado venezolano para realizar los ensayos, el mismo fue usado en todas las fórmulas desarrolladas. Los análisis se realizaron por triplicado, usando el mismo sistema de medición, bajo las mismas condiciones de calidad soportadas según las Normas Venezolanas Covenin. Asimismo, para la sustitución parcial del dióxido de titanio (TiO₂), se inició tomando en consideración el valor más alto 15 %, y de esta manera obtener el punto en el cual las propiedades críticas del producto evaluado se encontraron dentro de especificaciones a la mayor reducción posible de dióxido de titanio (TiO₂) [7].

En la Tabla 1 se observan las características de siete exténderes, cinco carbonatos de calcio, un silicato de aluminio y un sulfato de bario.

En principio se tomó como base un concentrado de dióxido de titanio (TiO₂), esto es debido a que posee la mayor cantidad del pigmento y, por ende, permitiría observar con mayor facilidad el efecto de los exténderes sobre el dióxido de titanio (TiO₂) en la pintura en estudio; asimismo, se determinaron propiedades tales como: peso por galón, no volátiles, viscosidad, pH, sedimentación

Tabla 1: Exténderes adquiridos para realizar ensayos.

E_i	Familia	Tamaño de partícula d50(μ m)	Absorción de aceite ($g_{ac}/100g_{ext}$)	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

y poder de tinteo, de acuerdo a las alternativas más adecuadas en cuanto a sus especificaciones se eligen tres opciones a desarrollar [7]. En la Tabla 2 se observan las fórmulas 1, 2 y 3 que corresponden a la cantidad de dióxido de titanio (TiO₂) sustituidas y estas fueron 5 %, 10 % y 15 % masa/masa respectivamente.

Tabla 2: Diseño de fórmula para el concentrado de Dióxido de Titanio (TiO₂)

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
*Tensoactivos	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

*Tensoactivos: antiespumantes/dispersantes/humectantes

$F_n\%$:Fórmula al n % de sustitución parcial de TiO₂, E_i : extender i

Nota: Etapa de fabricación dispersión

Las alternativas de formulación presentadas en la Tabla 2 aplican de igual forma para todos los exténderes.

2.2. Caracterización y evaluación fisicoquímica de la pintura clase A semimate de uso interior

En la Tabla 3 se presentan todas las materias primas que conforman la fórmula para la elaboración

de la pintura clase A semimate de uso interior.

Tabla 3: Fórmula actual para la fabricación de la pintura clase A semimate de uso interior [7]

Materia prima	Porcentaje masa/masa
Agua tratada	22,0
Celulosa/Espesante	2
*Tensoactivos	1,0
estabilizante de pH	2,0
Coalescente	19,0
Dióxido de titanio	12,0
Cargas varias	0,5
Co-solvente	1,0
Bactericida / Fungicida	0,5
Resina	40,0
TOTAL	100,0

*Tensoactivos:antiespumantes/dispersantes/humectantes
Nota:etapa de fabricación, dispersión y terminación

La pintura en estudio se evaluó según sus parámetros fisicoquímicos tal como se observa en la Tabla 4 y soportada según lo establecido en la Norma Venezolana Covenin (en caso de regirse por alguna).

Tabla 4: Parámetros fisicoquímicos de la pintura clase A semimate de uso interior

Propiedad	Unidad	Especificación
No volátiles[8]	%	Mín. 40,00
pH [9]	N/A	8,0-9,5
Peso por galón [10]	kg/gal	4,77±0,20
Grado de dispersión[11]	µm	25-35
Viscosidad[12]	KU	85-95
Estabilidad en el envase[13]	N/A	Mín. s/Norma
Brochabilidad[14]	N/A	Mín. fácil
Resistencia al fregado	Ciclos	Mín. 300
Brillo. 60°[15]	N/A	15-25
Blancura	%	(*)
Índice de amarillez	N/A	(*)
Radio contraste[16]	%	Mín. 95
Secamiento libre de huella[17]	h	Máx. 1

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

2.3. Evaluación de la influencia de la reducción del dióxido de titanio (TiO₂) por los exténderes en la reformulación de la pintura objeto del estudio

Para poder evaluar la influencia de la sustitución parcial del dióxido de titanio en las reformulaciones estudiadas, se quiso conocer el comportamiento de

las fórmulas actuales si se reducen las cantidades de dióxido de titanio sin sustituirlo por otro tipo de carga. Se fabricó cada uno de las pinturas en estudio, restándoles las cantidades de dióxido de titanio que se redujeron en las fórmulas propuestas. Para aquellas fórmulas reformuladas en las cuales existía más de un porcentaje de sustitución posible, se utilizó la menor concentración, con la intención de generar el menor impacto en las propiedades que no eran de interés para esta evaluación. Posteriormente se evaluó el cubrimiento proporcionado por cada una de las pruebas realizadas, con el fin de corroborar que los exténderes cumplieron con su función principal: extender el dióxido de titanio[7].

Se evaluó la influencia de la reducción del dióxido de titanio en las reformulaciones propuestas. Los pasos para dicha evaluación se dividieron en: fabricación de pinturas con cantidades de dióxido de titanio (TiO₂) reducidas, evaluación del cubrimiento proporcionado por dicha pintura y análisis de la variación de las propiedades en las pinturas alternativas con respecto a pinturas con dióxido de titanio (TiO₂) reducido y fórmula actual.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de la pintura clase A semimate de uso interior

En la Tabla 5 se presentan los resultados obtenidos para la pintura clase A semimate de uso interior según fórmula actual.

Los valores obtenidos durante la evaluación de dicha pintura indican que la misma cumple con los parámetros fisicoquímicos exigidos en las Normas Venezolanas Covenin, por lo que no fue necesario un ajuste previo. Asimismo, para la fórmula que contiene una sustitución parcial de 10 % fue sustituido 7 % de dióxido de titanio (TiO₂) y la fórmula que contiene una sustitución parcial de 15 % fue sustituido 10,5 % de dióxido de titanio (TiO₂).

La fórmula actual contiene un 70 % de dióxido de titanio, por lo que para la fórmula que contiene una sustitución parcial de 5 % fue sustituido 3,5 % de dióxido de titanio (TiO₂) por el extender correspondiente en el concentrado de dióxido

Tabla 5: Propiedades de la pintura clase A semimate de uso interior según fórmula actual

Propiedad	Unidad	Especificación	F. Actual
No volátiles[8]	%	Mín. 40,00	51,31
pH [9]	N/A	8,0-9,5	8,88
Peso por galón[10]	kg/gal	4,77 ±0,20	4,89
Grado de dispersión [11]	µm	25-35	25
Viscosidad[12]	KU	85-95	92,6
Brochabilidad [14]	N/A	Mín. fácil	Fácil
Resistencia al fregado	Ciclos	Mín. 300	> 400
Brillo. 60°[15]	N/A	15-25	25,0
Blancura	%	(*)	84,24
Índice de amarillez	N/A	(*)	2,70
Radio contraste[16]	%	Mín. 95	95,41
Secamiento libre de huella[17]	h	Máx. 1	1

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

de titanio llamado desde ahora (intermedio). Asimismo, para la fórmula que contiene una sustitución parcial de 10 % fue sustituido 7 % de dióxido de titanio (TiO₂) y la fórmula que contiene una sustitución parcial de 15 % fue sustituido 10,5 % de dióxido de titanio (TiO₂).

Una vez fabricadas las 7 alternativas al 5 %, 10 % y 15 % masa/masa de sustitución del intermedio, se realizaron las evaluaciones de las características físicas y químicas.

3.1.1. Viscosidad

Al variar los tipos de carga en la fabricación de una misma pintura se observan variaciones en la viscosidad de la pintura, dependiendo de las características asociadas a dicha carga, tal y como se presenta en la Tabla 6, los distintos valores obtenidos a medida que se realizan cambios en la formulación.

La mayoría de las alternativas de los intermedios, excepto para el E₇, presentaron valores de viscosidad por encima de la especificación, esto ocurre debido a que al sustituir el dióxido de titanio (TiO₂) por los exténderes se incrementa la absorción de aceite total del dióxido de titanio (TiO₂) más extender, exceptuando el caso de E₇, cuya absorción de aceite particular es muy cercana a la del dióxido de titanio (TiO₂), en los demás casos la absorción de aceite del extender

Tabla 6: Variación de la viscosidad en las distintas alternativas

E _i	Viscosidad (KU)		
	% Sustitución de TiO ₂		
	5 %	10 %	15 %
E ₁	102,2	101,0	100,1
E ₂	96,1	96,4	97,1
E ₃	101,0	110,1	101,2
E ₄	101,7	98,7	98,1
E ₅	99,1	98,8	98,1
E ₆	103,3	105,2	106,0
E ₇	94,5	93,7	89,9

E_i: extender i, KU: Krebs-Stormer
F. actual:95,0 KU
Especificación: (85,0-95,0) KU

es superior a la del dióxido de titanio (TiO₂). El índice de absorción es un factor importante que influye en forma considerable, sobre la viscosidad y propiedades de flujo y nivelación o extensibilidad de la película de pintura [18].

Asimismo, las partículas redondeadas producen menor espesamiento que las que tienen formas laminares y también mientras más alto sea el índice de absorción de aceite, mayor será la viscosidad de la pintura. Si en la fórmula hay carga de tamaño muy grande comparadas con el dióxido de titanio (TiO₂), estas obligan a las partículas de titanio a juntarse entre ellas y de este modo vuelven a perder eficacia, es necesaria la presencia de cargas finas para separar las partículas de dióxido de titanio.

El E₆ presentó los valores más altos en cuanto a viscosidad del intermedio entre (103,3 y 106,0) KU; incrementando a medida que aumentaba la concentración del extender, esto es debido a que, dicho extender corresponde a un silicato de aluminio cuya forma de partícula es laminar y posee el valor de absorción de aceite más alto entre los exténderes evaluados, la combinación de cargas laminares de varios tamaños aumenta la porosidad en pintura con una concentración en volumen de pigmentos (PVC) por encima de PVC crítico esto aumenta la opacidad en seco, pero puede perjudicar características como lavabilidad.

Para la evaluación del E₇, ocurre todo lo contrario, ya que en este caso se obtuvieron, los mínimos valores de viscosidad entre (89,9-94,5) KU, disminuyendo a medida que la concentración

del extender se incrementa, lo cual coincide con lo esperado, debido a que al ser un sulfato de bario presenta una forma de partícula nodular, su área de superficie es reducida, lo cual trae como consecuencia que la absorción de aceite de este producto sea baja ($16,7g_{ac}/100g$) e incluso menor a la del TiO_2 ($17,1g_{ac}/100g$).

Finalmente, se observa que para los exténderes asociados a carbonatos, que van desde el 1 hasta el 5, los valores de viscosidad son altos y similares entre sí. Generalmente, a menor tamaño de partícula mejor dispersión, y a mayor dispersión menor será la cantidad de solvente libre en la mezcla, por ende, el concentrado o pintura presentará una mayor viscosidad[5].

3.1.2. Brillo

Esta propiedad es crítica para la pintura en estudio por lo que se tuvo que verificar en el concentrado de pigmentos y así evitar la selección de exténderes que puedan afectar el brillo. Para realizar estas pruebas, se utilizó una base estándar sin dióxido de titanio (TiO_2) de una pintura satinada en la cual fue añadida, en proporción 90 % de base y 10 % de concentrado de dióxido de titanio (TiO_2) (% masa/masa) para su posterior aplicación a espesor constante, una vez seca la película de pintura se obtuvieron los resultados representados en la Figura 1.

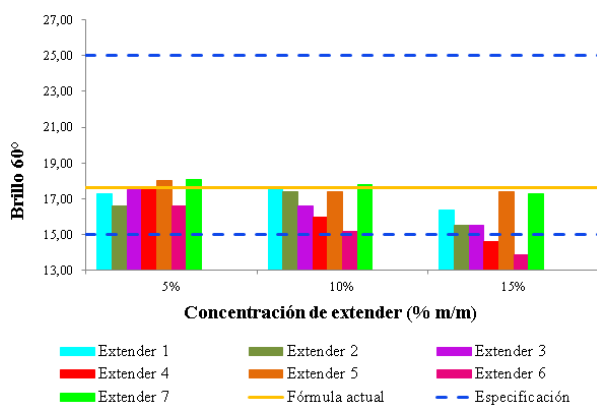


Figura 1: Variación del brillo en función de la concentración en porcentaje masa/masa de dióxido de titanio (TiO_2) sustituido parcialmente por cada extender evaluado.

El brillo es afectado por dos características: absorción de aceite y finura de partícula de

los exténderes utilizados, [6]. Debido a esto y considerando que el dióxido de titanio posee un índice de absorción de aceite relativamente bajo ($17,1g_{ac}/100g_{pig}$) y pequeño tamaño de partícula ($0,3\mu m$); en la medida en que se redujo la concentración del porcentaje masa/masa del mismo, sustituyéndose por cada uno de los exténderes se evidenció, que el brillo de la película de la pintura seca disminuía con respecto al brillo presentado por la pintura de la fórmula actual (F. actual). Sin embargo, los valores de brillo obtenidos se encuentran dentro de especificaciones respecto a las normas, a excepción de E_6 correspondiente al silicato de aluminio, ya que si bien, a una concentración de 5 % masa/masa en sustitución parcial del dióxido de titanio (TiO_2) este presenta un valor de brillo medianamente aceptable (brillo 60° al 5 %: 16,6), se aprecia una caída brusca de esta propiedad a medida que es incrementada la concentración del extender por lo cual para un 15 % masa/masa en sustitución parcial de dióxido de titanio, el valor de brillo obtenido es menor al mínimo requerido en especificaciones (brillo 60° prueba E_6 al 15 %: 13,9; brillo 60° especificación: entre 15,0 y 25,0) en concordancia con lo esperado, esto es debido a la alta absorción de aceite y gran tamaño que presenta este silicato (absorción de aceite: $152,3g_{ac}/100g$; tamaño de partícula: $5,40\mu m$). Asimismo de forma opuesta, sucede con el E_7 cuya baja absorción de aceite y reducido tamaño (absorción de aceite: $16,7g_{ac}/100g$; tamaño de partícula: $0,80\mu m$), le confiere los valores más altos de brillo (entre 17,6 y 18,1 manteniéndose prácticamente constante en la medida que es disminuida la concentración de dióxido de titanio (TiO_2)).

En el caso de los carbonatos de calcio micronizados (de E_1 a E_5) estos presentaron distintos comportamientos, esto es debido a los diferentes tamaños medios de partícula (variando desde $0,70\mu m$ hasta $3,05\mu m$), así como, sus índices de absorción de aceite cercanos, pero no iguales entre sí (entre $17,0g_{ac}/100g_{ext}$ y $24,07g_{ac}/100g_{ext}$). Sin embargo, considerando ambas propiedades, se tienen que estos exténderes cumplieron con el comportamiento esperado, puesto que a menor tamaño y menor índice de absorción de aceite, más

alto era el brillo proporcionado por la película de pintura asociada. De igual forma, se hace notar que el carbonato de calcio correspondiente a E_5 presenta un comportamiento muy similar al sulfato de bario, esto se debe a que es un carbonato diseñado para usarse en productos de alto brillo, fabricado mediante un proceso controlado de molienda que garantiza la distribución cerrada y el tamaño de partículas finas, generando una dispersión y espaciado del (TiO_2) eficientes con mínima afectación del brillo.

3.1.3. Relación radio contraste y cubrimiento

Se toman los intermedios preparados con la fórmula actual y con sustituciones por los distintos exténderes y se incorporan a paridad de condiciones a base estándar donde el aporte del dióxido de titanio (TiO_2) al cubrimiento es máximo. Asegurando un espesor constante de 3mils en cartulinas barnizadas no absorbentes. Los valores de cubrimiento obtenidos por las distintas alternativas superan el mínimo requerido en especificaciones 95,0 %.

Tabla 7: Variación porcentaje de blancura y relación radio contraste

	Propiedad					
	Blancura(%)			Radio contraste(%)		
	% Sustitución de TiO_2			% Sustitución de TiO_2		
	5 %	10 %	15 %	5 %	10 %	15 %
E_1	69,78	71,07	70,17	95,69	95,94	95,66
E_2	70,83	70,79	69,53	96,88	96,78	95,35
E_3	71,88	71,55	70,14	95,55	95,9	95,22
E_4	70,02	69,78	69,71	95,93	95,28	95,37
E_5	70,19	70,92	71,18	95,44	95,88	95,51
E_6	71,55	71,57	71,29	97,37	96,69	96,34
E_7	70,78	70,89	70,71	96,05	96,42	96,07

En cuanto al porcentaje de blancura se observa en la Tabla 7 que el mejor comportamiento fue presentado por E_2 (carbonato de calcio micronizado), E_5 (carbonato de calcio micronizado), E_6 (silicato de aluminio) y E_7 (sulfato de bario) puesto que mantuvieron niveles de blancura relativamente altos a mayores porcentajes de sustitución (15 % masa/masa) parcial del dióxido de titanio (TiO_2). Sin embargo, aquellos pigmentos que tienen

tamaño de partícula extremadamente pequeño permiten una buena distribución del color sobre la superficie y de aquí su poder colorante. En el caso del sulfato de bario, según el autor [5] los cristales son nodulares rómbicos e inertes, su resistencia química y poca solubilidad en el agua la predestinan para recubrimientos a la intemperie, tienen un índice de refracción bajo y absorción de aceite extremadamente baja. Y para el silicato de aluminio es de estructura laminar y flexible sirve para estabilizar la distribución de pigmentos funcionando como un extender de dióxido de titanio (TiO_2) fortaleciendo el poder de cubrimiento. Al analizar los resultados de radio contraste y porcentaje de blancura para los distintos porcentajes de sustitución parcial de dióxido de titanio (TiO_2) reportados en la Tabla 7, se seleccionan los exténderes E_2 , E_5 y E_6 para la reformulación y evaluaciones de propiedades críticas de la pintura en estudio.

3.2. Determinar las cantidades adecuadas de exténderes a utilizar en la nueva fórmula pintura látex tipo A semimate de uso interior.

Para esta pintura, al reducir en un 15 % masa/masa la concentración del dióxido de titanio (TiO_2) y sustituirlo parcialmente por cada uno de los tres exténderes evaluados, en ninguno de los casos se alcanzaron valores de cubrimiento que cumplieran con especificaciones, esto es debido, a que la pintura clase A semimate de uso interior posee una baja concentración en volumen de pigmentos (PVC) de 30 %, lo que la hace mucho más susceptible a los cambios en el material sólido contenido en la misma[5].

3.3. Evaluación de las propiedades críticas de la pintura en estudio

Al observar los valores presentados en la Tabla 8, el extender 6 correspondiente al silicato de aluminio a una concentración de 15 % masa/masa en sustitución parcial de dióxido de titanio (TiO_2), arrojó los mejores resultados en cubrimiento (94,7 %) y blancura (87,3 %), ocurriendo lo contrario en el caso del brillo 60°, propiedad en la cual obtuvo valores inferiores al establecido en especificaciones debido a que este extender

posee los valores más altos en cuanto a tamaño de partícula ($5,40\mu\text{m}$) e índice de absorción de aceite ($152,3\text{gac}/100\text{gext}$) que tiene como consecuencia una menor cantidad de resina libre en el producto causando bajo brillo en la pintura terminada. Entonces, al reducir el porcentaje de sustitución parcial del TiO_2 a un 10% masa /masa se tiene que el extender 6 cumple especificaciones de cubrimiento con un 0,1% por encima del presentado por la fórmula actual así como un % blancura 0,2% mayor; en el caso de los exténderes 2 y 5 se hizo necesaria la reducción de la concentración masa/masa de extender sustituido por dióxido de titanio (TiO_2) a un 5%, concentración en la cual dichos exténderes lograron alcanzar el cubrimiento mínimo requerido por especificaciones 95,0%, sin embargo, no alcanzaron la blancura presentada por la fórmula actual permaneciendo ambos exténderes un 1,4% por debajo de la misma.

Tabla 8: Evaluación de propiedades críticas para la pintura clase A semimate de uso interior

Sustitución (masa/masa)	Propiedad	E_6	Δ	E_2	Δ	E_5	Δ
15 %	R/C (%)	94,5	0,9	92,8	2,6	91,1	4,3
	Brillo 60°	4,6	20,4	14,5	10,5	14,7	10,3
	Blancura (%)	87,3	1,1	79,5	6,7	80,3	5,9
10 %	R/C (%)	95,5	0,1	94,3	1,1	93,6	1,9
	Brillo 60°	15,2	9,8	18,4	6,6	18,6	6,4
	Blancura (%)	86,4	0,2	82,3	3,9	82,4	3,8
5 %	R/C (%)	93,5	1,9	95,3	0,1	96	0,6
	Brillo 60°	23,5	24,5	20,1	4,9	20,3	4,7
	Blancura (%)	86,4	0,2	84,8	1,4	84,8	1,4

R/C: Relación de contraste, Mín.: mínimo.
 F: fórmula, Δ : variación con respecto a fórmula actual.
 R/C (%): Especificación: Mín. 95,0; F. actual: 95,4
 Brillo 60°: Especificación: (15-25); F. actual: 25
 Blancura (%): Especificación: Comp. con F. actual; F. actual:86,2

3.4. Estandarizar las fórmulas actuales y las reformulaciones con los exténderes alternativos en producto terminado

3.4.1. Formulación y evaluación de propiedades fisicoquímicas de las alternativas propuestas para pintura látex tipo A semimate de uso interior.

Las alternativas de formulación con los exténderes 6, 2 y 5 correspondientes a silicato de

aluminio E_6 , carbonato de calcio micronizado E_2 y carbonato de calcio micronizado E_5 . Asimismo, en la Tabla 9 se proporcionan las fórmulas alternativas para la pintura látex clase A semimate de uso interior.

Tabla 9: Fórmulas alternativas para pintura clase A semimate de uso interior

Materia prima	Alternativas % masa/masa		
	E_6	E_2	E_5
Agua tratada	22,00	22,00	22,00
Celulosa / Espesantes	2,00	2,00	2,00
*Tensoactivos	1,00	1,00	1,00
estabilizante de pH	2,00	2,00	2,00
Dióxido de titanio	17,10	18,05	18,05
Extender	1,90	0,95	0,95
Cargas varias	12,00	12,00	12,00
Coalescente	0,50	0,50	0,50
Co-solvente	1,00	1,00	1,00
Bactericida/Fungicida	0,50	0,50	0,50
Resina	40,00	40,00	40,00
TOTAL	100,00	100,00	100,00

*Tensoactivos: antiespumantes/dispersantes/humectantes

En la Tabla 10 se evidencian los resultados obtenidos para la concentración en volumen de pigmentos (PVC) de las alternativas formuladas para la pintura látex clase A semimate de uso interior.

Tabla 10: Variación de la concentración de pigmento en volumen (PVC) en las alternativas propuestas para la pintura látex clase A semimate de uso interior.

F.actual	PVC(%) Alternativas					
	E_6	Δ (%)	E_2	Δ (%)	E_5	Δ (%)
30,00	31,09	1,09	30,47	0,47	30,47	0,47

*Tensoactivos: antiespumantes/dispersantes/humectantes

Se tiene que la concentración de pigmento en volumen de las alternativas presentó incrementos con respecto a la fórmula actual debido a las diferencias de densidad entre el dióxido de titanio, silicato de aluminio y carbonatos de calcio (PVC fórmula actual: 30,00%; PVC E_6 : 31,09%; PVC E_2 y E_5 : 30,47%), a pesar de ello las alternativas de formulación presentadas se mantuvieron con

valores de PVC dentro del rango recomendado para las pinturas clase A semimate de uso interior entre (30-40) %.

En la Tabla 11 se presentan los resultados obtenidos durante la evaluación de la pintura látex clase A semimate de uso interior en la fórmula actual y alternativas correspondientes.

3.4.2. Evaluación del brillo en la pintura

En la Figura 2 se observa la evaluación del brillo de la película a 60°, se tiene que las fórmulas alternativas arrojaron valores menores al presentado por la fórmula actual (F. actual: 25,0; E_6 : 15,2; E_2 : 20,1 y E_5 : 20,3), esto es debido a que la absorción de aceite de los exténderes (E_6 : 152,3; E_2 : 24,0 y E_5 : 20,5) es mayor a la del dióxido de titanio (17,1) teniendo entonces valores de brillo decrecientes conforme la absorción de aceite del extender incrementa, siendo entonces E_6 el que presenta el valor más bajo entre las alternativas propuestas.

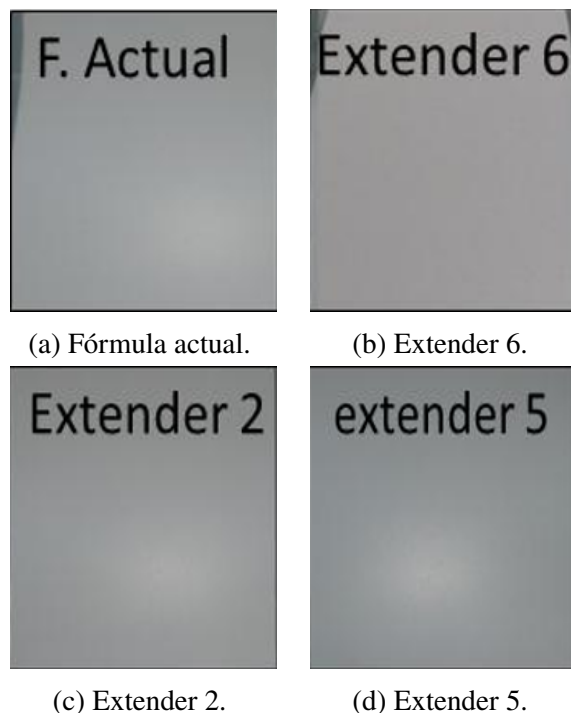


Figura 2: Prueba de brillo 60° aplicada a pintura látex de uso interior clase A semimate según fórmula actual y alternativas.

Al evaluar el cubrimiento proporcionado por las distintas alternativas, se tiene que los exténderes

6 (silicato de aluminio) y 5 (carbonato de calcio micronizado) superan el valor proporcionado por la fórmula actual (f. actual: 95,4 %; E_6 : 95,5 % y E_5 : 95,9 %), siendo el E_5 el que presenta el mejor comportamiento, sin embargo, su concentración en la alternativa propuesta para la pintura clase A semimate de uso interior es de 5 % masa/masa de sustitución, mientras que E_6 se encuentra propuesto para una sustitución parcial de 10 % masa/masa, por lo que continua siendo este último el que presenta los mejores resultados.

En cuanto al E_2 , este suministró el menor valor de radio contraste entre las pruebas realizadas (95,3 %), sin embargo, cumple con el requerimiento mínimo de opacidad exigido en especificaciones 95,0 % por lo que es también una alternativa válida de formulación para esta pintura.

Se observa que el uso de E_6 mejora en mayor medida la blancura e índice de amarillez de la película de pintura, debido a su alto grado de pureza y luminosidad, mientras que los carbonatos micronizados, exténderes E_2 y E_5 , involucran pequeñas mejoras en dichas propiedades, que pueden considerarse como que se mantienen inalteradas a los % de sustitución estudiados (f. actual: 84,24 % y 2,70; E_6 : 86,40 % y 1,86; E_2 : 84,83 % y 2,67; E_5 : 84,76 % y 2,65).

3.4.3. Identificación del extender con mejor performance

De las tres alternativas propuestas para la pintura evaluada, la correspondiente a E_6 (silicato de aluminio) presentó el mejor comportamiento en cuanto a cubrimiento, porcentaje blancura para todos los casos. Este es el desempeño esperado ya que dicho extender posee una forma de partícula laminar siendo entonces el mejor espaciando y redistribuyendo el dióxido de titanio en las pinturas a diferencia del resto de los exténderes estudiados, los cuales poseían 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, aunque en la pintura semimate el brillo se ubica en el mínimo de la especificación, se considera que el silicato de

Tabla 11: Propiedades de la pintura látex clase A semimate de uso interior

Propiedad	Unidad	Alternativas			
		F.actual	E_6	E_2	E_5
No volátiles	%	51,90	52,00	51,93	52,12
pH	N/A	8,88	8,90	8,90	8,91
Peso por galón	kg/gal	4,89	4,88	4,87	4,89
Grado de dispersión	μm	25	25	25	25
Viscosidad	KU	92,6	95,0	93,1	94,2
Brochabilidad	N/A	Fácil	Fácil	Fácil	Fácil
Resistencia al fregado	Ciclos	>400	> 400	> 400	> 400
Brillo. 60°	N/A	25,0	15,2	20,1	20,3
Radio contraste	%	95,4	95,5	95,3	95,9
blancura	%	84,24	86,40	84,83	84,76
Índice de amarillez	N/A	2,70	1,86	2,67	2,65
Secamiento libre de huella	Min	60	45	60	60

N/A: no aplica, KU: Krebs-Stormer. Mín.: mínimo, Máx.: máximo

F: fórmula, E_i : extender i

aluminio es el extender con mejor performance en la línea estudiada.

3.5. Evaluación de la influencia de la reducción del TiO_2 por los nuevos exténderes en las reformulaciones de pintura látex clase A semimate de uso interior.

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 dióxido de titanio (TiO_2) en las pinturas, se tomó en consideración, parámetros fisicoquímicos de las pinturas y una propiedad crítica como lo es el poder cubriente a través de la prueba de radio contraste.

3.5.1. Evaluación del cubrimiento proporcionado por productos con cantidades de dióxido de titanio reducidas para pintura látex clase A semimate de uso interior

El porcentaje de reducción y sustitución parcial de dióxido de titanio (TiO_2) fue de un 5% masa/masa del mismo ya que a porcentajes de sustitución más altos los exténderes E_2 y E_5 , asociados a carbonatos de calcio micronizado, no cumplirían con los requerimientos de calidad de esta pintura en cuanto a cubrimiento.

En la Tabla 12 se muestran los resultados obtenidos durante la evaluación del cubrimiento a un 5% masa/masa de reducción de dióxido de

titanio en la pintura clase A semimate de uso interior.

En este caso, el cubrimiento ofrecido por la pintura clase A semimate de uso interior con una reducción del 5% masa/masa en la concentración de dióxido de titanio es mucho menor al obtenido por la fórmula actual con un 3,0% menos de opacidad, ubicándose 2,6% por debajo del valor establecido en especificaciones, debido a que se reduce la cantidad de dióxido de titanio (TiO_2) en la pintura siendo este el principal responsable del cubrimiento proporcionado por la pintura, caso contrario al comportamiento obtenido al sustituir por los exténderes al 5% masa/masa, exceptuando E_6 que si bien supera el cubrimiento presentado por la pintura con dióxido de titanio reducido (RDT: 92,4%) proporcionando un cubrimiento de 93,5% no alcanza el valor mínimo requerido por especificaciones 95,0%, indicando entonces que para la pintura clase A semimate de uso interior, este extender solo es capaz de mejorar el cubrimiento de la misma a un 10% de sustitución.

3.5.2. Análisis de la variación de propiedades en las pinturas alternativas con respecto a las pinturas actuales.

En términos generales, las variaciones ocasionadas por el uso de exténderes fueron similares en la pintura estudiada.

Sin embargo, para el caso de la pintura con E_6 , este es un silicato de aluminio, debido a su forma

Tabla 12: Comportamiento del cubrimiento proporcionado por la pintura de uso interior semimate clase A en las distintas pruebas realizadas

Propiedad	Especificación	F.Actual	Prueba RDT		E_6		E_2		E_5	
			RDT 5% masa/masa	Δ (%)	5% masa/masa	Δ (%)	5% masa/masa	Δ (%)	5% masa/masa	Δ (%)
Radio Contraste (%)	Min. 95,0	95,4	92,4	3,0	93,5	1,9	95,3	0,1	95,9	0,5

Mín.: mínimo, RDT: reducción de dióxido de titanio, F: fórmula, Δ : variación del radio contraste con respecto a la fórmula actual. E_i : extender i

y tamaño cuenta con una alta absorción de aceite ($152,3g_{ac}/100g_{ext}$), lo cual genera el incremento de la viscosidad en la pintura terminada, aunque en ninguno de los casos, dicho incremento fue de magnitud lo suficientemente grande como para salir de especificaciones. Del mismo modo, al poseer un valor relativamente alto de absorción de aceite, el brillo para la pintura clase A semimate de uso interior, se encontró muy cercano al límite inferior establecido en especificaciones.

En cuanto al porcentaje de blancura, usando la pintura con el extender E_6 , este supera en todos los casos los valores establecidos por la fórmula actual. Para el cubrimiento, se logró mantener el comportamiento de la pintura fabricada según fórmula actual, además se redujo el tiempo de secado a 45 minutos, sin ocasionar problemas en las características físicas de la película seca.

Por otra parte, las alternativas correspondientes a E_2 y E_5 experimentalmente presentaron un comportamiento similar, debido a que ambos pertenecen a la familia de los carbonatos de calcio y cuyas discrepancias radican en las características físicas de cada uno de ellos. En el caso de la viscosidad, el extender E_5 , arrojó un valor mayor con respecto a E_2 , esto es debido a su menor tamaño. En lo que a blancura se refiere, ambas alternativas mantienen los valores arrojados por la fórmula actual.

4. Conclusiones

Los exténderes E_2 (carbonato de calcio), E_5 (carbonato de calcio) y E_6 (silicato de aluminio) presentaron los mejores porcentajes de blancura y cubrimiento cuando se sustituyó el mayor porcentaje de dióxido de titanio (TiO_2). Para la alternativa asociada al uso de silicato de aluminio

como extender de la pintura clase A semimate de uso interior, la concentración adecuada en porcentaje masa/masa para sustituir el dióxido de titanio (TiO_2) por dicho extender es de 10 %. Para la alternativa asociada al uso de carbonatos de calcio micronizado como extender de la pintura clase A semimate de uso interior, la concentración adecuada en porcentaje masa/masa para sustituir el dióxido de titanio (TiO_2) por dicho extender es de 5 %. Al disminuir las concentraciones de dióxido de titanio (TiO_2) en las pinturas 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

Evaluar sustituciones de dióxido de titanio (TiO_2) entre (5-10) % respectivamente con silicato de aluminio en la pintura semimate de uso interior, para determinar el punto donde se garantice un valor de brillo que no se encuentre en el límite inferior de la especificación. 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 sí compensaciones en las propiedades fisicoquímicas de las pinturas, es decir, comprobar si la sinergia entre los materiales mejora el comportamiento individual.

6. Referencias

[1] Alcalde Cruz. Optimización de pinturas decorativas base agua mediante aditivos dispersantes y espesantes. Trabajo especial de grado, Escola Tecnica Superior de Enginyeria Industrial de Barcelona- Enginyeria Química, Universitat politècnica de Catalunya, España, 2014.

- [2] M. J. A. Ruzsala, N. A. Rowson, L. M. Grover and R. A. Choudhery. Low Carbon Footprint TiO₂ Substitutes in Paint: A Review. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 6(5), October 2015.
- [3] B. Hassas, F. Karakaş and M. Çelik. Substitution of TiO₂ with PCC (precipitated calcium carbonate) in waterborne paints. In *3rd International Mining Congress & Exhibition of Turkey*, Antalya, Turkey, April 2013.
- [4] F. Karakaş, B.V. Hassas and M. Çelik. Effect of precipitated calcium carbonate additions of waterborne paints at different pigment volume concentrations. *Progress in Organic Coatings. Revista Elsevier*, 83:64–70, February 2018.
- [5] E. Schweigger. *Manual de pinturas y recubrimientos plásticos*. Editorial Díaz de Santos, 1era edition, 2005.
- [6] J. Calvo. *Pinturas y recubrimientos: Introducción a su tecnología*. Díaz de Santos. 1era edición, España, 2009.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] Sistemas acuosos. Determinación de pH. Norma Técnica FONDONORMA (NTF 676-2011), Caracas, Venezuela, 2011.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] Determinación de la viscosidad mediante el viscosímetro Stormer. Norma Venezolana FONDONORMA (NVF 684-2007), Caracas, Venezuela, 2007.
- [13] Pinturas. Determinación de la estabilidad en el envase. Comisión Venezolana de Normas Industriales 682. (Norma COVENIN 682-1996), Caracas, Venezuela, 1996.
- [14] 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.
- [15] Pintura y Productos afines. Determinación de brillo especular. Norma Técnica FONDONORMA (NTF 1142-2009), Caracas, Venezuela, 2009.
- [16] 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.
- [17] Pinturas y productos afines. Determinación de los tiempos de secamiento. Norma Venezolana FONDO-NORMA (NVF 690:2008), Caracas, Venezuela, 2008.
- [18] Henry Fleming. *Tecnología de Pinturas*. Tomo II. Editorial Blume, Madrid, España, 1973.