

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**ESTUDIO DE LA SUSTITUCIÓN PARCIAL DE DIÓXIDO DE
TITANIO POR SILICOALUMINATO DE SODIO GELSIL AS-150
EN UNA FORMULACIÓN DE TINTA FLEXOAGUA**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Urdaneta H., Johnny A.
para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2006

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA SUSTITUCIÓN PARCIAL DE DIÓXIDO DE TITANIO POR SILICOALUMINATO DE SODIO GELSIL AS-150 EN UNA FORMULACIÓN DE TINTA FLEXOAGUA

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Wadou Baré
TUTOR INDUSTRIAL: T.S.U. Carmen Blanco

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Urdaneta H., Johnny A.
para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2006

DEDICATORIA

A mi padre Johnny Urdaneta, que me mira desde el cielo

A mi madre, Amparo Herrera

A mi hermano, Alejandro Urdaneta

AGRADECIMIENTOS

Las personas que voy a nombrar a continuación tuvieron mucho qué ver de una u otra forma en el desarrollo de este Trabajo Especial de Grado y, por tanto, en la obtención de mi Título de Ingeniero Químico. No hay un orden específico, todos son igualmente importantes para mí.

A Dios, porque todo se hace según su voluntad.

A la Universidad Central de Venezuela, por haber sido mi segunda casa durante siete años.

A mis tutores, Prof. Wadou Baré y T.S.U. Carmen Blanco, por haber aceptado tutoriar este Trabajo Especial de Grado.

A mi mamá Amparo Herrera y a mi hermano Alejandro Urdaneta por el apoyo incondicional que me dieron. Gracias, los quiero.

A Katty León, sin tu ayuda no hubiese conseguido el chance de realizar este Trabajo, gracias por siempre.

A la empresa Glassven C.A. por haberme concedido la oportunidad de desarrollar mi Trabajo Especial de Grado en su empresa.

Al personal del Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Glassven C.A. por la ayuda que me brindaron durante los nueve meses que estuvimos conviviendo, pero en especial a José Daniel Córdova y Yacsury González, quienes estuvieron involucrados directamente en mi trabajo. Les deseo lo mejor de esta vida.

Al Licenciado José Rangel (C.A. Químicas Quimsa), al Sr. Henrick Peterssen (Distriquim, S.A.) y a Gustavo Torres y Maxiemily Padrón (Grabados Nacionales) por la infinita colaboración que prestaron y los consejos que me dieron, ustedes fueron un gran apoyo. Mil gracias.

Agradecimientos

A la familia Contreras (Lisbeth, la Sra. Elena y el Sr. Luis) por haberme alojado en su casa durante esos nueve meses y por la compañía brindada, en especial Lisbeth. Gracias por todo.

Dios los bendiga a todos...

Caracas, Agosto de 2006

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el Bachiller Urdaneta H., Johnny A., titulado:

“Estudio de la sustitución parcial de dióxido de titanio por silicoaluminato de sodio Gelsil AS-150 en una formulación de tinta flexoagua”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.

Profa. Alejandra Meza
Jurado

Prof. Armando Vizcaya
Jurado

Prof. Wadou Baré
Tutor

T.S.U. Carmen Blanco
Tutor

Urdaneta H., Johnny A.

ESTUDIO DE LA SUSTITUCIÓN PARCIAL DE DIÓXIDO DE TITANIO POR SILICOALUMINATO DE SODIO GELSIL AS-150 EN UNA FORMULACIÓN DE TINTA FLEXOAGUA

Tutor Académico: Prof. Wadou Baré. Tutor Industrial: T.S.U. Carmen Blanco.

Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.

Año 2006, 86 p.

Palabras Claves: Tinta flexográfica, tinta flexoagua, COVENIN 2654-89, silicoaluminato de sodio (Gelsil AS-150)

Resumen. Debido a las nuevas regulaciones ambientales, al avance de la ciencia y la tecnología y a la creciente demanda de tintas base acuosa, las empresas del sector de las artes gráficas necesitan mejorar su proceso productivo con el fin de obtener un producto al menor costo posible. En tal sentido, hoy día las industrias requieren mejorar su proceso productivo mediante la incorporación en el mercado de nuevas formulaciones para la manufactura de tintas blancas base acuosa, las cuales pretenden sustituir a las tintas a base de solventes orgánicos, esto debido a las nuevas normativas que exigen cada vez más el uso de componentes que sean amigables con el medio ambiente.

Por otro lado, particularmente en el caso de la manufactura de tintas blancas, el incremento del costo en el mercado del dióxido de titanio, TiO_2 , ha provocado que las industrias de las artes gráficas reduzcan su uso en las formulaciones de tintas, sustituyendo parcialmente el dióxido de titanio por extendedores sintéticos, manteniendo o incluso mejorando las propiedades y calidad de las tintas. Por tal razón, las industrias pretenden sustituir parcialmente el TiO_2 por extendedores tales como el Gelsil AS-150 de la empresa Glassven C.A., el cual posee una excelente calidad comercial, esto con la finalidad de obtener una tinta que cumpla con los estándares de calidad exigidos en las normas COVENIN correspondientes y, al mismo tiempo, reducir los costos de producción.

Este Trabajo Especial de Grado tiene como objetivo desarrollar una formulación de tinta flexográfica base acuosa a partir de una resina acrílica, dióxido de titanio, solvente y aditivos, que cumpla con los lineamientos establecidos en la norma COVENIN 2654-89, en esta formulación se sustituirá parcialmente el dióxido de

titanio por silicoaluminato de sodio Gelsil AS-150 en diferentes proporciones para luego determinar el porcentaje óptimo de sustitución del mismo.

La presente investigación se llevó a cabo en tres etapas principales. La primera consistió en desarrollar una formulación de tinta flexográfica base acuosa patrón y evaluar dicha tinta según la norma COVENIN 2654-89, es decir, verificar que sus parámetros principales (viscosidad cinemática, grado de molienda y pH) cumplan con lo que establece esta norma. La segunda etapa involucró la preparación de diez tintas con sustitución parcial de dióxido de titanio por silicoaluminato de sodio Gelsil AS-150, con los siguientes porcentajes: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 % en peso. Estas tintas también fueron sometidas a evaluación bajo la norma COVENIN 2654-89, luego se hicieron aplicaciones en cartón corrugado con un rodillo Quick-Peek de cada una de las tintas elaboradas, o sea, la tinta patrón y las diez tintas con silicoaluminato de sodio, para medir sus valores de luminosidad y amarillamiento. La tercera etapa comprendió la compilación de los datos experimentales en gráficos para efectos de comparación y para generar tres curvas de tendencia: una de viscosidad cinemática, otra de luminosidad y finalmente otra de amarillamiento. A partir de estas correlaciones se determinó que el porcentaje óptimo de sustitución de dióxido de titanio por Gelsil AS-150 es 5,3 %, finalmente se hizo un cálculo de costos basándose en el porcentaje óptimo de sustitución y en la formulación patrón, resultando que el costo de producción de 1.700 Kg de tinta patrón equivale a Bs. 6.461.108, mientras que el costo para producir 1.700 Kg de tinta al 5,3 % de sustitución es Bs. 6.388.757.

Se concluyó que la sustitución parcial con silicoaluminato de sodio Gelsil AS-150 es factible ya que los parámetros de la tinta (viscosidad cinemática, grado de molienda y pH) se mantienen dentro de los rangos establecidos en la norma COVENIN 2654-89. A pesar de que generalmente se tiene una reducción apreciable de costos de fabricación con la sustitución parcial del dióxido de titanio, el cálculo de costos determinó que la sustitución no conlleva ningún ahorro significativo en cuanto a materia prima, probablemente debido al bajo porcentaje de sustitución. Sin embargo, el proceso de producción de la tinta no se ve afectado por la inclusión del Gelsil AS-150 ya que el consumo de energía y los costos de materia prima se mantienen prácticamente invariables.

Se verificó que la tinta flexoagua patrón cumplía con lo establecido en la norma COVENIN 2654-89, al igual que las diez tintas sustituidas parcialmente con Gelsil AS-150. Las tres correlaciones obtenidas son bastante confiables para predecir el comportamiento de la viscosidad cinemática, la luminosidad y el amarillamiento en función del porcentaje de sustitución; partiendo de estas curvas de tendencia se determinó que el porcentaje óptimo de sustitución de dióxido de titanio por Gelsil AS-150 es 5,3 % en peso, mejorando la calidad de la tinta.

ÍNDICE GENERAL

	pp.
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO	
I FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	3
Definición y Planteamiento del Problema.....	3
Antecedentes.....	4
Objetivos.....	5
II MARCO TEÓRICO.....	7
II.1 Pigmentos.....	7
II.2 Cargas.....	10
II.3 Tintas de Impresión.....	14
II.4 Proceso de Fabricación de Tintas de Impresión.....	18
II.5 Teoría de la Medición del Color.....	33
III MARCO METODOLÓGICO.....	39
Preparación de la Base Molida (Dispersión Pigmentaria).....	44
Preparación de la Tinta Patrón (Etapa de Reducción).....	46
Elaboración de las Bases Molidas y las Tintas Sustituidas con Gelsil AS-150...47	
Medición de los Parámetros Físico Químicos de la Tinta Patrón y las Tintas Sustituidas Parcialmente.....	47
Evaluación del Desempeño de las Tintas Patrón y Sustituidas Parcialmente.....	50
Análisis de Resultados.....	53
IV CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	66
Conclusiones.....	66
Recomendaciones.....	67
BIBLIOGRAFÍA.....	68
APÉNDICES.....	70
[ANEXO N° 1. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE MOLIENDA NECESARIO PARA ALCANZAR 5 µm DE FINEZA].....	70

[ANEXO N° 2. CÁLCULOS TÍPICOS].....	71
[ANEXO N° 3. TABLAS DE DATOS].....	72
[ANEXO N° 4. CÁLCULO DEL PORCENTAJE ÓPTIMO DE SUSTITUCIÓN].....	80
[ANEXO N° 5. CÁLCULO DE LOS COSTOS DE FABRICACIÓN DE LAS BASES DE MOLIENDA PATRÓN Y CON EL PORCENTAJE ÓPTIMO DE SUSTITUCIÓN].....	81

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	pp.
1. Descripción de la Materia Prima.....	40
2. Formulación del Barniz Transparente.....	53
3. Formulación de la Base Molida Patrón.....	54
4. Formulación de la Tinta Flexoagua para Sacos Multipliegos y Cartón Corrugado.....	54
5. Tiempo de Dispersión Previo a la Adición de las Perlas de Ebullición.....	70
6. Tiempo de Dispersión Necesario para Alcanzar 5 µm.....	70
7. Grado de Molienda de la Base Molida al 1 % de Sustitución por Gelsil AS-150.....	72
8. Grado de Molienda de la Base Molida al 2 % de Sustitución por Gelsil AS-150.....	72
9. Grado de Molienda de la Base Molida al 3 % de Sustitución por Gelsil AS-150.....	73
10. Grado de Molienda de la Base Molida al 4 % de Sustitución por Gelsil AS-150.....	73
11. Grado de Molienda de la Base Molida al 5 % de Sustitución por Gelsil AS-150.....	74
12. Grado de Molienda de la Base Molida al 6 % de Sustitución por Gelsil AS-150.....	74
13. Grado de Molienda de la Base Molida al 7 % de Sustitución por Gelsil AS-150.....	75
14. Grado de Molienda de la Base Molida al 8 % de Sustitución por Gelsil AS-150.....	75
15. Grado de Molienda de la Base Molida al 9 % de Sustitución por Gelsil AS-150.....	76
16. Grado de Molienda de la Base Molida al 10 % de Sustitución por Gelsil AS-150.....	76

17. pH de las Tintas Patrón y con Gelsil AS-150.....	77
18. Viscosidad Dinámica de las Tintas Patrón y con Gelsil AS-150.....	77
19. Densidad de las Tintas Patrón y con Gelsil AS-150.....	78
20. Viscosidad Cinemática de las Tintas Patrón y con Gelsil AS-150.....	78
21. Luminosidad de las Tintas Patrón y con Gelsil AS-150.....	79
22. Amarillamiento de las Tintas Patrón y con Gelsil AS-150.....	79
23. Producción Promedio de Tintas de Flexografía Blancas.....	81
24. Costos de la Materia Prima.....	82
25. Costos de Insumos.....	82
26. Costos Asociados a la Fabricación de 1.000 Kg de Barniz Transparente.....	84
27. Costos Asociados a la Elaboración de 1.000 Kg de Base Molida Patrón.....	84
28. Costos Asociados a la Elaboración de 1.000 Kg de Base Molida con Sustitución Óptima de Dióxido de Titanio por Gelsil AS-150.....	85
29. Costos Asociados a la Elaboración de 1.700 Kg de Tinta Flexográfica Patrón.....	85
30. Costos Asociados a la Elaboración de 1.700 Kg de Tinta Flexográfica con Sustitución Óptima de Dióxido de Titanio por Gelsil AS-150.....	86

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico	pp.
1. Comparación del Grado de Molienda de las Once Bases Molidas.....	55
2. Comparación del pH de las Once Tintas.....	56
3. Comparación de la Viscosidad Dinámica de las Once Tintas.....	57
4. Comparación de la Densidad de las Once Tintas.....	58
5. Comparación de la Viscosidad Cinemática de las Once Tintas.....	59
6. Comparación de la Luminosidad de las Once Tintas.....	61
7. Comparación del Amarillamiento de las Once Tintas.....	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	pp.
1. Estabilización por Impedimento Estérico.....	26
2. Estabilización por Repulsión Electroestática.....	27
3. Dissolver de Laboratorio.....	30
4. Parámetros Geométricos de la Dispersión.....	31
5. Efecto Doughnut.....	32
6. Triángulo del Color CIE.....	35
7. Espacio del Color CIEL*a*b*.....	37
8. Grindómetro.....	41
9. Rodillo Quick-Peek.....	42
10. Espectrofotómetro Colorímetro.....	43
11. Diagrama de Bloques del Marco Metodológico.....	52

INTRODUCCIÓN

El dióxido de silicio (SiO_2), mejor conocido como sílica, es uno de los productos más versátiles dentro de la industria química debido a su amplio rango de aplicaciones, tanto como mejorador de propiedades del producto final como sustituto de otros componentes más costosos como, por ejemplo, el dióxido de titanio. Entre las aplicaciones más comunes de la sílica se tienen: espesante en dentífricos y tintas de impresión, agente antiapelmazante en alimentos (la ingesta de sílica en pequeñas cantidades no es nociva), carga reforzante en caucho y papel, sustituto parcial de dióxido de titanio en pinturas emulsionadas y como agente antichorro y antisedimentante en tintas de impresión. Los tipos de sílica más conocidos son las precipitadas, las pirogénicas o “fumed” y las coloidales.

La industria de las artes gráficas es una de las más grandes existentes en la actualidad. Virtualmente todos los tipos de empaques pasan por un proceso de impresión que varía dependiendo de las especificaciones finales que deben cumplir estos. Así como el proceso de impresión cambia, también lo hace la tinta involucrada en él. Las clases de tintas más comunes son las flexográficas (bases acuosa y solvente), de grabado, inkjet, litográficas y de pantalla.

Es bien sabido dentro de las artes gráficas que ciertas propiedades de las tintas pueden ser obtenidas o mejoradas con el empleo de sílicas. Ejemplos de beneficios que aportan las sílicas a las tintas son: resistencia a la abrasión y al agua, realce del brillo o del efecto mate, buen acabado post-impresión, nivel de viscosidad adecuado, antisedimentación y antichorro.

Actualmente las industrias de las artes gráficas están empleando formulaciones para tintas a base de compuestos acuosos en sustitución de las tintas a base de solventes orgánicos y, en el caso particular de tintas blancas, el pigmento principal, el dióxido de titanio, está siendo sustituido parcialmente por otros componentes llamados

cargas, los cuales en combinación con el pigmento principal mejoran las propiedades de las tintas. Todo esto último se debe a las nuevas regulaciones ambientales, que restringen el uso de solventes orgánicos, y al incremento del precio del TiO_2 en el mercado. Es por esta razón que este trabajo pretende desarrollar una formulación de tinta flexoagua que incluya un sustituto parcial del TiO_2 , específicamente una sílica precipitada, el silicoaluminato de sodio Gelsil AS-150.

Este trabajo permitirá desarrollar, evaluar y optimizar una formulación de tinta flexográfica acuosa a base de dióxido de titanio y silicoaluminato de sodio Gelsil AS-150 (sílica precipitada), aparte de los componentes usuales de una tinta flexoagua (resina, desespumante, dispersante, solvente, humectante). Esto se logrará mediante la realización de análisis físico químicos (pH, grado de molienda y viscosidad cinemática) basados en las normas COVENIN 2654-89, y la posterior evaluación del desempeño de las tintas a través de la medición de la luminosidad o blancura y el amarillamiento.

El estudio será llevado a cabo en las instalaciones del Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Glassven C.A., la cual se encuentra ubicada en La Victoria, Estado Aragua. La resina y el solvente serán suministrados por la empresa C.A. Químicas Quimsa (Productos Stahl de Venezuela), el dispersante, el desespumante, el antiespumante y el pigmento por la compañía Distriquim C.A. y el resto de los componentes (silicoaluminato de sodio, bactericida y cera) por Glassven C.A.

CAPITULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

Definición y Planteamiento del Problema

Debido a las nuevas regulaciones ambientales, al avance de la ciencia y la tecnología y a la creciente demanda de tintas base acuosa, las empresas del sector de las artes gráficas necesitan mejorar su proceso productivo con el fin de obtener un producto al menor costo posible.

Lo anterior debe ser llevado a cabo manteniendo los niveles de calidad establecidos en las normas correspondientes y bajo un esquema de producción eficaz y eficiente, al mismo tiempo que el proceso de manufactura debe ser un proceso limpio, es decir, en el que se empleen compuestos no tóxicos y que produzca la menor cantidad posible de desechos contaminantes.

En tal sentido, hoy día las industrias requieren mejorar su proceso productivo mediante la incorporación en el mercado de nuevas formulaciones para la manufactura de tintas blancas base acuosa, las cuales pretenden sustituir a las tintas a base de solventes orgánicos, esto debido a las nuevas normativas que exigen cada vez más el uso de componentes que sean amigables con el medio ambiente. Por otro lado, particularmente en el caso de la manufactura de tintas blancas, el incremento del costo en el mercado del dióxido de titanio, TiO_2 , ha provocado que las industrias de las artes gráficas reduzcan su uso en las formulaciones de tintas, sustituyendo parcialmente el dióxido de titanio por extendedores sintéticos, manteniendo o incluso mejorando las propiedades y calidad de las tintas.

Los extendedores son compuestos funcionales inertes en forma de polvo, los cuales son prácticamente insolubles en el medio de aplicación, que proporcionan a la tinta un efecto de alargar el pigmento, lográndose utilizar menor cantidad de éste, sin

perder la calidad de la misma. Además, los extendedores poseen funciones similares a los pigmentos, considerando que poseen índice de refracción menor que éstos.

Por tal razón, las industrias pretenden sustituir parcialmente el TiO_2 por extendedores tales como el Gelsil AS-150, el cual posee una excelente calidad comercial, esto con la finalidad de obtener una tinta que cumpla con los estándares de calidad exigidos en las normas COVENIN correspondientes y, al mismo tiempo, reducir los costos de producción.

Antecedentes

Wallstrom y colaboradores (1996) obtuvieron tintas flexográficas, compuestas de resina, solvente, colorante y aditivos, las cuales se caracterizan porque el solvente es esencialmente agua, la resina pertenece al grupo de las resinas (met)acrílicas y, entre los aditivos empleados, se usa una sílica pirogénica (Aerosil 200) como agente reológico.

La elaboración de las tintas involucra la preparación de soluciones de colorante y emulsiones de resina, las cuales se obtienen por simple dilución de cada uno de estos compuestos en agua destilada o desionizada, luego a la emulsión de resina se le añaden agentes humectantes y antiespumantes bajo agitación moderada y seguidamente se agrega la solución de colorante, continuando con la agitación. A una porción de estas tintas se les añade la sílica pirogénica y luego el solvente, mientras que la porción restante de tintas sólo se les agrega el solvente.

Las pruebas practicadas a las tintas fueron resistencia al fregado y al agua. Las tintas con sílica presentaron excelente resistencia al fregado, así como una resistencia moderada al agua, mientras que las tintas sin sílica tuvieron buena resistencia al fregado y resistencia regular al agua.

Córdova (2005) desarrolló y evaluó una fórmula óptima de pintura emulsionada clase A en base a sílicoaluminatos de sodio según las normas COVENIN 1302-1996. Se determinó que el porcentaje de sustitución por Gelsil AS-150 o Sipernat P820 puede llegar hasta 50 % en peso, siendo el óptimo entre 15 y 20 %. La sustitución parcial del dióxido de titanio por los sílicoaluminatos de sodio mejora el cubrimiento de las pinturas, además de mejorar la resistencia a la intemperie y el índice de blancura. También se encontró que la viscosidad de la pintura aumentaba a medida que se incrementaba el porcentaje de sustitución, sin embargo ésta se mantenía dentro de los límites establecidos por las normas COVENIN.

Es importante aclarar que el estudio anterior, aunque se hizo para pinturas emulsionadas, se considera un antecedente ya que la metodología empleada constituye la base de este Trabajo Especial de Grado, en el sentido de que se hacen sustituciones parciales de dióxido de titanio por Gelsil AS-150 y que las formulaciones obtenidas se evalúan en base a lineamientos de las normas COVENIN para determinar el porcentaje óptimo de sustitución.

Objetivos

Una vez analizada la situación actual de la industria de las artes gráficas en relación a las nuevas exigencias ambientales y al aumento del precio del dióxido de titanio, este Trabajo Especial de Grado, en base a experiencias anteriores, tiene como objetivo principal determinar el porcentaje óptimo de sustitución de dióxido de titanio por sílica precipitada en una formulación de tinta flexográfica base acuosa blanca para sacos multipliegos y cartón corrugado. Para lograr esto es necesario cumplir con los siguientes objetivos específicos:

1. Elaborar una tinta flexográfica patrón y establecer su composición a través de análisis físico químicos, viscosidad cinemática, grado de molienda y pH, según la norma COVENIN 2654-89 “Tintas Flexo-Agua para Uso en la

Fabricación de Bolsas de Papel, Sacos Multipliegos y Cajas de Cartón Corrugado”.

2. A partir de la tinta patrón preparar diez formulaciones de tintas flexográficas base acuosa blancas para sacos multipliegos y cartón corrugado con sustitución parcial del dióxido de titanio por la sílica de la empresa Glassven C.A., Gelsil AS-150. Los porcentajes de sustitución son 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 % en peso.
3. Analizar las diez formulaciones de tintas con contenido de sílica a través de pruebas físico químicas, viscosidad cinemática, grado de molienda y pH, según la norma COVENIN 2654-89 y luego comparar estos parámetros con los de la tinta patrón.
4. Evaluar el desempeño de las once formulaciones de tintas a través de una aplicación en cartón corrugado y una posterior medición del color con un espectrofotómetro colorímetro.
5. Construir tres correlaciones a partir de los datos experimentales: una de viscosidad cinemática, otra de luminosidad y finalmente otra de amarillamiento.
6. Determinar el porcentaje óptimo de sustitución de dióxido de titanio por Gelsil AS-150.
7. Realizar un cálculo de costos de fabricación de la base molida en base a los precios de la materia prima y el gasto de energía requerido, tanto para la formulación patrón como para la que contiene el porcentaje óptimo de sustitución determinado.

CAPITULO II MARCO TEÓRICO

II.1 Pigmentos

Los pigmentos son sustancias en forma de polvo o partículas finas, insolubles en el medio de aplicación, cuya función principal es impartir color (Dörr, 1990). Su estructura obedece al modelo de pigmento desarrollado por B. Honigmann, el cual se basa en estudios de microscopías óptica y electrónica. De acuerdo a este modelo, existen tres clases de partículas presentes en un pigmento en polvo (Oyarzún, 2000):

- Cristales o partículas primarias: son las formas más pequeñas que pueden ser reconocidas a través de métodos físicos, por ejemplo, microscopía electrónica u óptica. Pueden ser cristales únicos, pero mayormente están conformadas por diversas cristalitas. Poseen diversas formas a pesar de su estructura relativamente simple: isométrica, cúbica, acicular, romboédrica, amorfa, entre otras.
- Agregados: consisten en grupos de partículas primarias unidas unas a otras en sus superficies. La superficie total de los agregados es menor que la suma de las áreas superficiales de las partículas primarias. Debido a las fuerzas de adhesión entre las cristalitas, los agregados no pueden ser divididos en sus componentes por pulverización.
- Aglomerados: están constituidos por conglomerados de partículas primarias y agregados unidos por sus bordes y esquinas a través de fuerzas de Coulomb o de van der Waals. La superficie de los aglomerados es casi igual a la suma de las áreas superficiales de sus componentes. Los aglomerados se pueden dividir en agregados y/o agregados menores a través de fuerzas de pulverizado.

Dependiendo de su estructura cristalina se tienen dos tipos de pigmentos, inorgánicos y orgánicos. Los pigmentos inorgánicos están conformados por cristales iónicos, sus

elementos constituyentes son iones cargados positiva y negativamente los cuales se mantienen unidos en el entramado cristalino gracias a la atracción entre cargas eléctricamente opuestas. Por otro lado, los pigmentos orgánicos están constituidos por cristales moleculares cuyas unidades estructurales son moléculas neutras unidas unas a otras mediante fuerzas de Van der Waals.

Casi todos los pigmentos inorgánicos son mezclas complejas en las que un metal es parte de la molécula, por ejemplo, antimonio, plomo o titanio. Particularmente, el grupo de los pigmentos blancos opacos incluye pigmentos de óxidos de plomo, zinc, antimonio y titanio. Ejemplos de estos son (Kirk-Othmer, 1953):

- Pigmentos de plomo: carbonato básico de plomo blanco, sulfato básico de plomo blanco y silicato básico de plomo blanco. Todos estos pigmentos son básicos porque en su estructura química tienen uno o varios grupos hidróxilos.
- Pigmentos de zinc: óxido de zinc, óxido de zinc con plomo, sulfato de zinc y litopón ($ZnS+BaSO_4$).
- Pigmentos de antimonio: trióxido de antimonio.
- Pigmentos de titanio: dióxido de titanio rutilo, dióxido de titanio anatase y dióxido de titanio mezclado con sulfato de calcio.

Dióxido de titanio (TiO_2)

Los pigmentos de dióxido de titanio (TiO_2) son pigmentos blancos cuyo efecto óptico se basa en la dispersión no selectiva de la luz y cuyo contenido de TiO_2 es por lo menos 80 % en peso. Estos pigmentos existen en las variantes anatase y rutilo, las cuales se diferencian en su estructura cristalina, además se tienen variedades que contienen una o más sustancias fijadas a la superficie de sus partículas, esta clase de dióxido de titanio cae en la denominación pigmentos con tratamiento superficial (Dörr, 1990).

La primera referencia que se tiene de una fuente natural de titanio data del siglo XVIII, ésta describía la obtención de un nuevo óxido metálico blanco a partir de una arena negra magnética muy común en la región de Cornwall, Inglaterra. Más tarde en el mismo siglo, un óxido metálico blanco similar se obtuvo de una fuente de arena de rutilo en Hungría; en ambos casos, la materia prima era fundida con carbonato de sodio. Esta mezcla se disolvía con ácido clorhídrico, lo que daba lugar a una solución con un precipitado del óxido blanco, finalmente esta solución se llevaba a una concentración determinada (Kirk-Othmer, 1953).

Actualmente la mayor parte de la fabricación de pigmentos de dióxido de titanio se lleva a cabo mediante el proceso sulfato, seguido por el proceso cloruro. El proceso sulfato consiste en hacer reaccionar el mineral ilmenita (FeTiO_3) con ácido sulfúrico concentrado, de aquí, luego de pasar por varias etapas se obtienen el dióxido de titanio en grados rutilo y anatase y, como subproductos, sulfato de hierro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y ácido sulfúrico diluido. En el proceso cloruro se hace reaccionar arena natural de rutilo u otras materias primas ricas en titanio con gas cloro y coque, se forma tetracloruro de titanio (TiCl_4) y este es purificado y después transformado en dióxido de titanio grado rutilo por flameo con oxígeno puro; con esto todo el cloro es liberado y reciclado al inicio del proceso (Dörr, 1990).

La tendencia actual indica que cada vez más plantas están empleando el proceso cloruro por ser un proceso amigable con el ambiente, aunque es factible la manufactura de dióxido de titanio sin contaminación ambiental. Ambos procesos dan como resultado pigmentos de óptima calidad, sin embargo el proceso cloruro sólo permite producir dióxidos de titanio grado rutilo (Dörr, 1990). El dióxido de titanio es el pigmento blanco de mayor uso en las aplicaciones industriales modernas, entre las cuales se cuentan pinturas, tintas, plásticos y dentífricos. Es ampliamente utilizado debido a su alto poder de cubrimiento, estabilidad e inocuidad frente a todos los medios orgánicos, además de proporcionar una alta blancura y un alto brillo (Kirk-Othmer, 1953).

II.2 Cargas

Las cargas son compuestos que se añaden junto con los pigmentos para mejorar las propiedades técnicas y ejercer influencia sobre las propiedades ópticas del medio donde sean añadidas. Entre las propiedades que pueden ser influidas directamente por las cargas se tienen la resistencia al frote (resistencia a la abrasión) y a la intemperie, reología, brillo y sedimentación, por otro lado, las cargas sólo ejercen una influencia indirecta sobre las propiedades ópticas, salvo que éstas posean una tonalidad considerable (Dörr, 1990).

Las cargas también se les conoce con otros apelativos: rellenos, extendedores, pigmentos de refuerzo, pigmentos de bajo índice de refracción, entre otros. La principal diferencia entre una carga y un pigmento es que la primera no contribuye directamente a la formación del color ya que su índice de refracción, ubicado entre 1,45 y 1,64, es prácticamente igual al del medio circundante, en este caso la resina o ligante, el cual se encuentra alrededor de 1,50. Por lo general el índice de refracción de un pigmento es apreciablemente mayor al de la resina, por ejemplo, el índice de refracción de un dióxido de titanio rutilo es 2,72.

Las cargas han ido aumentando en importancia desde los comienzos del siglo XX ya que tienen un amplio rango de aplicaciones en casi todos los tipos de pinturas, tintas, papel, recubrimientos, caucho y, en cierta medida, cemento, plásticos y cerámicas, además algunas cargas también son empleadas como sustitutos parciales de otros componentes más costosos, por ejemplo, pigmentos blancos como el dióxido de titanio. Entre las cargas más comunes se encuentran el carbonato de calcio, el sulfato de calcio, el talco o silicato de magnesio, la mica, los carbonatos de magnesio, algunas clases de arcillas, la bentonita, la sílica y los silicoaluminatos de sodio (Kirk-Othmer, 1953).

Sílica (SiO₂)

El dióxido de silicio, mejor conocido como sílica o sílice en la industria química, es uno de los compuestos más abundantes de la corteza terrestre, sin embargo los aspectos relacionados con su química, particularmente la solubilidad en agua, no son bien conocidos. Aún sigue siendo un misterio la manera como se deposita la sílica para formar cristales de cuarzo que contienen componentes tales como aceites minerales, mercurio o dióxido de carbono líquido. Incluso la sílica juega un papel importante en la biología, en algunas plantas y organismos marinos la sílica soluble, Si(OH)₄, se transporta y deposita en complejos patrones característicos. Se ha descubierto que la sílica soluble, también conocida como ácido monosilícico u ortosilícico, aún en pequeñas cantidades, contribuye al desarrollo de los mamíferos (Ralph, 1979).

La sílica existe en diferentes fases, se diferencian entre ellas principalmente debido a la solubilidad característica que exhibe cada una. La forma cristalina más común es el cuarzo, aunque bajo ciertas condiciones existen otras formas, tanto en la naturaleza como en el laboratorio. Estas formas se pueden dividir en las siguientes clases:

- Sílicas cristalinas anhidras, SiO₂, tales como cuarzo, tridimita, cristobalita, keatita y coesita.
- Sílicas cristalinas hidratadas, SiO₂·xH₂O, como por ejemplo disilicato de sodio (Na₂Si₂O₅), gilispita (BaFeSi₄O₁₀), mordenita (tipo de zeolita) y asbesto crisotilo (HO)₈Mg₆·Si₄O₁₀.
- Sílicas amorfas anhidras de forma microporosa anisotrópica, como fibras o hojas.
- Sílicas amorfas hídricas y anhidras de forma microporosa isotrópica o coloidalmente subdividida.
- Vidrios de sílica amorfos masivamente densos.

De esta clasificación, las sílicas amorfas son de particular interés ya que la sílica precipitada cae dentro de esta clasificación. Las sílicas amorfas pueden ser divididas en tres grandes grupos:

1. Sílica vítrea, hecha a partir de la fusión del cuarzo.
2. Sílica M, se forma cuando sílicas amorfas o cristalinas son irradiadas con neutrones a alta velocidad. La densidad de la sílica amorfa aumenta, mientras que la de la sílica cristalina disminuye con la dosis de irradiación. Es térmicamente inestable y se transforma en cuarzo a 930 °C en 16 horas; de hecho las sílicas M provenientes de diversas formas cristalinas pueden diferir ligeramente una con otra.
3. Sílica microamorfa, que incluye soles, geles, polvos y vidrios porosos. Generalmente consiste de partículas de tamaño menor a un micrón o área específica mayor a 3 m²/g.

En la naturaleza las sílicas microamorfos se forman ya sea por la condensación de la fase vapor expelida de los volcanes en erupción o por la deposición de soluciones supersaturadas en aguas naturales y organismos vivientes. Exceptuando la sílica depositada en plantas y cristales diátomos, las sílicas microamorfos naturales generalmente están muy contaminadas como para llevar a cabo un estudio de solubilidad. Las sílicas microamorfos obtenidas en el laboratorio pueden ser clasificadas en tres tipos:

1. Formas microscópicas tipo fibras, hojas y listones, obtenidas mediante procesos especiales.
2. Formas amorfas comunes que consisten de partículas esféricas de SiO₂ de menos de 1.000 Å de diámetro. La superficie de éstas está formada por sílica anhidra o grupos silanoles (SiOH). Estas partículas pueden estar separadas o unidas en redes tridimensionales de tres clases: partículas discretas o separadas (soles), agregados tridimensionales coherentes con enlaces

siloxanos en los puntos de contacto (geles) y redes abiertas tridimensionales voluminosas de partículas agregadas (aerogeles, sílicas pirogénicas o “fumed” y ciertos polvos de sílica dispersables).

3. Sílicas amorfas hidratadas, donde la mayoría, si no todos, de los átomos de silicio retienen uno o más grupos hidróxilos dentro de la estructura de la sílica.

Existen diversos procesos para obtener sílica, dependiendo de las características deseadas del producto final. Entre éstos se tiene la producción de sílica precipitada a partir de soluciones de silicato de sodio, soluciones de fluoruro o a partir de líquidos orgánicos, empleando como coagulante iones de sodio, sales de amonio o sodio, materiales orgánicos o ácidos. De todos los anteriores, el que se emplea en la empresa Glassven C.A. es el proceso de precipitación a partir de una solución de silicato de sodio utilizando como coagulante ácido sulfúrico.

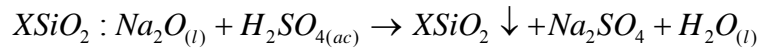
La obtención de la sílica precipitada puede ser llevada a cabo a través de tres posibles reacciones:

1. La solución de silicato de sodio fluye dentro de la solución ácida.
2. El ácido fluye a través de la solución de silicato de sodio.
3. Las soluciones de silicato de sodio y ácido fluyen conjuntamente en agua o una solución preliminar de sal neutra.

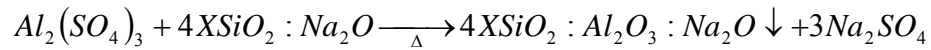
El tercer proceso es el que más se usa ya que las cantidades de ácido y silicato se fijan de forma tal que se pueden tener diversos valores de pH y concentraciones de sales; en consecuencia se tiene una amplia gama de productos con distintas propiedades. La sílica precipitada se obtiene por desestabilización de la solución de silicato de sodio al disminuir su pH por debajo de 10,70 (adición de ácido sulfúrico al 11 % en peso, pH inicial aproximado 11,50), al ocurrir esto el sistema se gelifica o polimeriza. Los monómeros individuales de silicio son unidos a largas cadenas de unidades

repetitivas de SiO_2 , como resultado se tiene una precipitación de sílica, una suspensión coloidal o un gel continuo, dependiendo de la concentración de silicio.

La reacción del proceso de producción de sílica precipitada es la siguiente:



Un tipo especial de sílica precipitada, el sílicoaluminato de sodio, se obtiene por un proceso similar al explicado anteriormente, la diferencia radica en que se emplea sulfato de aluminio en vez de ácido sulfúrico y el subproducto no es agua sino sulfato de sodio. La reacción es la que sigue:



Es importante aclarar que la equis de las reacciones químicas es lo que se conoce como *ratio*, esta relación indica el porcentaje en peso de sílica entre el porcentaje en peso de óxido de sodio en el silicato de sodio. Usualmente este valor se ubica entre 3,15 y 3,35.

II.3 Tintas de Impresión

Las tintas para impresión son una mezcla de materia colorante dispersada o disuelta en un vehículo o medio, que forma una pasta fluida que puede ser impresa sobre un sustrato para después secarse. Los colorantes que se usan suelen ser pigmentos y colorantes propiamente dichos, incluso combinaciones de estos. El vehículo actúa como medio de transferencia para el color durante la operación de impresión y lo adhiere al sustrato. Existen diversos sustratos donde aplicar las tintas de impresión, entre estos se tiene papel, cartón, láminas metálicas y de plástico, textiles, vidrio y plásticos (Martens, 1965).

Existen diversas clases de tintas, las cuales se diferencian unas de otras básicamente en la resina y el solvente empleados, el sustrato donde son aplicadas y el método de impresión. A continuación una descripción de las tintas más comunes en la industria de las artes gráficas.

Tintas Offset o de Litografía

La impresión litográfica se basa principalmente en la propiedad que tiene el agua de rechazar la tinta grasa, o sea, la tinta offset (Martín, 1975). Es una técnica de impresión planográfica, es decir, la placa que contiene la imagen es una superficie químicamente tratada en la que las áreas de no impresión se encuentran adyacentes a las áreas de impresión sin alguna diferencia de nivel entre éstas. Las áreas de no impresión se mantienen libres de tinta al ser repelentes de tinta, mientras que las áreas de impresión son receptoras de tinta. Para lograr esto, la tinta offset es base oleosa y las áreas de no impresión son mantenidas limpias mediante agua o soluciones acuosas que contienen alcohol isopropílico (IPA) o sustitutos de éste, dado que el agua y el aceite se repelen mutuamente. La litografía es una técnica de impresión indirecta ya que la tinta se transfiere de la placa de impresión al sustrato a través de una mantilla de caucho, la cual es previamente entintada (European IPPC Bureau, 2004).

La composición de las tintas offset se basa en resinas alquídicas, fenólicas modificadas e hidrocarbúricas, los solventes más utilizados son aceites vegetales, minerales, aceite de linaza y destilados de petróleo. A su vez, dentro de esta categoría existen tres variantes del proceso:

1. Offset de pliego u hoja suelta: se usa principalmente para imprimir sobre papel (cualquier clase de papel), cartón y hojas de plástico gruesas. Se emplea para volúmenes de producción bajos, de hasta 20.000 impresiones. La tinta se seca por penetración en el sustrato y oxidación.

2. Offset “heat-set” de bobina: como su nombre lo indica, se usa para imprimir sobre bobinas de papel, generalmente papel brillante con un recubrimiento especial. Las principales aplicaciones son en revistas de alta circulación y catálogos. El apelativo “heat-set” indica que la tinta se cura por calor.
3. Offset “cold-set” de bobina: también se usa en bobinas de papel, sólo que en este caso el papel es absorbente y no lleva ningún tipo especial de recubrimiento. Se usa para imprimir periódicos primordialmente. El mecanismo de curado de las tintas “cold-set” es similar al de las tintas para hojas sueltas.

Tintas de Grabado

El grabado es un método de impresión de entalladura en el que la imagen está formada por pequeños huecos en un plato o cilindro de impresión de superficie lisa (European IPPC Bureau, 2004). El proceso de impresión es bastante sencillo: un rodillo revestido de tela, el cual gira en el tintero, aplica abundante tinta al cilindro de cobre donde está la imagen. Una cuchilla tangente va quitando la tinta sobrante, quedando únicamente la introducida en los huecos del grabado y dejando la superficie completamente lisa. El cilindro impresor toma el pliego que viene del marcador y, girando en contacto con el cilindro de cobre, hace pasar la tinta de los huecos del grabado al sustrato por medio de una fuerte presión (Martín, 1975).

El proceso de impresión por grabado es casi exclusivamente un proceso para bobinas, aunque también se disponen de prensas que trabajan con pliegos cuyos volúmenes de producción llega hasta 10.000 hojas por hora. Las dos principales aplicaciones son publicaciones (catálogos y revistas) y empaques flexibles; otras aplicaciones son etiquetas, papel de regalo, papel decorativo, empaques de cartón y estampillas (European IPPC Bureau, 2004).

Las tintas de grabado se componen de resinas tales como las éster acrílicas, fenólicas modificadas, hidrocarbúricas, de poliestireno y poliamídicas. Los solventes usados son alifáticos y aromáticos (Kolon Chem. Co., Ltd). Estas tintas se curan por evaporación del solvente, por lo que se secan con facilidad, a esto contribuye una corriente de aire caliente que además sirve para evitar que los pliegos se repinten (Martín, 1975).

Tintas de Flexografía

La impresión flexográfica tiene similitudes con el proceso de impresión más antiguo, la imprenta, ya que ambas imprimen a partir de imágenes en relieve. La impresión se hace a partir de una plancha de impresión flexible que envuelve un cilindro rotatorio, esta plancha usualmente está hecha de caucho natural o sintético o de un material plástico fotosensible llamado fotopolímero. Esta plancha es entintada a través de un rodillo dispensador, luego por presión transfiere la imagen al sustrato.

Antiguamente a la flexografía se le llamaba impresión por anilina ya que uno de los tipos de tintas más usados en este método de impresión es el de las tintas de anilina. El término se encuentra en desuso actualmente porque se considera que el nombre de un proceso de impresión debe reflejar las características de la plancha de impresión y no el tipo de tinta que emplea. La flexografía, al igual que el grabado, es un proceso de impresión para bobinas. Las principales aplicaciones son empaques flexibles, envases de cartón para líquidos, etiquetas, bolsas de papel/plástico, sacos multipliegos, cartón corrugado y sustratos no absorbentes como polietileno, polipropileno y sarán (resina de cloruro de polivinilideno o PVDC).

Las tintas flexográficas se componen de resinas acrílicas, derivados de celulosa como la nitrocelulosa, PVC y poliamidas. Se usan solventes como alcoholes (etanol, isopropanol), naftas y vehículos acuosos (European IPPC Bureau, 2004).

II.4 Proceso de Fabricación de Tintas de Impresión

La producción de tintas de impresión involucra dos etapas principales: la dispersión pigmentaria y la etapa de reducción o “let-down”. Para llevar a cabo esto se requiere de un equipo de dispersión adecuado, así como regirse bajo ciertos parámetros que garantizan que estas etapas se cumplan exitosamente. Primero se abordarán los principios físico químicos relacionados con cada una de las etapas mencionadas y luego se considerarán los aspectos inherentes a la selección del aparato de molienda y a los parámetros relacionados con el proceso de dispersión.

Dispersión pigmentaria

La dispersión del pigmento se refiere a un proceso paso a paso cuyo objetivo es producir una dispersión estable y uniforme de partículas de pigmento finamente divididas, específicamente agregados y partículas primarias, en un medio de aplicación, por ejemplo, barniz, plástico fundido o una solución de resina sintética. El proceso de dispersión del pigmento es de suma importancia en materiales coloreados con pigmentos, por ejemplo, tintas de impresión, pinturas y plásticos, ya que las propiedades del producto terminado dependen del tamaño de partícula, y no sólo aquellas propiedades relacionadas con el color. Por otro lado, los aspectos económicos del proceso de dispersión influyen directamente sobre los costos de manufactura y, por ende, sobre el precio del producto terminado (Oyarzún, 2000).

Los pigmentos en forma de polvo están formados por aglomerados grandes y pequeños. Para poder desarrollar importantes características de aplicación, como poder de tinción, brillo, cubrimiento, resistencia a la luz y al clima, se debe reducir estos aglomerados a sus elementos estructurales, es decir, los agregados y las partículas primarias. El caso ideal sería aquel donde ocurra una completa reducción de los aglomerados a los cristales originales, sin embargo esto, de ser posible, sería extremadamente costoso para ser considerado.

Como regla general, el proceso de dispersión no es un verdadero proceso de pulverización, o sea, los cristales no son fracturados. La fractura de los cristales puede darse eventualmente cuando se tienen pigmentos sensibles a la molienda, tales como los aciculares o los de forma de plato, que son sometidos a fuerzas de corte o impacto extremadamente altas. Este fenómeno se denomina sobremolienda y debe ser evitado a todo costo ya que tiene efectos negativos sobre algunas propiedades como la resistencia y el desarrollo del color.

La dispersión pigmentaria comprende tres subprocesos:

1. **Fractura mecánica:** consiste en la división de los aglomerados en sus constituyentes, agregados y partículas primarias, mediante la acción de fuerzas mecánicas.
2. **Humectación:** la humectación es la extensión de los componentes del medio sobre la superficie de las partículas disgregadas para reemplazar la interfase original pigmento/aire o pigmento/humedad por una nueva interfase pigmento/medio.
3. **Estabilización:** comprende la distribución uniforme de las partículas separadas y humectadas y el mantenimiento del estado homogéneo de dispersión previamente logrado, en otras palabras, se debe evitar una coalescencia o reaglomeración de las partículas.

En el curso de la operación de molienda, estos subprocesos no necesariamente se llevan a cabo en el orden expuesto sino que ocurren parte simultáneamente y parte sucesivamente. Es lógico que los aglomerados sean primero humectados y luego, a causa del debilitamiento de sus fuerzas de atracción, divididos. Otras partículas, sin embargo, si las fuerzas de impacto y corte son suficientemente altas, pueden ser humectadas parcialmente (humectación inicial), seguidamente disgregadas y sólo después completamente humectadas (humectación íntima). Sea cual sea el caso, la

estabilización y la distribución uniforme sólo son factibles luego de que ocurran la separación y la humectación.

A continuación una explicación detallada de los aspectos más resaltantes concernientes a cada una de las fases de la dispersión pigmentaria (Oyarzún, 2000).

Fractura mecánica

Los átomos, iones o moléculas de un sólido están unidos entre sí gracias a la acción de las fuerzas de atracción intermolecular, las fuerzas de cohesión. Por experiencia se sabe que estas fuerzas tienen que ser vencidas para poder moler o pulverizar un sólido, y que esto generalmente requiere un gasto considerable de energía.

Las fuerzas de cohesión que actúan en las unidades estructurales de los aglomerados de los pigmentos son esencialmente físicas por naturaleza, se diferencian de las fuerzas de enlace químico en que no se da una transferencia de electrones entre los átomos. Las fuerzas de cohesión están conformadas por las fuerzas de van der Waals, las fuerzas de London, las fuerzas de Coulomb y los puentes de hidrógeno. Exceptuando las fuerzas de London, todas las fuerzas son específicas de cada sustancia, las fuerzas de London presuponen la presencia de electrones solamente y, en consecuencia, son efectivas en todas las clases de sustancias.

La resistencia de los aglomerados hacia la reducción a sus componentes originales se expresa formalmente a través del concepto *facilidad de dispersión*, la cual es una medida de la velocidad a la cual un pigmento alcanza un nivel de dispersión deseado durante su molienda en un sistema de resina. No es una propiedad específica de la sustancia sino que depende de las condiciones del proceso de dispersión, esto es, el medio, el equipo de molienda y la temperatura de dispersión.

El rompimiento de los aglomerados se logra por aplastamiento, colisión o corte. El aplastamiento tiene lugar cuando las partículas del pigmento son atrapadas entre dos superficies sólidas, por ejemplo, las bolas de un molino de bolas. La colisión se da al ser lanzadas las partículas unas contra otras, contra cuerpos pulverizadores o contra las paredes del equipo de dispersión. Un ejemplo de esto es el molino jet, donde las partículas se desintegran al chocar unas con otras gracias a la acción de una corriente de aire comprimido o vapor sobrecalentado lanzado a presión. El corte ocurre mediante fuerzas de corte, como es el caso de los rodillos de un molino de tres rodillos.

Es evidente que estas clases de fractura demandan diferentes condiciones de viscosidad. Mientras que el aplastamiento y la colisión son posibles sólo en sistemas de baja viscosidad, la transferencia de altas fuerzas de corte requiere que la viscosidad de la base de molienda sea elevada. Indudablemente en algunos equipos de dispersión las tres clases de fuerzas ocurren, como en los molinos de bolas y los de perlas, pero en otros, como los molinos de tres rodillos y los dispersores de disco rotatorio, la molienda se lleva a cabo exclusivamente a través de la acción de fuerzas de corte.

Humectación

Se entiende como humectación la formación de una superficie de contacto íntimo entre el pigmento y el medio. Para poder alcanzar este contacto íntimo, las moléculas extrañas unidas a la superficie del pigmento y atrapadas en los intersticios del mismo (aire, humedad u otros contaminantes) deben ser desplazadas por las moléculas de la fase continua. En otras palabras, la interfase pigmento/aire o pigmento/humedad debe ser reemplazada por la interfase pigmento/medio (Oyarzún, 2000).

Las fuerzas de cohesión en el medio y las fuerzas de adhesión entre el medio y la superficie del pigmento son determinantes para la interacción pigmento/medio.

Cuando las fuerzas de adhesión son mayores que las fuerzas de cohesión ocurre una fuerte interacción y, consecuentemente, el pigmento puede ser humectado casi inmediatamente. En el caso opuesto, es decir, si las fuerzas de cohesión de las moléculas del medio son superiores a las fuerzas de adhesión, la humectación no se da espontáneamente y se requiere un gasto de energía de dispersión para lograrla.

Este comportamiento del pigmento varía dependiendo del medio en el cual sea dispersado y puede ser descrito desde un punto de vista energético. Dado que el proceso de humectación se deriva de la competencia entre las fuerzas de cohesión y adhesión, la tasa de humectación puede ser caracterizada por un balance de los trabajos de adhesión y cohesión luego de que se alcance el equilibrio. Por esta razón se le da el nombre de *coeficiente de extensión* K_{spr} a la diferencia entre el trabajo de adhesión A_{ad} y el trabajo de cohesión A_{co} . Por otro lado, se denomina extensión al flujo espontáneo de un líquido sobre una superficie sólida, en este caso el medio y el pigmento respectivamente.

$$K_{spr} = A_{ad} - A_{co} \quad (I)$$

Por definición, el trabajo de adhesión es el trabajo necesario para separar 1 cm^2 de la interfase y reformar las dos superficies de la fase original, en este caso el sólido (pigmento) y el líquido (medio); el trabajo de cohesión es el trabajo requerido para separar 1 cm^2 de la superficie líquida. El coeficiente de extensión también puede ser descrito mediante la relación

$$K_{spr} = \sigma_l [\cos(\omega) - 1] \quad (II)$$

En esta ecuación, σ_l es la tensión superficial del líquido y ω es el ángulo de contacto que se forma en la conjunción de las tres fases (sólido, líquido y gas) cuando se coloca una gota de líquido sobre una superficie sólida. Estrictamente hablando, esta

relación sólo aplica para superficies sólidas absolutamente lisas, por lo tanto no es aplicable al caso de pigmentos en polvo ya que, como se explicó anteriormente, tiene diversas formas y, en consecuencia, su superficie es bastante irregular. Para superar este inconveniente se introduce el término empírico *factor de corrección de rugosidad* F_{Ru} para el término $\cos(\omega)$. En definitiva el coeficiente de extensión queda expresado de la siguiente manera:

$$K_{spr} = \sigma_l [F_{Ru} \cdot \cos(\omega) - 1] \quad (III)$$

Observando estas ecuaciones se puede llegar a dos conclusiones importantes. Primero, la extensión se lleva a cabo cuando el trabajo de adhesión es mayor que el trabajo de cohesión, esto es, el coeficiente de extensión debe ser mayor a cero. Segundo, para lograr una humectación adecuada la tensión superficial del medio tiene que ser lo más baja posible ya que esto da lugar a un ángulo de contacto más pequeño, por tanto, bajas concentraciones de resina en el medio, y por ende bajas viscosidades del medio, tienen una influencia favorable sobre el proceso de humectación. Una forma de disminuir la tensión superficial del medio es a través de la adición de agentes humectantes.

Aparte de las condiciones que establecen la humectación adecuada de un sistema pigmento/medio, la rapidez a la cual se lleva a cabo la primera también es decisiva para alcanzar una correcta humectación. Los pigmentos en polvo usualmente se añaden a la solución resinosa bajo agitación, de forma que la humectación comience antes de que se inicie el proceso de molienda propiamente dicho.

Durante la premezcla de la base de molienda, esto es, la incorporación y distribución uniforme del pigmento en el medio generalmente llevadas a cabo en un dispersor de disco rotatorio, la mayor parte del aire atrapado es desplazada y el aire sobre la superficie del pigmento es sustituido por el medio, sin embargo, pueden quedar

residuos de aire en los intersticios de los aglomerados. Durante la posterior penetración del medio en los poros y capilares, los aglomerados son partidos debido al aumento de presión y el aire remanente puede escapar. La tasa de humectación es decisiva para la rapidez del proceso de humectación en su totalidad.

La tasa de humectación durante la etapa inicial es directamente proporcional a la tensión superficial e inversamente proporcional a la viscosidad del medio. Esto origina un problema ya que la baja tensión superficial del medio favorece la humectación pero desfavorece la tasa de humectación. Dado que es esencial una buena humectación para lograr una dispersión estable y, por otro lado, se puede regular la tasa de humectación variando la viscosidad y la temperatura, es preferible alcanzar la estabilización, en consecuencia la tensión superficial del medio debe ser reducida al valor más bajo posible.

Aparte de la añadidura de agentes humectantes, el factor que más influencia ejerce sobre la rapidez de humectación es la viscosidad del medio. Para el caso de tintas de impresión base solvente, se puede disminuir la viscosidad de la solución de resina reduciendo la concentración de resina, sin embargo, este método tiene sus limitaciones porque cantidades insuficientes de resina en el medio promueven la humectación de los agregados con solvente, lo cual debe ser evitado en lo posible. Otras alternativas son incrementar la temperatura, en el caso de equipos de molienda cerrados, y seleccionar el solvente o mezcla de solventes adecuado(a).

Estabilización

Las dispersiones de pigmentos, consideradas dispersiones coloidales, son termodinámicamente inestables debido a que la energía requerida para su producción tiene como consecuencia un exceso de energía sobre la superficie de la fase dispersa. En consecuencia las partículas dispersas tienden a alcanzar un estado de más baja energía, es decir, el estado más estable de la fase compacta, por tanto las partículas

son proclives a juntarse unas con otras, liberando así el exceso de energía. Este proceso se conoce con el nombre de *floculación*, el cual se define como la reunión de partículas de pigmento finamente dispersas, principalmente agregados y partículas primarias, durante una fase posterior del proceso de dispersión, formando así estructuras en forma de racimo más grandes y poco compactas llamadas flóculos. Los flóculos ya están humectados por el medio y pueden ser redispersados mediante fuerzas mecánicas bajas (Oyarzún, 2000).

La floculación es un proceso no deseado ya que da origen a incrementos en la tixotropía y en la tasa de sedimentación en el producto final por un lado, y a variaciones en la tonalidad y pérdida de brillo o cubrimiento en la película seca por el otro. Este comportamiento revierte parcial o totalmente el resultado de la operación de dispersión, aún más, los flóculos del pigmento tienen la desfavorable propiedad de ser disgregados casi de inmediato por la acción de fuerzas mecánicas débiles, de manera que las propiedades ópticas se vuelven impredecibles y volubles.

Cuando la distancia entre las partículas finamente divididas se torna lo suficientemente corta para que las fuerzas intermoleculares entren en acción, es previsible que se produzca la floculación. En la práctica nunca se logra producir dispersiones pigmentarias estables, de hecho, un ligero grado de floculación siempre es deseable ya que combina las ventajas de una buena estabilización sin los inconvenientes típicos, por ejemplo, la formación de sedimento duro.

Es posible crear condiciones en los sistemas pigmentados que impiden la reaglomeración de las partículas, una de estas es incrementar la viscosidad, las altas viscosidades contrarrestan la migración de las partículas, en el caso de tintas de impresión la estabilización se alcanza creando otras condiciones. Estas condiciones son el impedimento estérico por cadenas poliméricas adsorbidas y la repulsión electrostática entre partículas de igual carga.

En aras de obtener el efecto de estabilización adecuado, el espesor de la capa polimérica adsorbida sobre la superficie del pigmento debe ser de al menos 5 nm. Generalmente tal espesor resulta únicamente de la adsorción de polímeros, por lo tanto las sustancias de bajo peso molecular son incapaces de generar capas de adsorción estabilizadoras debido a su tamaño de partícula pequeño. Como regla heurística se ha establecido que el impedimento estérico (Figura N° 1) es típico de los sistemas no acuosos, mientras que la repulsión electrostática se asocia con los sistemas acuosos.

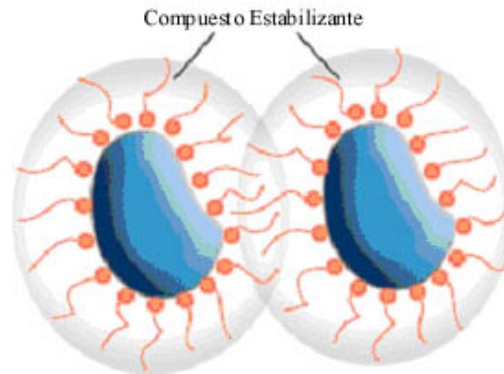


Figura N° 1. Estabilización por Impedimento Estérico (Fuente: <http://www.specialchem4coatings.com/tc/dispersion/>)

Respecto a la repulsión electrostática (Figura N° 2), las capas poliméricas adsorbidas son las que llevan la carga. Mediante la adsorción específica de iones que tienen la misma carga en su superficie, positiva o negativa, las partículas se envuelven a sí mismas en una capa de carga que puede incluir moléculas de agua (en el caso de sistemas acuosos), luego esta capa de carga atrae una nube de iones cargada opuestamente. Como consecuencia resultan capas eléctricas dobles que se compenetran cuando las partículas se acercan lo suficiente, lo que origina el efecto repulsivo. Este proceso se conoce como la teoría de estabilización electrostática de coloides o teoría DLVO (en honor a los científicos que la enunciaron, Deryaguin, Landau, Verwey y Overbeek).

La formación de las capas eléctricas dobles en la interfase entre la fase dispersa y la solución polimérica se explica a través de los modelos de Helmholtz, Gouy y Chapman y Stern. Según estos, la nube iónica consta de dos partes, la primera es la capa iónica rígidamente retenida sobre la superficie del pigmento y la segunda es la nube iónica difusa que se extiende dentro de la solución polimérica. Sin embargo, la distribución de los iones en la nube iónica difusa no es uniforme porque el campo eléctrico en la superficie de la partícula causa un enriquecimiento de iones cargados opuestamente en los alrededores.

Una consecuencia de esta distribución no uniforme de carga en la interfase es una caída de potencial entre la capa iónica fijada a la superficie de la partícula y el medio, es decir, por toda la nube iónica difusa. Esta diferencia de potencial, llamada potencial zeta (ζ), corresponde a una caída de potencial en la región móvil de la capa doble. Este potencial zeta ayuda a cuantificar la interacción electrostática en las dispersiones coloidales.

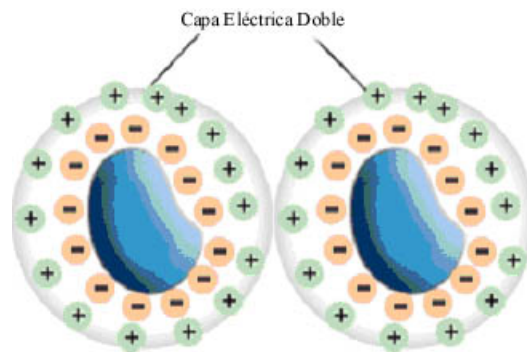


Figura N° 2. Estabilización por Repulsión Electroestática (Fuente: <http://www.specialchem4coatings.com/tc/dispersion/>)

Aparte de la carga iónica en la capa doble, el espesor de esta capa también es un factor determinante para la repulsión electrostática y, por ende, para la estabilidad de la dispersión. Si la concentración de iones en el medio es baja, entonces el espesor de la doble capa es alto, al agregar un electrolito la concentración iónica se eleva y el

espesor de la doble capa disminuye. Cuando la doble capa es muy delgada, la repulsión electrostática no es suficiente para compensar las fuerzas de atracción y el sistema floclula.

Las sustancias agregadas durante el proceso de dispersión que actúan como electrolitos son los agentes dispersantes, estos son compuestos químicos que al ser añadidos a los sistemas coloidales hacen que las partículas se mantengan en dispersión; estas sustancias pueden ser simples iones orgánicos o polímeros orgánicos con grupos cargados eléctricamente dispuestos a lo largo de la cadena polimérica. Cualquiera que sea el caso, el agente dispersante se adsorbe sobre la superficie de la partícula y le proporciona una carga eléctrica, usualmente de signo negativo, esto provoca que las partículas se repelan una a otras cuando se acercan, lo que hace que la dispersión sea más estable (Colloidal Dynamics, 1999).

Etapas de reducción o “let-down”

Luego de fabricar la base de molienda, para obtener la tinta propiamente dicha se toma una parte de la base de molturación y se diluye con resina, solución resinosa (barniz), aditivos y/o solventes. Durante esta etapa pueden ocurrir cambios negativos en el sistema si el proceso no es llevado a cabo con la debida cautela. Estos cambios negativos, denominados efectos de choque, se dan si medios con concentraciones que difieren marcadamente, como la base de molienda y el barniz, son mezclados abruptamente. Una manifestación característica es la aparición de unas estructuras llamadas plumillas (algo análogo a los flóculos en la floclulación) en el sistema. Debido a que este fenómeno por lo general es irreversible, el producto final, o sea, la tinta de impresión, queda arruinado irremediablemente (Oyarzún, 2000).

Como se mencionó en el párrafo anterior, la causa de este problema es un alto gradiente de concentración de resina entre la base de molienda y el barniz reductor.

Para evitar que esto suceda se suele seguir algunas recomendaciones prácticas, entre éstas se tienen:

- La base de molienda nunca debe ser reducida con solvente puro
- El gradiente de concentración de resina entre la base molida y el barniz reductor tiene que ser minimizado tanto como sea posible
- Para reducir el tiempo de contacto de las diferentes fases, el barniz reductor debe ser agregado gradualmente bajo agitación vigorosa
- Siempre se añade el barniz a la dispersión pigmentaria y no al contrario
- Cuando se emplean mezclas de solventes, la base de molienda debe ser formulada con los solventes que tengan la tensión superficial más baja y el poder de solvencia más débil

Equipos de dispersión y parámetros involucrados en el proceso de dispersión

El tipo de equipo dispersor a usar se determina primordialmente por la consistencia de la base de molienda. Los molinos de rodillos o los de disco rotatorio, tales como los turboagitadores tipo Cowles, son los equipos apropiados para pastas pigmentarias de alta viscosidad, mientras que los sistemas de viscosidad relativamente baja son procesados en molinos de bolas y molinos de perlas (Oyarzún, 2000).

Un criterio adicional para seleccionar el aparato de dispersión adecuado es la calidad del producto final. Por ejemplo, las dispersiones para pinturas de interiores con turboagitadores son bastante aceptables, particularmente cuando se utilizan pigmentos micronizados o fácilmente dispersables. Por otro lado, los acabados industriales y automotrices de alta calidad requieren usar equipos con un efecto de dispersión mayor, como los molinos de tres rodillos, de bolas y de perlas, debido a que los primeros deben cumplir con estrictos controles de calidad que exigen una fineza de molienda y un brillo excepcionales. También pueden entrar en juego otros aspectos, como la sensibilidad del pigmento a la molienda o la tolerancia de la resina a altas

temperaturas, en cuyo caso se seleccionan equipos con un efecto de molturación “más gentil”, tales como los turboagitadores o los molinos de tres rodillos.

Para la fabricación de bases molidas para tintas de impresión a nivel de laboratorio prevalece el uso de los turboagitadores de disco de alta velocidad o, como se les conoce comúnmente, dissolvers (Figura N° 3). Un dissolver consta de un recipiente con pared interior lisa en cuyo centro gira a altas velocidades un disco fijado al extremo inferior de un eje de agitación. En el borde del disco están dispuestos elementos de choque tales como dientes, espigas o almas. A nivel industrial los dissolvers poseen varios tipos de construcción, algunos poseen ejes dispuestos en forma céntrica o excéntrica, otros tienen varios ejes y varios discos agitadores, los dissolvers que son muy grandes generalmente disponen en el borde del recipiente de un dispositivo raspador que gira lentamente en el mismo sentido que el del disco agitador cuya función es homogenizar la mezcla (Dörr, 1990).



Figura N° 3. Dissolver de Laboratorio (Fuente: http://www.fluidkothoff.de/english/lab_dissolver_lmr_lmf.html)

Para emplear un dissolver en forma óptima se debe seguir una serie de parámetros importantes que se explican en base a un dissolver con eje central y disco rotatorio de corona dentada o Cowles. En la proximidad a la corona dentada y la superficie del disco giratorio, que rota a un elevado número de revoluciones, ejercen su influencia las fuerzas de cizalla más elevadas, de modo que los aglomerados de pigmentos son divididos también por un efecto de choque mutuo (fricción interna), de esta forma la composición de molienda circula por zonas de elevada presión que inmediatamente se exponen a una depresión, formándose así las llamadas burbujas de cavitación o cavidades huecas, en las que cae la composición de molienda. Debido a este vertiginoso cambio de presión se genera una intensa humectación, indispensable para una buena dispersión.

En el proceso de dispersión deben observarse ciertos parámetros geométricos (Figura N° 4). El diámetro ϕ del disco agitador tiene que ser aproximadamente la mitad a un tercio del diámetro del recipiente D , la distancia entre el disco agitador y el fondo del recipiente debe ser por lo menos $\frac{1}{2} \phi$ para que también por debajo del disco agitador, o sea, entre éste y el fondo del recipiente, se ejerza el efecto de una fuerte fricción. Además, el volumen de la mezcla debe ser tal que su nivel sea de 1 a 2 veces ϕ .

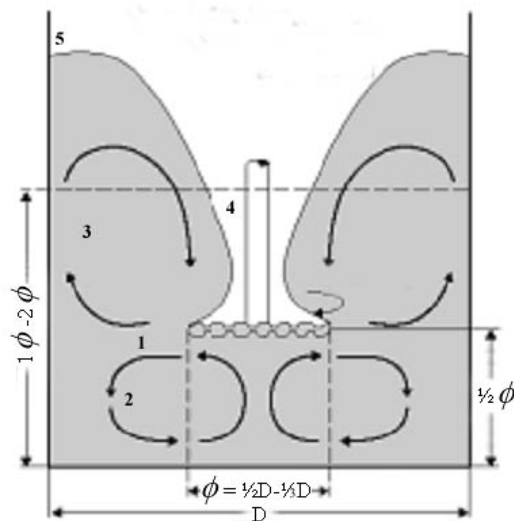


Figura N° 4. Parámetros Geométricos de la Dispersión (Fuente: BASF, 2005)

Aparte de los parámetros geométricos, el flujo correcto de la composición de molienda en el dissolver constituye una condición esencial para una dispersión completa en el menor tiempo posible. En primer lugar, la composición de molienda es centrifugada tangencialmente hacia afuera (1) y se subdivide en la pared del recipiente en dos direcciones para luego retornar al disco agitador. Una parte de la composición de molienda fluye cerca del fondo del recipiente para regresar al disco de agitación (2) y la otra parte asciende a lo largo de la pared y fluye hacia adentro y abajo para volver al disco agitador (3). De esta manera se forma un cono de aspiración, en el caso ideal, que llega hasta la superficie del disco (4), de forma que aproximadamente un tercio del disco agitador puede ser visto. Al mismo tiempo, en la superficie de la base de molienda se origina un reborde (5) que rota lentamente en el mismo sentido que el disco agitador.

Este estado de fluidez ideal se conoce como *efecto doughnut*, el cual se caracteriza por un flujo absolutamente laminar carente de zonas muertas (Dörr, 1990) (Figura N° 5). Este efecto es indispensable para producir una dispersión óptima en el dissolver ya que sólo de este modo toda la composición de molienda es alcanzada e impulsada, aparte que así se garantiza el efecto de corte más alto.



Figura N° 5. Efecto Doughnut (Fuente: http://www.vma-getzmann.de/home/english_vmagetzmann_com/the_doughnut_effect_1008_987.html)

Para lograr el efecto doughnut se debe ajustar la reología de la base de molienda de forma adecuada, por ejemplo, mediante una adición periódica de agua. También se puede alcanzar el efecto al modificar la profundidad de inmersión y el número de revoluciones del disco agitador. Cualquiera que sea el escenario, la viscosidad de la base molida es importante, si ésta es demasiado elevada se imposibilita el flujo, la composición de molienda se detiene y el disco de agitación gira sin arrastrarla. Si la viscosidad es muy baja la composición de molienda salpica y golpea, es decir, se genera turbulencia, y no se alcanza una dispersión óptima.

Debido a la fricción, durante el proceso de dispersión la temperatura de la composición de molienda se eleva de 40 a 60 °C, normalmente esto no representa ningún problema para la base de molienda, sin embargo en casos en que se empleen pigmentos o resinas sensibles al calor, o en casos en que se hagan investigaciones de laboratorio comparativas, es indispensable enfriar y mantener la temperatura constante.

II.5 Teoría de la Medición del Color

En 1931, la Comisión Internacional de Iluminación o CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) adoptó un sistema de medición de color basado en la teoría tricolor de Young. Ésta afirma que es suficiente para el ojo registrar tres colores (azul, verde y rojo, tres de los cuatro colores primarios) para percibir todas las tonalidades posibles. Las cantidades de azul, verde y rojo que un material refleja son medidas para luego establecer la relación entre estos colores primarios a través de los llamados *valores triestímulos* X , Y , Z , los cuales son los porcentajes de los componentes en una mezcla aditiva de tres colores necesarios para igualar un color en particular. El valor X representa al color rojo, Y al verde y Z al azul (Pauler).

Los valores triestímulos se obtienen mediante las funciones de igualación de color. Estas funciones se construyeron a partir de numerosas pruebas subjetivas en las

cuales a las personas se les permitía mezclar luz azul, verde y roja en determinadas proporciones hasta que la mezcla igualara el color de una luz monocromática, esto es, una luz de una sola longitud de onda. Esto fue repetido para luces monocromáticas de diversas longitudes de onda que iban desde 360 hasta 780 nm.

La prueba puede comenzar con una luz de 400 nm en el campo de referencia, luego continuar con 410 nm y así sucesivamente hasta que el rango de las longitudes de onda visibles haya sido recorrido enteramente. El resultado del ajuste de las intensidades de los tres colores primarios proveen la base para determinar y subsecuentemente estandarizar las funciones de igualación de color, las cuales usualmente están designadas como $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ y $\bar{z}(\lambda)$, donde λ es la longitud de onda. Los valores de las funciones de igualación de color están dados para cada nanómetro entre 360 y 780 nm. Debido a que los valores se obtuvieron empíricamente, no existen expresiones matemáticas que los representen sino que las funciones sólo se tienen en forma de tablas.

Cuando se desarrollaron las funciones de igualación de color, se observó que el tamaño de la muestra de color era importante. En las primeras mediciones llevadas a cabo en 1931, la muestra de color tenía un tamaño que correspondía a un ángulo de observación de 2 grados. En consecuencia, las pruebas fueron repetidas en 1964 y se obtuvieron funciones de igualación de color con un ángulo de observación de 10 grados. Actualmente las funciones de igualación de color se encuentran disponibles en dos versiones, una para un ángulo de observación de 2 grados (1931) y la otra para un ángulo de observación de 10 grados (1964).

Los valores triestímulos son la base de todas las mediciones de color, sin embargo es difícil saber cuál es el color de una muestra estudiando únicamente sus valores X , Y , Z . Resulta más provechoso usar cantidades que correspondan a conceptos conocidos tales como tonalidad, saturación y luminosidad. Esto constituye el basamento de la

definición del llamado triángulo de color CIE, también denominado el triángulo de color de Helmholtz (Figura N° 6).

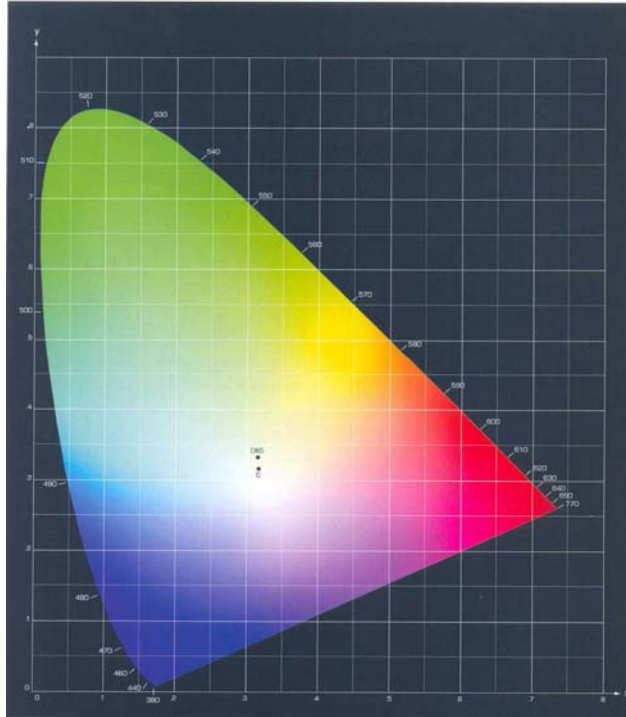


Figura N° 6. Triángulo del Color CIE (Fuente: Pauler)

El triángulo de color CIE es un área más bien con forma de herradura que representa en un diagrama Cartesiano todos los colores reales. Esta área limita en la parte superior con una curva que representa los colores de las radiaciones espectrales puras, en la parte inferior colinda con una recta que une los extremos azul (360 nm) y rojo (780 nm) del espectro, la *línea de púrpuras*, la cual en realidad no representa ninguna longitud de onda ya que el color púrpura no se da en el espectro de luz visible (Tecnología del Color, S.A.).

Más allá de los colores espectrales no existe color alguno, por tanto es imposible que un color tenga las *coordenadas cromáticas* x , y fuera del área de la herradura. En la parte central de la misma se representan los blancos. Sobre las coordenadas cromáticas correspondientes al iluminante patrón elegido para el cálculo del color, la

luminosidad del color se representa mediante un eje vertical cuya magnitud equivale al valor triestímulo Y .

Antiguamente se empleaban instrumentos de filtros para medir el color de una muestra, en la actualidad se usan espectrofotómetros colorímetros. Las ecuaciones para el cálculo de los valores triestímulos a través de un espectrofotómetro son las siguientes (Pauler):

$$X = k \sum \bar{x}(\lambda) \cdot s(\lambda) \cdot R(\lambda) \Delta\lambda \quad (\text{IV})$$

$$Y = k \sum \bar{y}(\lambda) \cdot s(\lambda) \cdot R(\lambda) \Delta\lambda \quad (\text{V})$$

$$Z = k \sum \bar{z}(\lambda) \cdot s(\lambda) \cdot R(\lambda) \Delta\lambda \quad (\text{VI})$$

$$k = \frac{100}{\sum \bar{y}(\lambda) \cdot s(\lambda)} \quad (\text{VII})$$

En estas expresiones, k es el factor de normalización, $R(\lambda)$ la reflectancia espectral, $\Delta\lambda$ el incremento de longitud de onda y $s(\lambda)$ la distribución de energía espectral del iluminante escogido (C, luz diurna, o D65, luz diurna con cielo totalmente nublado). Los valores X , Y , Z luego son transformados a coordenadas cromáticas a través de las ecuaciones

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (\text{VIII})$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (\text{IX})$$

Un defecto del triángulo de color CIE es que no está adaptado a las impresiones subjetivas producto de las diferencias de los colores. Estudios han demostrado que la misma diferencia de color percibida equivale a distancias diferentes en regiones diferentes del triángulo de color. También se ha probado en experimentos con escalas de grises que el ojo humano es más sensible a cambios en la región oscura que en la región clara de la escala. Por esta razón la CIE aprobó en 1976 la transformación del sistema de coordenadas cromáticas al sistema de color CIEL*a*b* (Figura N° 7).

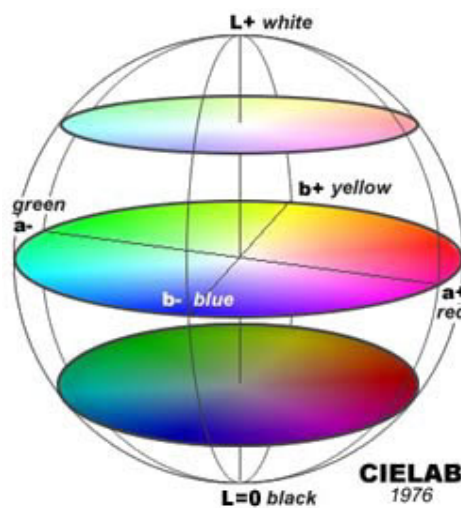


Figura N° 7. Espacio del Color CIEL*a*b* (Fuente: <http://www.handprint.com/HP/WCL/color7.html>)

El sistema de color CIEL*a*b* es un espacio de color que está conformado por un eje vertical de escalas grises L^* , la luminosidad o blancura (que varía entre 0 y 100), y dos ejes ortogonales: uno de ellos representa la variación rojo-verde (a^*) y el otro representa la variación amarillo-azul (b^*). Un valor a^* positivo indica el grado de rojo y un valor a^* negativo indica el grado de verde, este valor varía desde -128 hasta 128. Análogamente, un valor b^* positivo indica el grado de amarillo y un valor b^* negativo indica el grado de azul, sus valores caen en el mismo rango del valor a^* . Este sistema está constituido por los cuatro colores básicos amarillo, azul, verde y rojo. Las relaciones matemáticas que transforman las coordenadas cromáticas en coordenadas CIEL*a*b* son las siguientes:

$$L^* = 116 \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - 16 \quad (\text{X})$$

$$a^* = 500 \left[\left(\frac{X}{X_n} \right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} \right] \quad (\text{XI})$$

$$b^* = 200 \left[\left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - \left(\frac{Z}{Z_n} \right)^{1/3} \right] \quad (\text{XII})$$

Donde X_n , Y_n y Z_n son los valores triestímulos de la fuente de luz, es decir, las coordenadas del punto neutral. Para la combinación C/1931, X_n equivale a 98,074, Y_n es igual a 100 y Z_n vale 118,232. Para la combinación D65/1964, X_n es igual a 94,811 y Z_n equivale a 107,304. El valor de Y_n es el mismo que el de la primera combinación. Cuando la relación Y/Y_n es menor a 0,008856, se recomienda que la luminosidad se calcule mediante la expresión

$$L^* = 903,3 \frac{Y}{Y_n} \quad (\text{XIII})$$

CAPITULO III

MARCO METODOLÓGICO

La fabricación de una tinta flexoagua con silicoaluminato de sodio como extendedor del dióxido de titanio se lleva a cabo a través de varias fases.

La primera de éstas consiste en la elaboración de una tinta patrón, a esta tinta se le miden sus parámetros físico químicos (viscosidad cinemática, grado de molienda y pH) para verificar que cumpla con las especificaciones que dictan las normas COVENIN 2654–89. La fabricación de la tinta patrón incluye la preparación de la base de molienda y, a partir de ésta, la elaboración de la tinta propiamente dicha.

La siguiente fase comprende la elaboración de diez tintas sustituidas parcialmente con Gelsil AS–150 a partir de la formulación patrón, específicamente, se sustituye el dióxido de titanio en 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10% en peso, luego a estas tintas también se les miden sus parámetros físico químicos (entiéndase viscosidad cinemática, grado de molienda y pH) con el objeto de compararlos con los de la tinta patrón para así apreciar qué tanto varían estos, al mismo tiempo que se verifica que dichos parámetros se ajusten a lo que dictan las normas COVENIN. Al igual que en la fase anterior, se debe elaborar una base molida y a partir de esta la tinta; la sustitución de TiO_2 por el silicoaluminato de sodio se lleva a cabo en la base molida.

Finalmente, las tintas patrón y sustituidas parcialmente pasan por una evaluación de desempeño que consiste en hacer una aplicación sobre cartón corrugado con un rodillo de flexografía, después que la tinta esté curada se miden la luminosidad y el parámetro b^* con un espectrofotómetro colorímetro. Los parámetros de las tintas sustituidas parcialmente se comparan con los de la tinta patrón mediante gráficos, luego a través de correlaciones de viscosidad cinemática, luminosidad y amarillamiento, construidas a partir de estos gráficos, se determina cuál es el porcentaje óptimo de sustitución de TiO_2 por Gelsil AS–150, es decir, la tinta

sustituida parcialmente que cumpla con las exigencias de las normas COVENIN cuyos valores de luminosidad y amarillamiento sean iguales o mayores a los de la tinta patrón.

La materia prima a emplear en la elaboración de las tintas incluye los siguientes componentes:

Tabla N° 1. Descripción de la Materia Prima

<i>Producto</i>	<i>Proveedor</i>	<i>Función</i>	<i>Descripción</i>
EX-54-850	C.A. Químicas QUIMSA	Vehículo	Resina acrílica al 40 % en peso de sólidos (aproximadamente), requiere dilución y neutralización previas a su empleo
Dióxido de Titanio Kronos 2059	Distriquim, S.A.	Pigmento principal	Pigmento inorgánico especialmente formulado para pinturas emulsionadas y tintas de impresión base acuosa
Gelsil AS-150	Glassven C.A.	Carga	Silicoaluminato de sodio micronizado, se emplea como sustituto parcial del pigmento primario
Disperbyk 187	Distriquim, S.A.	Dispersante, Humectante	Dispersante/humectante a base de una sal de alquilamonio de un polímero multifuncional
BYK-022	Distriquim, S.A.	Desespumante	Agente desespumante formado por una mezcla de sólidos hidrófobos y polisiloxanos destructores de espuma en un poliglicol
BYK 1615	Distriquim, S.A.	Antiespumante	Agente antiespumante para sistemas acuosos.
Aqua Polyfluo 411	Micropowders, Inc.	Repelente de agua (película seca)	Cera polietilénica en polvo

Tabla N° 1. Descripción de la Materia Prima (cont.)

<i>Producto</i>	<i>Proveedor</i>	<i>Función</i>	<i>Descripción</i>
Dowanol PM	C.A. Químicas QUIMSA	Solvente	No disponible
Meko	No disponible	Bactericida	No disponible

Los equipos a utilizar para la fabricación y caracterización de las tintas son: dissolver de 5 velocidades, perlas de ebullición, propelas tipo Cowles y mariposa, beaker de 1.000 ml, balanza semianalítica, termómetro, viscosímetro Brookfield LVF, picnómetro Fisher N° 2, grindómetro o barra Hegman, cronómetro, pH-metro, rodillo para tintas Quick-Peek, espectrofotómetro colorímetro SpectroEye, envases de vidrio de 200 ml.

Seguidamente se presenta una breve descripción de los equipos principales.

Grindómetro

El grindómetro o barra Hegman es un instrumento empleado para medir el grado de fineza o molienda de una dispersión pigmentaria, es decir, el tamaño de partícula de la dispersión. Consiste en una barra de acero inoxidable u otro material, en cuyo centro se tienen dos o más escalas de fineza, y un aplicador del mismo material (Figura N° 8).



Figura N° 8. Grindómetro (Fuente: http://www.erichsen-usa.com/grain_size.htm)

La medición del grado de molienda se hace colocando unos dos mililitros de la dispersión en el tope del camino de la escala, luego la dispersión se esparce con el aplicador, ejerciendo una presión moderada y constante, hasta llegar al final del camino de la escala. A medida que se avanza, la profundidad de la escala se hace menor y en algún punto se comienza a notar las partículas de la dispersión. En general, mientras más cerca del tope de la escala se observen las partículas, menor será el grado de fineza de la dispersión, similarmente, si las partículas se comienzan a ver hacia el final de la escala entonces el grado de molienda de la dispersión será mayor.

Rodillo Quick-Peek

El Quick-Peek es un rodillo manual de goma utilizado para esparcir tinta sobre una superficie determinada, el cual simula el proceso de impresión a escala industrial. Sencillamente se colocan unos dos mililitros de tinta sobre el sustrato de impresión y se esparcen con el rodillo, al igual que con el aplicador de la barra Hegman, se debe ejercer una presión moderada y constante, de manera de obtener un resultado confiable (Figura N° 9).



Figura N° 9. Rodillo Quick-Peek (Fuente: <http://www.thwingalbert.com/qupeek.htm>)

Espectrofotómetro Colorímetro

El espectrofotómetro colorímetro es un equipo portátil que mide el color de una muestra en términos del contenido de los cuatro colores primarios. Esto se lleva a cabo a través de la medición de la cantidad de luz reflejada por la superficie, como una función de la longitud de onda, para producir un espectro de reflexión. El espectro de reflexión, combinado con las funciones de igualación de color y la distribución de energía espectral del iluminante, se usa para calcular los valores triestímulos de la muestra con el iluminante escogido (Figura N° 10).



Figura N° 10. Espectrofotómetro Colorímetro (Fuente: <http://www.colourtools.co.uk/spectroeye.htm>)

El equipo ilumina la muestra con luz blanca y mide la cantidad de luz que se refleja en cada intervalo de longitud de onda. Las mediciones se hacen generalmente para 31 intervalos centrados en 400 nm, 410nm, 420 nm, así hasta llegar a 700 nm. Esto se logra pasando la luz reflejada a través de un instrumento monocromático que divide la luz en intervalos separados de longitud de onda. Como se mencionó anteriormente, la cantidad de luz reflejada se expresa entre 0 y 100, mientras que los valores triestímulos se emplean para calcular los valores a^* y b^* .

A continuación se describe detalladamente los pasos a seguir en cada etapa:

Preparación de la Base Molida (Dispersión Pigmentaria)

Previo a la elaboración de la base de molturación patrón la resina debe ser diluida a 25,0 % en peso de sólidos y neutralizada. El proceso de dilución y neutralización está hecho en base a 800 g de resina neutralizada, sin embargo se pueden preparar cantidades mayores o menores a ésta siempre y cuando se guarden en un recipiente cerrado y se almacenen en un lugar fresco. El procedimiento es el siguiente:

1. En un envase plástico de 1.000 ml de capacidad se pesan 494,08 g de resina EX-54-850 al 40,0 % en peso de sólidos, 238,72 g de agua destilada y 0,80 g de antiespumante BYK-1615.
2. En el dispersor se sujeta la propela mariposa, luego de esto el recipiente plástico es llevado al dispersor, la propela es bajada y sumergida en la mezcla hasta aproximadamente la mitad del nivel de ésta y luego el equipo es encendido y llevado hasta una velocidad de 600 r.p.m. Se deja mezclando unos 2 ó 3 minutos.
3. Se comienza a agregar amoníaco paulatinamente con un gotero, añadiendo unos 2 ml y dejando transcurrir 1 minuto entre carga y carga, este paso se repite hasta que la mezcla se torne transparente, a la vez que su viscosidad aumenta progresivamente con la adición del amoníaco. Si es necesario se puede aumentar ligeramente la velocidad del dispersor.
4. Llegado este punto se detiene la adición de amoníaco y se procede a medir el pH de la mezcla, el cual estará alrededor de 7,50. Luego de la lectura del pH se continúa con la carga de amoníaco pero esta vez sólo se añaden dos o tres gotas y se verifica la lectura del equipo, una vez que el valor en pantalla se estabilice se agregan dos o tres gotas más de amoníaco y así sucesivamente hasta que el pH de la mezcla se encuentre entre 8,10 y 8,20.
5. Una vez alcanzado el pH adecuado, se agregan 26,40 g de etanol y se mezcla durante 5 minutos. Seguidamente se reduce la velocidad del equipo, se apaga, se retira la propela y el recipiente es tapado y almacenado en un lugar fresco,

preferiblemente en un ambiente con temperatura controlada. Esta resina neutralizada se le llama comúnmente barniz transparente.

La elaboración de la base molida patrón involucra los siguientes pasos:

1. En un beaker de 1.000 ml se añaden 291,85 g de barniz transparente, 4,80 g de dispersante Disperbyk 187 y 0,75 g de bactericida Meko.
2. Se coloca el beaker en el dispersor, se ajusta la propela Cowles al equipo y se introduce en el beaker hasta aproximadamente 1 cm del fondo del recipiente.
3. Se enciende el dispersor y se coloca la velocidad en 600 r.p.m. durante 1 ó 2 minutos, luego se agregan 2,80 g de desespumante BYK-022 y se deja mezclando durante 5 minutos.
4. Se añaden 192,30 g de dióxido de titanio Kronos 2059 lentamente para evitar la formación de grumos, luego de agregar todo el TiO_2 se cambia la velocidad del dispersor a 1.700 r.p.m. y se ajusta la altura de la propela aproximadamente a la mitad del nivel de la mezcla hasta que se observe el efecto Doughnut.
5. Se dejan transcurrir 60 minutos, chequeando periódicamente si se forma espuma, en caso de que esto ocurra se agrega un poco de desespumante, el aumento del volumen de la mezcla es evidencia de formación de espuma, además se debe verificar que la temperatura esté por debajo de 40 °C, esto con el fin de evitar que la resina se descomponga y pierda sus propiedades. Para controlar la temperatura se coloca un ventilador cerca del beaker a partir del momento en que se agrega todo el TiO_2 .
6. Se agregan 7,50 g de cera Aqua Polyfluo 411, luego se apaga el dispersor, se saca la propela y se añaden aproximadamente 500 g de perlas de ebullición. Se vuelve a introducir la propela y se enciende el equipo, nuevamente se ajusta la altura de la propela hasta que se aprecie el efecto Doughnut. La dispersión se lleva a cabo durante 30 minutos, verificando frecuentemente si se forma espuma y chequeando que la temperatura no sea mayor a 40 °C.

7. Transcurridos los 30 minutos se toma una muestra de la base de molienda y se mide su grado de molienda con una barra Hegman (ver más adelante el procedimiento para medir grado de molienda), éste debe ser menor o igual a 7,5 Hegman ó 5 micras, caso contrario se deja 10 minutos más y se vuelve a medir su grado de molienda, así hasta que se tenga la fineza deseada.
8. Se lleva la velocidad del dispersor a cero, se apaga el equipo, se retira la propela, teniendo cuidado de no dejar perlas en ella, y la base molida es pasada por un colador para recuperar la perlas, luego estas son lavadas con agua, colocadas en un recipiente metálico y puestas a secar en una estufa a 100 °C durante 120 minutos.
9. Seguidamente la base molida es pasada por un tamiz de malla 200, para eliminar restos eventuales de perlas de vidrio, y almacenada para que repose y se destruya la espuma remanente.

Preparación de la Tinta Patrón (Etapa de Reducción)

1. En un beaker de 250 ml se vierten 79,56 g de base molida, 0,18 g de antiespumante BYK-1615 y 0,18 g de bactericida Meko.
2. Se coloca en el dispersor la propela mariposa, se introduce en el beaker, se enciende el dispersor y se coloca la velocidad en 600 r.p.m. durante 10 minutos.
3. Se añaden 40,68 g de barniz transparente de forma lenta pero continua para evitar un choque de solvente que desestabilice la base molida y produzca la floculación y posterior sedimentación del pigmento. Se deja agitando durante 5 minutos.
4. Finalmente se agregan 59,40 g de solvente Dowanol PM para ajustar la viscosidad de la tinta, se agita durante 5 minutos más, se apaga el equipo, se retira la propela y la tinta se vierte en un envase de 200 ml para que repose y la espuma remanente desaparezca.

Elaboración de las Bases Molidas y las Tintas Sustituidas con Gelsil AS-150

La preparación de las bases de molturación con sustitución parcial de dióxido de titanio se hace esencialmente igual a la fabricación de la base de molienda patrón, la diferencia radica en que el Gelsil AS-150 se añade junto con la cera en cantidades que dependen naturalmente del porcentaje de sustitución, esto es, desde 1 hasta 10 % en peso. En total se preparan diez bases de molienda que contiene Gelsil AS-150.

Las tintas se elaboran siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, sólo que en vez de usar la base molida patrón se emplea la base molida sustituida parcialmente, es decir, se elaboran diez tintas sustituidas parcialmente.

Medición de los Parámetros Físico Químicos de la Tinta Patrón y las Tintas Sustituidas Parcialmente

Los parámetros que se van a medir son viscosidad cinemática, grado de molienda y pH. A continuación se describe el procedimiento para cada una de estas mediciones.

Determinación de viscosidad cinemática

El procedimiento para determinar la viscosidad cinemática se hace a través de las mediciones de viscosidad dinámica y densidad. La metodología para medir viscosidad dinámica es la siguiente:

1. En un envase de 200 ml se vierten aproximadamente 200 g de tinta. Se lleva la temperatura a 25 ± 1 °C, luego se agita con una espátula durante un minuto y se deja reposar un minuto.
2. Tomar el viscosímetro Brookfield y verificar que esté nivelado chequeando que la burbuja esté en el centro del círculo ubicado a la derecha de la escala, si

no entonces girar los discos en la base del equipo hasta que la burbuja esté centrada.

3. Sumergir en la tinta la aguja LV1 de forma inclinada hasta llegar cerca de la muesca de la aguja, luego enroscarla en el viscosímetro y bajar el equipo hasta que el nivel de tinta esté justo en la muesca.
4. Colocar la velocidad del equipo en 60 r.p.m., encenderlo y dejar que transcurran tres minutos. Pasado este tiempo cambiar la velocidad del aparato a 6 r.p.m. durante tres minutos.
5. Finalizado este tiempo se presiona el freno del lector del viscosímetro y se apaga. Se toma la lectura en la escala

La viscosidad dinámica viene dada por la expresión

$$\mu = LE \cdot C \quad (\text{XIV})$$

Donde

μ : Viscosidad dinámica (cP)

LE: Lectura en la escala del viscosímetro (adimensional)

C: Factor de transformación a unidades de viscosidad dinámica, su valor es 10

La densidad se obtiene siguiendo los pasos descritos a continuación:

1. Se pesa el picnómetro. Se anota su masa.
2. Se llena el picnómetro con tinta, se cierra y se vuelve a pesar. Se registra su masa.
3. Se vierte nuevamente la tinta en su envase, se lava el picnómetro y se seca con papel absorbente. Se deja abierto por unos minutos para que se seque completamente y luego se cierra y se guarda.

La densidad viene dada por la siguiente relación:

$$\rho = \frac{m_t - m_p}{V_p} \quad (\text{XV})$$

Donde

ρ : Densidad de la tinta (g/ml)

m_t : Masa del picnómetro lleno con tinta (g)

m_p : Masa del picnómetro vacío (g)

V_p : Volumen del picnómetro vacío (aproximadamente 11,50 ml)

Finalmente la viscosidad cinemática se calcula a través de la siguiente ecuación:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (\text{XVI})$$

Donde

ν : Viscosidad cinemática (cSt)

Medición del grado de molienda de las bases molidas

1. Ajustar la temperatura de la tinta a 25 ± 1 °C.
2. Tomar una muestra de base molida con una espátula y colocarla sobre la marca de los 100 micrones de la barra Hegman.
3. Pasar el aplicador lentamente y con firmeza, procurando aplicar la misma fuerza durante todo el recorrido del mismo.
4. Tomar la barra y ponerla bajo una luz adecuada, inclinarla, observar y registrar el grado de molienda donde comiencen a aparecer grumos o partículas en proporción considerable.
5. Limpiar la barra y el aplicador con papel absorbente y, si es necesario, humedecer este papel con un poco de agua. En caso de usar agua, secar

inmediatamente la barra y el aplicador con otro trozo de papel absorbente para evitar que se oxiden.

Medición del pH

1. Ajustar la temperatura de la tinta a 25 ± 1 °C.
2. Limpiar la celda del pH-metro con agua destilada y secar con papel absorbente
3. Introducir la celda en la tinta. Agitar moderadamente y esperar a que la lectura del equipo se estabilice. Anotar el valor.
4. Retirar la celda y lavarla con agua destilada

Según las normas COVENIN, los valores de cada parámetro deben ser los siguientes:

- Viscosidad cinemática: 77–108 cSt @ 25 ± 1 °C
- Grado de molienda: menor o igual a 5 micrones @ 25 ± 1 °C
- pH: 8,00–9,00 @ 25 ± 1 °C

Se verifica que los parámetros de las diez tintas que contienen Gelsil AS–150 estén dentro de los rangos expuestos más arriba, por otro lado, las tintas con Gelsil AS–150 son comparadas con la tinta patrón para verificar qué tanto cambian estos.

Evaluación del Desempeño de las Tintas Patrón y Sustituidas Parcialmente

1. Homogenizar la tinta con una espátula antes de aplicarla sobre el sustrato, en este caso, cartón corrugado.
2. Tomar 2 ml aproximadamente y verterlos sobre el sustrato. Inmediatamente pasar el rodillo de flexografía, teniendo cuidado de ejercer una presión uniforme y leve y hacer la pasada a una velocidad constante.

3. Dejar secar unos instantes mientras que se limpian los utensilios y se lava el rodillo con agua.
4. Colocar el espectrofotómetro sobre el sustrato sin tinta, en el menú del equipo escoger la opción de calibración y presionar el botón de aceptar.
5. Ubicar el aparato sobre la tinta aplicada, elegir en el menú del mismo la opción de medición de muestra y presionar el botón de aceptar. Anotar los valores de L^* (luminosidad) y b^* (amarillamiento).

Una vez hecho esto se compara los valores de luminosidad y amarillamiento de las tintas con Gelsil AS-150 con los de la tinta patrón para observar el grado de variación de estos al añadir el sílicoaluminato. Finalmente, el porcentaje óptimo de sustitución de TiO_2 por Gelsil AS-150 vendrá dado por la tinta sustituida parcialmente, primero que nada, cuyos parámetros físico químicos se ajusten a las normas COVENIN y, segundo, cuyo valor de luminosidad sea mayor al de la tinta patrón y cuyo amarillamiento sea menor al de la tinta patrón, todo esto será determinado mediante las correlaciones de viscosidad cinemática, luminosidad y amarillamiento. En resumen, la metodología a seguir se puede observar en la Figura N° 11.

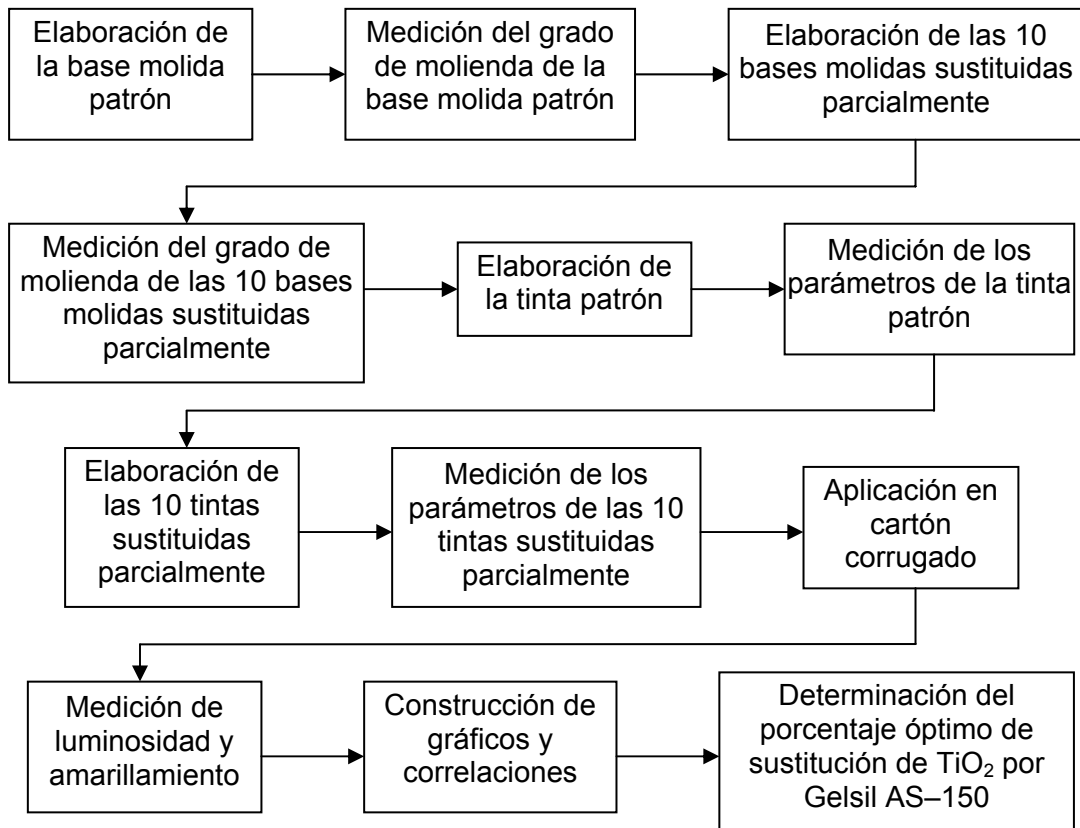


Figura N° 11. Diagrama de Bloques del Marco Metodológico

Análisis de Resultados

En esta sección se muestran las formulaciones del barniz transparente, la base molida patrón y la tinta flexoagua. Luego se presentan los resultados concernientes a las mediciones realizadas a las once tintas fabricadas, tanto en tablas como en gráficos, así como las discusiones de estos resultados. Seguidamente se observan las correlaciones obtenidas mediante la hoja Microsoft Excel® y se determina el porcentaje óptimo de sustitución a partir de dichas correlaciones, el cálculo de este porcentaje óptimo se puede revisar en el Anexo N° 4. Finalmente se presenta un resumen del cálculo de costos, el cual está descrito detalladamente en el Anexo N° 5.

Las Tablas N° 2, 3 y 4 muestran las formulaciones del barniz transparente, la base molida patrón y la tinta obtenida a partir de esta base, adicionalmente se presentan en los Gráficos N° 1 al 7 los resultados obtenidos a partir de las pruebas físico químicas y de desempeño realizadas a las bases molidas patrón y sustituidas parcialmente con Gelsil AS-150, a la tinta patrón y a las diez tintas con silicoaluminato de sodio.

Tabla N° 2. Formulación del Barniz Transparente

<i>Componente</i>	<i>Composición (% p/p)</i>
EX-54-850	61,8
Agua Destilada	29,8
Amoniaco	5,0
Etanol	3,3
BYK-1615	0,1

Tabla N° 3. Formulación de la Base Molida Patrón

<i>Componente</i>	<i>Composición (% p/p)</i>
Barniz Transparente	58,4
Dióxido de Titanio Kronos 2059	38,5
Disperbyk 187	1,0
BYK-022	0,6
Aqua Polyfluo 411	1,5
Meko	0,2

Tabla N° 4. Formulación de la Tinta Flexoagua para Sacos Multipliegos y Cartón Corrugado

<i>Componente</i>	<i>Composición (% p/p)</i>
Base Molida (Patrón o Sustituida Parcialmente)	44,2
Barniz Transparente	22,6
BYK-1615	0,1
Meko	0,1
Dowanol PM	33,0

El gráfico N° 1 muestra el grado de molienda de las once bases molidas, tanto la patrón como las diez que contienen Gelsil AS-150 como extendedor del dióxido de titanio.

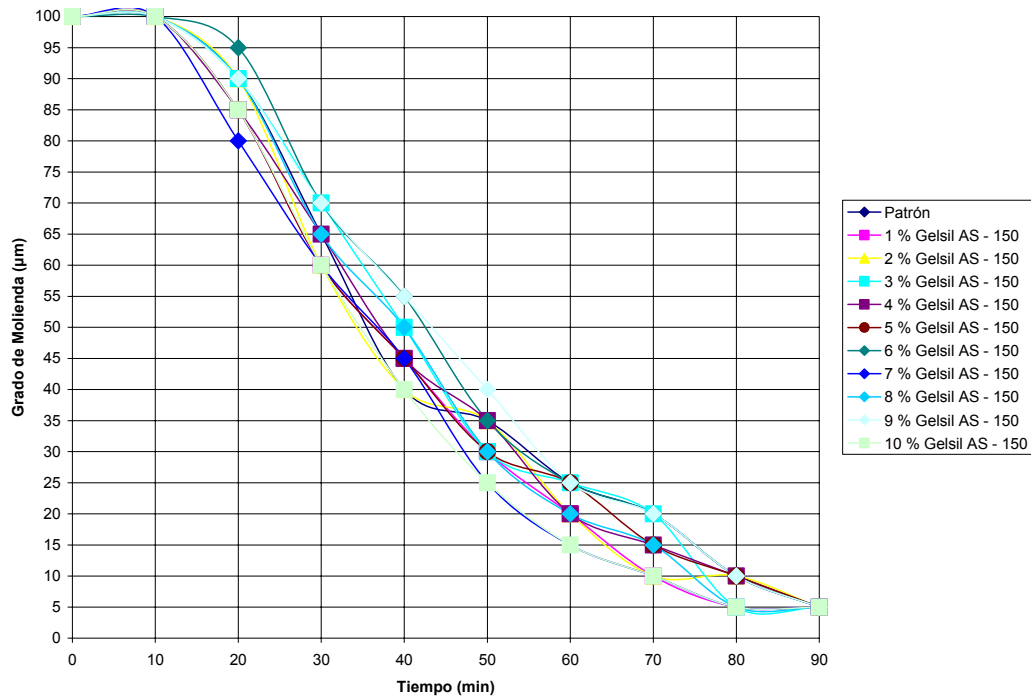


Gráfico N° 1. Comparación del Grado de Molienda de las Once Bases Molidas

En el Gráfico N° 1 se observa que la fineza de las once bases de molturación es la misma, todas alcanzan el valor de 5 μm . Lo anterior se puede lograr ya que el tamaño de partícula de la sílica precipitada es mayor al del dióxido de titanio, el del TiO_2 está entre 0,22 y 0,24 μm y el del Gelsil AS-150 es 6 μm aproximadamente.

Los pigmentos de tamaño de partícula grande son más fáciles de dispersar que los pigmentos de tamaño de partícula pequeño ya que las fuerzas de cohesión en la superficie de las partículas gruesas son más débiles que las fuerzas en la superficie de las partículas finas (Oyarzún, 1999). En consecuencia, si las fuerzas de cizalla aplicadas durante la manufactura de la base molida patrón son suficientes para romper los aglomerados del TiO_2 y reducir su tamaño hasta 5 μm , entonces más aún bastarán para quebrar los aglomerados del silicoaluminato de sodio durante la elaboración de las bases molidas sustituidas parcialmente y llevarlos hasta una fineza de 5 μm .

Otro punto a resaltar a partir del análisis del Gráfico N° 1 es que el gasto de energía durante el proceso de dispersión de las bases de molturación sustituidas parcialmente es el mismo que en el proceso de manufactura de la base molida patrón porque el tiempo necesario para alcanzar la molienda requerida es el mismo para todas las bases molidas (90 minutos), además, el Gelsil AS-150 se añade junto con la cera, tal y como se describió en el marco metodológico. Esto último representa una ventaja para el fabricante de tinta ya que la inclusión del Gelsil AS-150 en su formulación no acarrea gastos adicionales de energía ni de tiempo.

El Gráfico N° 2 muestra el pH de las once tintas fabricadas partiendo de las bases molidas obtenidas, es decir, la tinta patrón y las diez tintas con silicoaluminato de sodio.

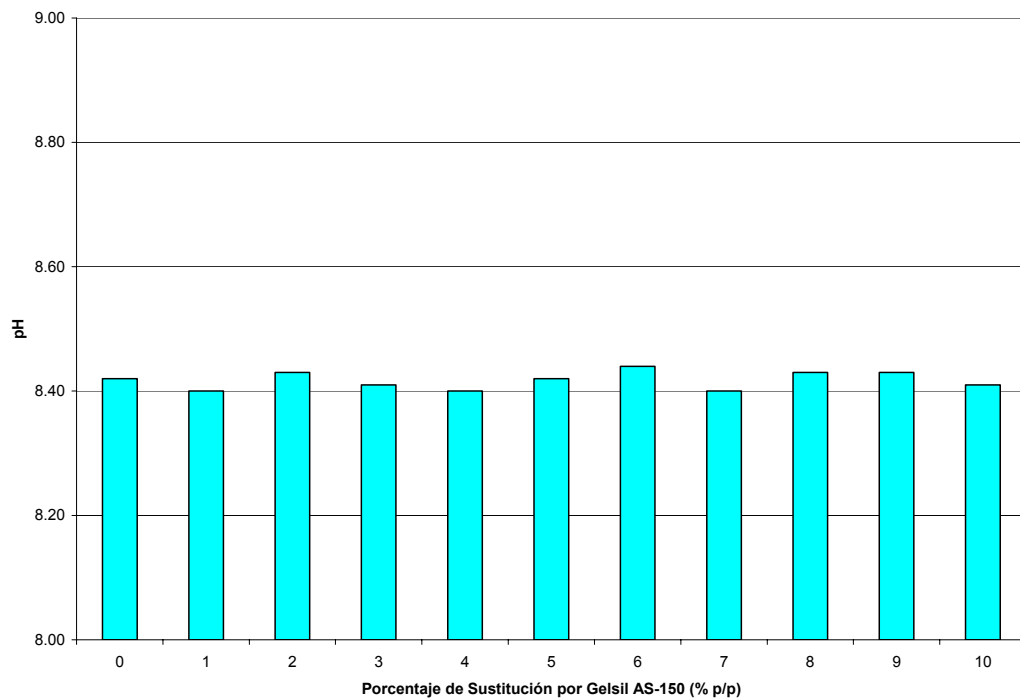


Gráfico N° 2. Comparación del pH de las Once Tintas

En el Gráfico N° 2 se puede apreciar que el pH de las tintas con sílica no varía apreciablemente comparado con el pH de la tinta patrón, unos son ligeramente mayores y otros son un poco más bajos. Esto se debe a que una de las ventajas de la sílica es su inocuidad en el medio de aplicación, al igual que el dióxido de titanio, es decir, es inerte frente al resto de los componentes, además el pH del barniz empleado en la fabricación de las bases molidas se mantuvo constante durante todo el tiempo que estuvo almacenado. Con esto se puede afirmar que la adición de Gelsil AS-150 a las bases de molienda no tiene una influencia considerable sobre el pH de las tintas.

El gráfico N° 3 presenta la viscosidad dinámica de las once tintas obtenidas.

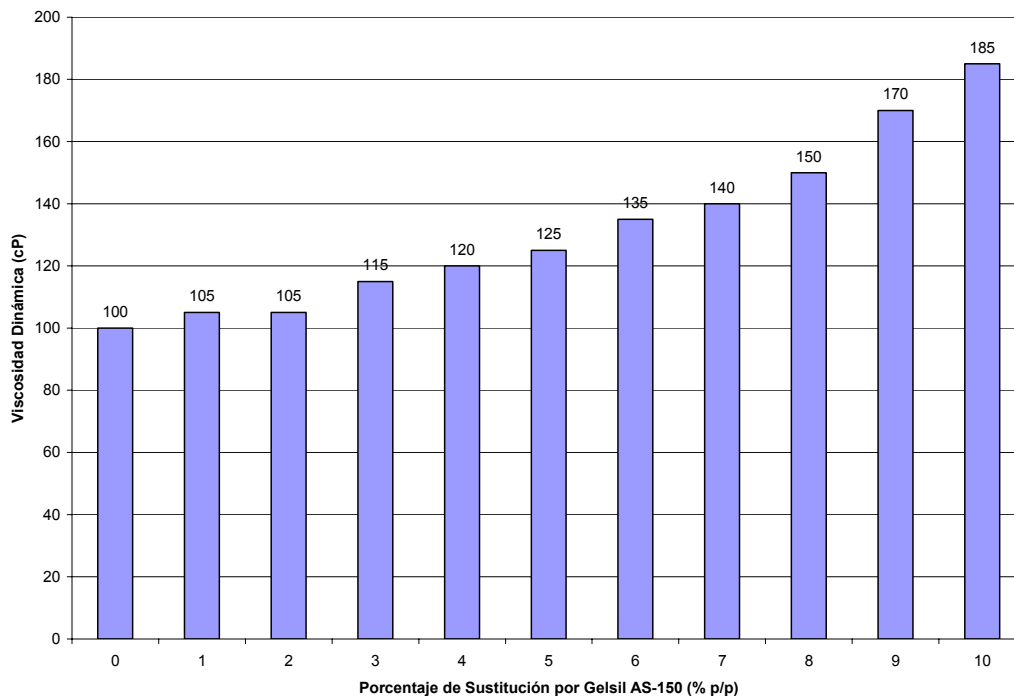


Gráfico N° 3. Comparación de la Viscosidad Dinámica de las Once Tintas

En el Gráfico N° 3 se aprecia claramente cómo va aumentando la viscosidad de las tintas a medida que se agrega mayor cantidad de sílica precipitada. La explicación de este comportamiento se halla en la estructura del Gelsil AS-150: en la superficie de las partículas de sílica precipitada se encuentran los grupos químicos silanoles

(SiOH). Si la sílica se distribuye en un líquido, en este caso el barniz transparente, los grupos silanoles entran en interacción recíproca a través de enlaces por puentes de hidrógeno, esto hace que se conforme una estructura en forma de red llamada entramado que provoca el espesamiento de la solución, evidenciado por el aumento de su viscosidad (Degussa AG, 1979). Lógicamente, a medida que se añade más cantidad de sílica el efecto de espesamiento es más marcado porque existe un número mayor de grupos silanoles formando puentes de hidrógeno entre sí.

El Gráfico N° 4 muestra la densidad de las once tintas fabricadas.

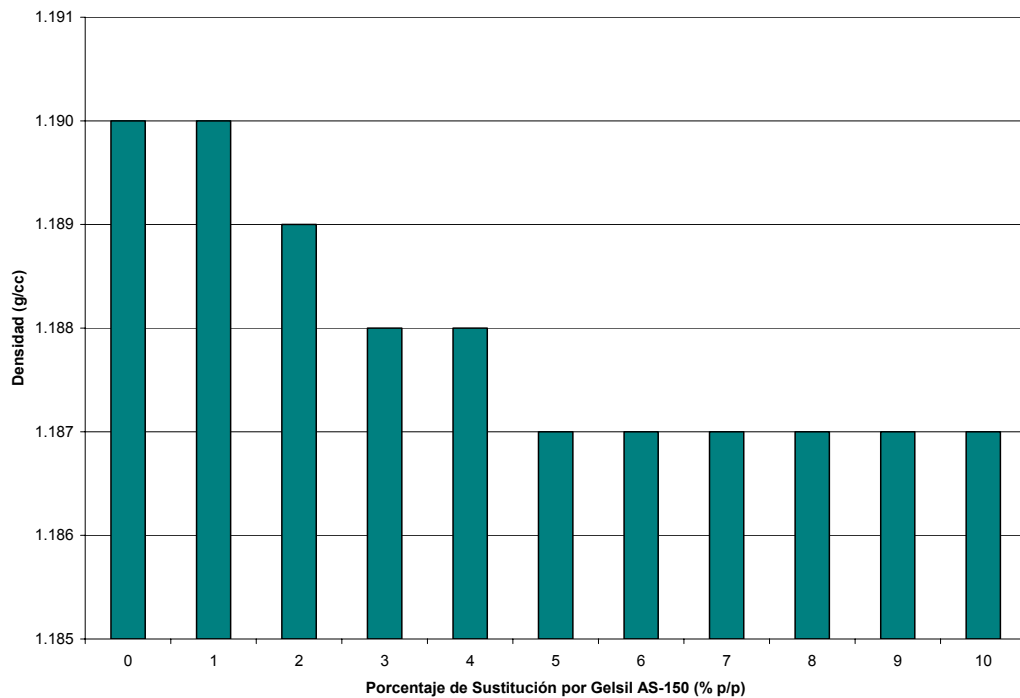


Gráfico N° 4. Comparación de la Densidad de las Once Tintas

En el Gráfico N° 4 se observa cómo la densidad de las tintas decrece con el aumento de la cantidad de silicoaluminato agregada. Esto último se explica en base a las densidades de los componentes de la base de molturación: la densidad del Gelsil AS-150 es 160 g/cc aproximadamente, menor que la densidad del pigmento principal, el

dióxido de titanio, por lo tanto, si se está sustituyendo una porción del dióxido de titanio, el ingrediente más denso, por Gelsil AS-150, el componente menos denso, y las cantidades de los demás componentes permanecen invariables, entonces la densidad del sistema disminuirá debido a la contribución de las densidades del pigmento principal y la carga.

Cabe destacar que la disminución de la densidad de las tintas con sílica es ínfima si se comparan estas densidades con la densidad de la tinta patrón. Las densidades de las tintas sustituidas parcialmente oscilan entre 1,190 y 1,187 g/cc, mientras que la densidad de la tinta patrón es igual a 1,190 g/cc, por lo tanto se puede aseverar que la adición de silicoaluminato a la base de molturación no afecta considerablemente la densidad del producto final, la tinta.

El Gráfico N° 5 presenta la viscosidad cinemática de la tinta patrón y las diez tintas que incluyen al Gelsil AS-150 como extendedor del dióxido de titanio.

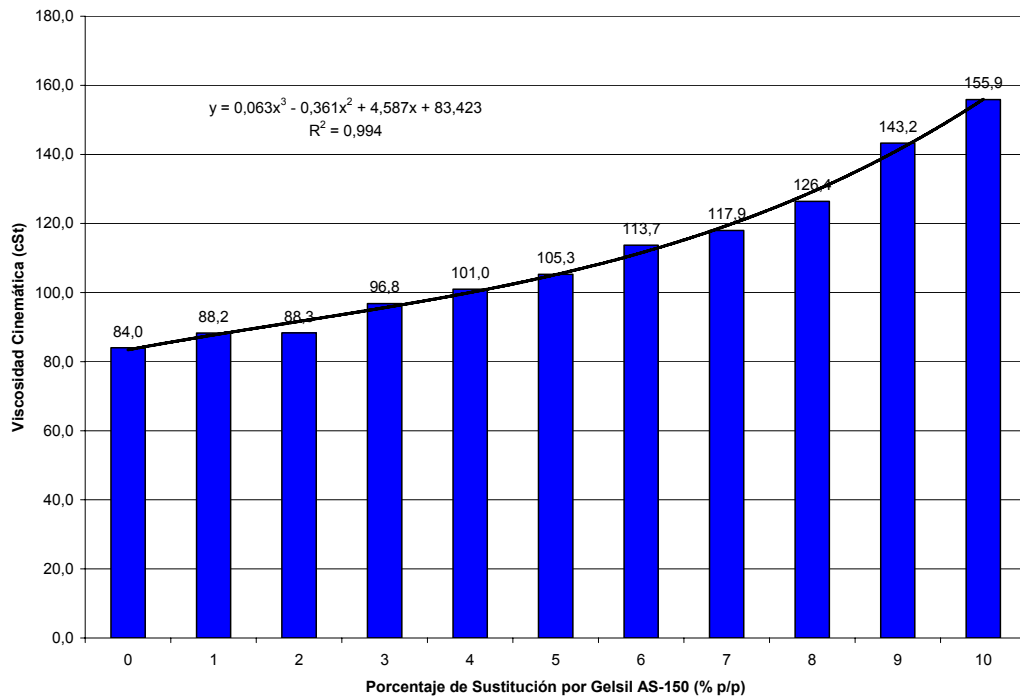


Gráfico N° 5. Comparación de la Viscosidad Cinemática de las Once Tintas

En el Gráfico N° 5 se puede apreciar que la viscosidad cinemática de las tintas aumenta con el incremento de la cantidad de sílica precipitada añadida, al igual que la viscosidad dinámica (Gráfico N° 3). Este comportamiento es de esperarse ya que la viscosidad cinemática se calcula a partir de la viscosidad dinámica (ver Capítulo III, fórmula XVI). Una conclusión importante que se obtiene a partir del Gráfico N° 5 es que las tintas con un porcentaje de sustitución mayor a 6 % presentan una viscosidad mayor a 108 cSt, el valor límite de viscosidad cinemática establecido en la norma COVENIN 2654-89, en consecuencia estas tintas no cumplen con uno de los parámetros de dicha norma, sin embargo no se descartan del estudio porque aún se debe evaluar el comportamiento de las variables luminosidad y amarillamiento en todo el rango de sustitución, es decir, desde 1 hasta 10 %.

A partir de los datos de viscosidad cinemática se construyó una correlación para ajustar dichos datos a una curva de tendencia a través de Microsoft Excel[®], como resultado se obtuvo un polinomio de tercer grado cuyo coeficiente de determinación vale 0,994 (ver Gráfico N° 5), es decir, la curva es bastante confiable para calcular los valores de viscosidad cinemática en función del porcentaje de sustitución en este rango de composición.

El Gráfico N° 6 muestra los valores de luminosidad para la tinta patrón y las diez tintas con Gelsil AS-150.

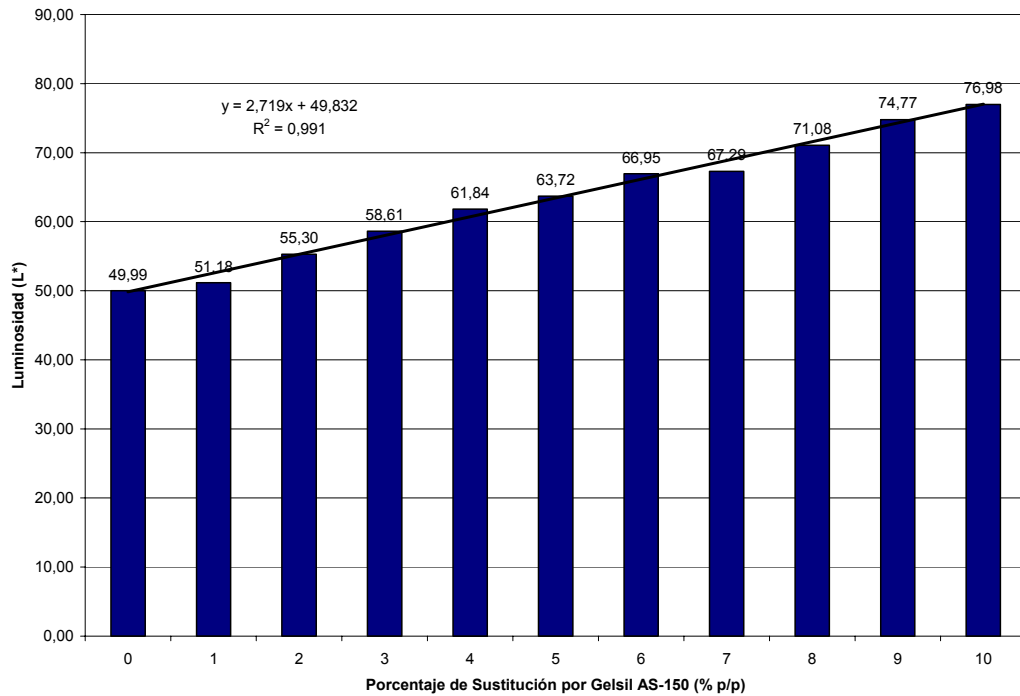


Gráfico N° 6. Comparación de la Luminosidad de las Once Tintas

Al observar el Gráfico N° 6 se puede notar que la luminosidad de las tintas aumenta a medida que el porcentaje de sustitución por Gelsil AS-150 es incrementado.

Como su nombre lo indica, la función de un extendedor es, valga la redundancia, “extender” el pigmento principal en la película de tinta aplicada. Normalmente, bajo condiciones de aplicación adecuadas, una tinta que contenga sólo dióxido de titanio será capaz de dispersar prácticamente toda la luz incidente sobre la película de tinta, apenas una porción de esta luz será absorbida por el sustrato, en pocas palabras, su luminosidad será elevada. Ahora, si la tinta contiene silicoaluminato, éste extenderá o esparcirá aún más el pigmento principal en la película seca, los espacios entre partículas y agregados de pigmento por donde pueda pasar luz serán mucho más pequeños que en el caso en que se añade únicamente TiO_2 , por consiguiente una mayor cantidad de luz será dispersada y la luminosidad mejorará moderadamente.

En este caso en particular, el rodillo Quick-Peek no es el más idóneo para realizar aplicaciones ya que normalmente no es empleado para hacer pruebas de aplicación con tintas de flexografía sino con otros tipos de tintas, es por esto que las películas de tintas tienen una luminosidad regular. Sin embargo, como se mencionó con anterioridad, la luminosidad aumentó considerablemente con la añadidura de Gelsil AS-150, lo que se traduce en una mejora en la calidad de la tinta.

La luminosidad aumenta con el incremento del porcentaje de sustitución, sin embargo se debe tener en cuenta que para sustituciones mayores a 6 % la viscosidad cinemática aumenta a tal punto que sobrepasa el límite superior establecido en la norma COVENIN 2654-89. Por otro lado, se hizo el ajuste de los datos a una línea recta, usando Microsoft Excel[®], cuyo coeficiente de determinación es igual a 0,991 (ver Gráfico N° 6), con esto se concluye que la variación de la luminosidad con la adición de Gelsil AS-150 puede ser predicha aceptablemente con la ecuación construida.

En el gráfico N° 7 se presentan los valores de amarillamiento de las tintas patrón y sustituidas parcialmente.

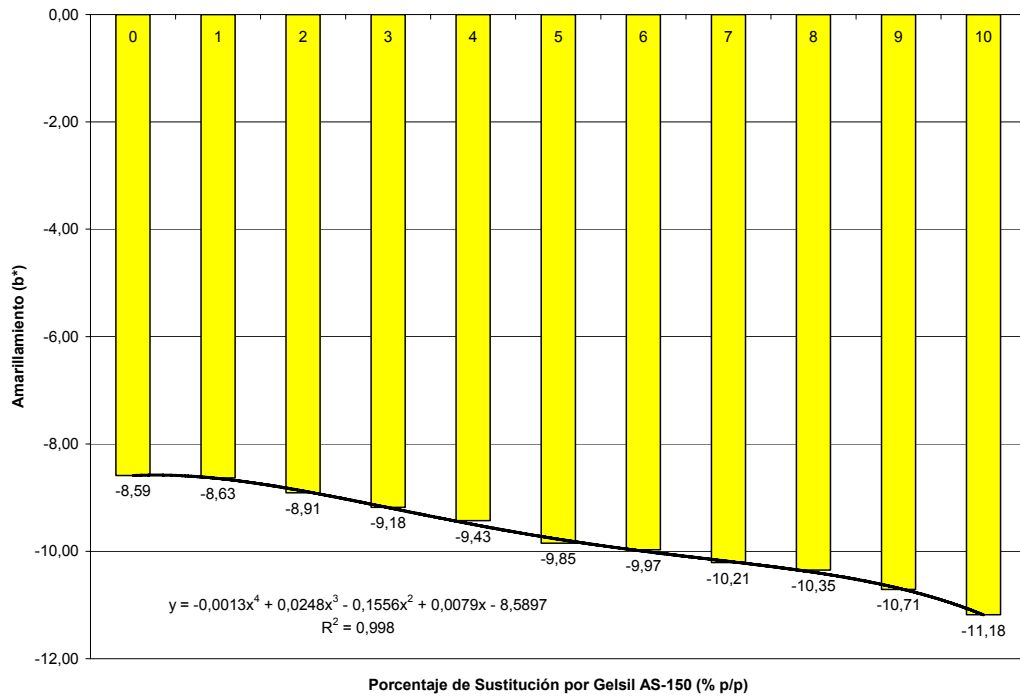


Gráfico N° 7. Comparación del Amarillamiento de las Once Tintas

En el Gráfico N° 7 se observa una leve diferencia entre los valores b^* de las tintas, el de la tinta patrón es -8,59, mientras que el de las tintas con silicoaluminato oscila entre -8,63 y -11,18. Según el esquema del espacio del color CIEL*a*b* en el plano azul-amarillo, estos valores indican que las tintas tienden al espectro azul, particularmente las tintas con Gelsil AS-150 se alejan ligeramente más del espectro amarillo que la tinta patrón. De este análisis se puede concluir que, en términos de amarillamiento, la calidad de las tintas se mantiene si se agrega Gelsil AS-150 como extendedor del dióxido de titanio. Cabe destacar que la tendencia al espectro azul no quiere decir que la tinta se verá con un tono azulado, por el contrario, el aspecto de la película de tinta se hace más llamativo a la vista ya que el blanco se nota “más blanco”, lo que en esencia es un aumento en la luminosidad de la tinta como consecuencia de la inclusión del silicoaluminato.

El valor de amarillamiento más bajo se da con 10 % de sustitución, pero, al igual que en el caso de la luminosidad, se debe tomar en cuenta que no se puede sustituir más del 94 % del dióxido de titanio por silicoaluminato en aras de mantener la viscosidad dentro del rango aceptado.

El ajuste de los datos se realizó a través de un polinomio de cuarto grado, nuevamente utilizando la hoja de cálculo Microsoft Excel[®]. Su coeficiente de determinación equivale a 0,998 (ver Gráfico N° 7), o sea, los valores de amarillamiento calculados a partir de esta ecuación son bastante confiables. Los cálculos relacionados con esta ecuación y con las dos anteriores están en la sección de anexos.

Según las correlaciones de luminosidad y amarillamiento, se puede sustituir el dióxido de titanio en 10 %, sin embargo hay que lograr un compromiso entre alcanzar el valor máximo de luminosidad, el menor valor posible de amarillamiento y cumplir con los requerimientos de viscosidad establecidos en la norma COVENIN 2654-89, es por esto que el porcentaje de sustitución no debe sobrepasar el 6 %.

Ahora, basándose en lo expuesto en el marco metodológico y en lo mencionado en el párrafo anterior, el porcentaje óptimo de sustitución se calculará a partir de la correlación de viscosidad cinemática. Se tomará como óptimo aquel porcentaje de sustitución que dé un valor máximo de viscosidad de 107,0 cSt y no 108,0 cSt, esto para compensar posibles variaciones de la viscosidad a través del tiempo, además, de esta manera la sustitución obtenida será la máxima posible. Según esto, el valor óptimo de sustitución es 5,3 %, luego para este porcentaje óptimo se tiene que la luminosidad vale 64,24 y el amarillamiento es igual a -9,85 (ver Anexo N° 4).

Finalmente, el costo de fabricación de la tinta patrón es Bs. 6.461.108 para una producción de 1.700 Kg al mes, mientras que el de la tinta sustituida al 5,3 % es Bs. 6.388.757 para la misma producción (ver Anexo N° 6). Esto indica que no se obtiene ahorro alguno en los costos de fabricación de la base molida al incluir Gelsil AS-150,

a pesar de que usualmente la sustitución del dióxido de titanio reduce apreciablemente los costos de producción, sin embargo, el gasto en materia prima y energía es prácticamente el mismo que en el caso de la base molida patrón, en otras palabras, los costos de fabricación se mantienen al mismo tiempo que se logran mejoras en la calidad del producto final.

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones más resaltantes de este Trabajo Especial de Grado, así como recomendaciones para superar las limitaciones y mejorar la metodología de trabajo.

Conclusiones

- Se formuló una tinta flexográfica base acuosa sustituyendo parcialmente el dióxido de titanio por Gelsil AS-150.
- El porcentaje óptimo de sustitución de TiO_2 por Gelsil AS-150 es 5,3 % en peso, el cual da como resultado una tinta con viscosidad cinemática de 107,0 cSt, luminosidad igual a 64,24 y amarillamiento equivalente a -9,85.
- Las tintas con más de 6 % de sustitución de dióxido de titanio por Gelsil AS-150 no cumplen con los parámetros de viscosidad cinemática establecidos en la norma COVENIN 2654-89.
- A pesar de que generalmente la sustitución parcial de dióxido de titanio reduce significativamente los costos de producción, la inclusión de Gelsil AS-150 en la formulación de la base molida no conlleva a ningún ahorro en cuanto a costos de fabricación.
- La adición de Gelsil AS-150 no acarrea gastos adicionales de energía ni tiempo durante la fabricación de la tinta.
- Para las bases molidas sustituidas parcialmente, el grado de fineza requerido se alcanza en 90 minutos, el mismo tiempo que en el caso de la base molida patrón.
- La adición de Gelsil AS-150 no afecta considerablemente el pH de la tinta.
- A medida que se incrementa el porcentaje de sustitución las viscosidades dinámica y cinemática aumentan.
- La densidad de la tinta decrece ligeramente con la adición de silicoaluminato.

- La luminosidad de la tinta aumenta considerablemente mientras mayor sea el porcentaje de sustitución.
- El amarillamiento de la tinta se hace cada vez más pequeño a porcentajes de sustitución más grandes.
- La inclusión de Gelsil AS-150 en la formulación de la tinta flexoagua hace que su desempeño mejore considerablemente, lo cual se ve reflejado en los valores de luminosidad y amarillamiento.

Recomendaciones

- Medir la viscosidad cinemática con una copa Zahn N° 2, tal y como lo dicta la norma COVENIN 2654-89, de esta manera no es necesario hacer mediciones de viscosidad dinámica ni densidad.
- Realizar las aplicaciones de la tinta en cartón corrugado con un rodillo especial para flexografía (anilox), según las pautas de la norma COVENIN 2654-89, para poder practicar las otras pruebas que se mencionan en esta norma (resistencia al fregado, tonalidad, opacidad, entre otras).

BIBLIOGRAFÍA

BASF. (2005). *Dissolver Dispersion of Pigments*. Ludwigshafen, Germany [Documento en Línea]. Disponible: http://www.performancechemicals.basf.com/ev-wcms-in/internet/en_GB/portal [Consulta: 2006, Mayo 15]

Capetti, F. (1975). *Nuevas Fronteras Gráficas* (t. 5: Técnicas de Impresión). Barcelona, España: Ediciones Don Bosco. 326 pp.

Colloidal Dynamics. (1999). *Monitoring The Effects of Dispersing Agents* [Documento en Línea]. Disponible: <http://www.colloidal-dynamics.com> [Consulta: 2006, Marzo 19]

Degussa AG. (1979). *Technical Bulletin "Precipitated Silicas and Silicates"*. Germany: FP-24-2-2-0502-TR

Dörr, H. y Holzinger, F. (1990) *Bióxido de Titanio Kronos en Pinturas de Emulsión, Formulación Óptima para Calidad y Eficiencia*. 123 pp.

European IPPC Bureau, Institute for Prospective Technological Studies. (2004). *Draft Reference Document on Best Available Techniques on Surface Treatment Using Organic Solvents*. Sevilla. Disponible: <http://eippcb.jrc.es/> [Consulta: 2006, Marzo 14]

Kirk-Othmer. (1953). *Encyclopedia of Chemical Technology* (Vols. 10, 12). New York: The Interscience Encyclopedia, Inc.

Kolon Chem. Co., Ltd. *Resins for Printing Ink* [Documento en Línea] Disponible: http://www.tryline.com/PDF_File/Ink.pdf. [Consulta: 2006, Mayo 03]

Martens, Charles R. (1965). *Manual de Riegel de Química Industrial* (Pigmentos, Pinturas, Barnices, Lacas y Tintas de Impresión).

Martín, Euniciano. (1975). *Nuevas Fronteras Gráficas* (2da. ed.) (t. 6: Artes Gráficas: Introducción General). Barcelona, España: Ediciones Don Bosco. 189 pp.

Oyarzún, Juan M. (1999). *Pigment Processing: Physico-Chemical Principles*. Hannover, Germany: Vincentz (European Coatings Literature). 234 pp.

Pauler, Nils. *Paper Optics*. Kista, Sweden: AB Lorenzen & Wettre. ISBN 91-971-765-6-7. 102 pp.

Ralph K., Iler. (1979). *The Chemistry of Silica*. New York: John Wiley & Sons Inc. 723 pp.

Tecnología del Color, S.A. [Página Web en Línea]. Disponible: <http://www.coloryapariencia.com.ar> [Consulta: 2006, Marzo 20]

APÉNDICES

[ANEXO N° 1. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE MOLIENDA NECESARIO PARA ALCANZAR 5 μm DE FINEZA]

Los datos están hechos para la base molida patrón.

Tabla N° 5. Tiempo de Dispersión Previo a la Adición de las Perlas de Ebullición

<i>Tiempo (min)</i>	<i>Grado de Molienda (μm)</i>
0	100
10	100
20	90
30	65
40	40
50	35
60	25
70	25
80	25

Tabla N° 6. Tiempo de Dispersión Necesario para Alcanzar 5 μm

<i>Tiempo (min)</i>	<i>Grado de Molienda (μm)</i>
0	25
10	20
20	10
30	5
40	5
50	5

[ANEXO N° 2. CÁLCULOS TÍPICOS]

Los cálculos típicos corresponden a la tinta patrón.

Cálculo de Viscosidad Cinemática

Cálculo de viscosidad dinámica

A partir de la ecuación XIV (Capítulo III), para una lectura igual a 10, se tiene que:

$$\mu = 10 \cdot 10 \Rightarrow \mu = 100 \text{ cP}$$

Cálculo de densidad

Partiendo de la ecuación XV (Capítulo III):

$$\rho = \frac{63,87 - 50,18}{11,50} \Rightarrow \rho = 1,190 \text{ g/cc}$$

Cálculo de Viscosidad Cinemática

Finalmente, la viscosidad cinemática se calcula usando la ecuación XVI (Capítulo III):

$$\nu = \frac{100}{1,190} \Rightarrow \nu = 84,0 \text{ cSt}$$

[ANEXO N° 3. TABLAS DE DATOS]

Tabla N° 7. Grado de Molienda de la Base Molida al 1 % de Sustitución por Gelsil AS-150

<i>Tiempo (min)</i>	<i>Grado de Molienda (μm)</i>
0	100
10	100
20	85
30	60
40	45
50	30
60	20
70	10
80	5
90	5

Tabla N° 8. Grado de Molienda de la Base Molida al 2 % de Sustitución por Gelsil AS-150

<i>Tiempo (min)</i>	<i>Grado de Molienda (μm)</i>
0	100
10	100
20	90
30	60
40	40
50	35
60	20
70	10
80	10
90	5

Tabla N° 9. Grado de Molienda de la Base Molida al 3 % de Sustitución por Gelsil AS-150

<i>Tiempo (min)</i>	<i>Grado de Molienda (μm)</i>
0	100
10	100
20	90
30	70
40	50
50	30
60	25
70	20
80	5
90	5

Tabla N° 10. Grado de Molienda de la Base Molida al 4 % de Sustitución por Gelsil AS-150

<i>Tiempo (min)</i>	<i>Grado de Molienda (μm)</i>
0	100
10	100
20	85
30	65
40	45
50	35
60	20
70	15
80	10
90	5

Tabla N° 11. Grado de Molienda de la Base Molida al 5 % de Sustitución por Gelsil AS-150

<i>Tiempo (min)</i>	<i>Grado de Molienda (μm)</i>
0	100
10	100
20	85
30	60
40	45
50	30
60	25
70	15
80	10
90	5

Tabla N° 12. Grado de Molienda de la Base Molida al 6 % de Sustitución por Gelsil AS-150

<i>Tiempo (min)</i>	<i>Grado de Molienda (μm)</i>
0	100
10	100
20	95
30	70
40	55
50	35
60	25
70	20
80	10
90	5

Tabla N° 13. Grado de Molienda de la Base Molida al 7 % de Sustitución por Gelsil AS-150

<i>Tiempo (min)</i>	<i>Grado de Molienda (μm)</i>
0	100
10	100
20	80
30	60
40	45
50	25
60	15
70	10
80	5
90	5

Tabla N° 14. Grado de Molienda de la Base Molida al 8 % de Sustitución por Gelsil AS-150

<i>Tiempo (min)</i>	<i>Grado de Molienda (μm)</i>
0	100
10	100
20	90
30	65
40	50
50	30
60	20
70	15
80	5
90	5

Tabla N° 15. Grado de Molienda de la Base Molida al 9 % de Sustitución por Gelsil AS-150

<i>Tiempo (min)</i>	<i>Grado de Molienda (μm)</i>
0	100
10	100
20	90
30	70
40	55
50	40
60	25
70	20
80	10
90	5

Tabla N° 16. Grado de Molienda de la Base Molida al 10 % de Sustitución por Gelsil AS-150

<i>Tiempo (min)</i>	<i>Grado de Molienda (μm)</i>
0	100
10	100
20	85
30	60
40	40
50	25
60	15
70	10
80	5
90	5

Tabla N° 17. pH de las Tintas Patrón y con Gelsil AS-150

<i>Porcentaje de Sustitución de TiO₂ por Gelsil AS-150 (% p/p)</i>	<i>pH</i>
0	8,42
1	8,40
2	8,43
3	8,41
4	8,40
5	8,42
6	8,44
7	8,40
8	8,43
9	8,43
10	8,41

Tabla N° 18. Viscosidad Dinámica de las Tintas Patrón y con Gelsil AS-150

<i>Porcentaje de Sustitución de TiO₂ por Gelsil AS-150 (% p/p)</i>	<i>Viscosidad Dinámica (cP)</i>
0	100
1	105
2	105
3	115
4	120
5	125
6	135
7	140
8	150
9	170
10	180

Tabla N° 19. Densidad de las Tintas Patrón y con Gelsil AS-150

<i>Porcentaje de Sustitución de TiO₂ por Gelsil AS-150 (% p/p)</i>	<i>Densidad (g/cc)</i>
0	1,190
1	1,190
2	1,189
3	1,188
4	1,188
5	1,187
6	1,187
7	1,187
8	1,187
9	1,187
10	1,187

Tabla N° 20. Viscosidad Cinemática de las Tintas Patrón y con Gelsil AS-150

<i>Porcentaje de Sustitución de TiO₂ por Gelsil AS-150 (% p/p)</i>	<i>Viscosidad Cinemática (cSt)</i>
0	84,0
1	88,2
2	88,3
3	96,8
4	101,0
5	105,3
6	113,7
7	117,9
8	126,4
9	143,2
10	155,9

Tabla N° 21. Luminosidad de las Tintas Patrón y con Gelsil AS-150

<i>Porcentaje de Sustitución de TiO₂ por Gelsil AS-150 (% p/p)</i>	<i>Luminosidad (L*)</i>
0	49,99
1	51,18
2	55,30
3	58,61
4	61,84
5	63,72
6	66,95
7	67,29
8	71,08
9	74,77
10	76,98

Tabla N° 22. Amarillamiento de las Tintas Patrón y con Gelsil AS-150

<i>Porcentaje de Sustitución de TiO₂ por Gelsil AS-150 (% p/p)</i>	<i>Amarillamiento (b*)</i>
0	-8,59
1	-8,63
2	-8,91
3	-9,18
4	-9,43
5	-9,85
6	-9,97
7	-10,21
8	-10,35
9	-10,71
10	-11,18

[ANEXO N° 4. CÁLCULO DEL PORCENTAJE ÓPTIMO DE SUSTITUCIÓN]

Empleando el polinomio obtenido para los datos de viscosidad cinemática, para una viscosidad cinemática igual a 107,0 cSt:

$$107,0 = 0,063x^3 - 0,361x^2 + 4,587x + 83,423 \Rightarrow x = 5,3 \%$$

Luego, con este porcentaje óptimo, se calculan la luminosidad y el amarillamiento usando la recta de los datos de luminosidad (L^*) y el polinomio de los datos de amarillamiento (b^*) respectivamente:

$$y^{L^*} = 2,719 \cdot 5,30 + 49,832 \Rightarrow y^{L^*} = 64,24$$

$$y^{b^*} = -0,0013 \cdot 5,30^4 + 0,0248 \cdot 5,30^3 - 0,1556 \cdot 5,30^2 + 0,0790 \cdot 5,30 - 8,5897 \Rightarrow y^{b^*} = -9,85$$

[ANEXO N° 5. CÁLCULO DE LOS COSTOS DE FABRICACIÓN DE LAS BASES DE MOLIENDA PATRÓN Y CON EL PORCENTAJE ÓPTIMO DE SUSTITUCIÓN]

Se realizará un cálculo de costos de fabricación en base a la producción promedio de tintas de flexografía blancas por parte de las principales empresas del sector, dicha producción se ubica en la Tabla N° 23 (L. Millán, entrevista personal, junio 13, 2006), no se hará un estudio económico completo debido a que hace falta información vital, por ejemplo, el proceso de fabricación de la tinta a nivel industrial, los costos de mano de obra, los impuestos, etc. A nivel industrial, la potencia de un dissolver de 2.000 litros es, en promedio, 50 Hp, lo que equivale a 37 KW.

Tabla N° 23. Producción Promedio de Tintas de Flexografía Blancas

<i>Fabricante</i>	<i>Producción (Kg/mes)</i>
Barnivenca	2.700
Color Química	1.690
Quimitec	1.010
Otros	1.350
TOTAL	6.750

Basándose en la Tabla N° 23, el cálculo de los costos se hará a partir de la producción promedio de las cuatro empresas, la cual es aproximadamente 1.700 Kg/mes. Las Tablas N° 24 y 25 muestran, respectivamente, el precio de la materia prima (J. Rangel y H. Peterssen, entrevista personal, junio 05, 2006) y los insumos.

Tabla N° 24. Costos de la Materia Prima

<i>Producto</i>	<i>Precio (Bs./Kg)</i>
EX-54-850	3.660
Kronos 2059	7.300
Disperbyk 187	41.300
BYK-022	46.000
BYK 1615	6.000
Aqua Polyfluo 411	3.120
Meko	9.250
Gelsil AS-150	2.580
Etanol	1.640
Dowanol PM	1.800
Amoniaco	16.000

Tabla N° 25. Costos de Insumos

<i>Insumo</i>	<i>Precio Unitario</i>
Electricidad	37,14 Bs./KW-h
Agua	46,66 Bs./gal

Fuente: <http://www.elecentro.gob.ve>

El cálculo de los costos de cada componente se hace a través de la relación

$$C_c = m_c \cdot PU_c \quad (\text{XVII})$$

Donde

C_c : Costo del componente (Bs.)

m_c : Masa del componente en la formulación (Kg)

PU_c : Precio del componente (Bs./Kg)

El siguiente ejemplo ilustra el cálculo del costo de la resina en la elaboración de 1.000 Kg/mes de barniz transparente, partiendo de la formulación de la Tabla N° 2:

$$C_c = 617,60 \cdot 3.660 \Rightarrow C_c = 2.260.416 \text{Bs.}$$

Para calcular los gastos en energía se emplea la siguiente fórmula:

$$GE = \frac{EC \cdot PU_E \cdot TE}{FC} \quad (\text{XVIII})$$

Donde

GE : Gastos en energía consumida (Bs.)

EC : Energía consumida durante una hora (KW-h)

PU_E : Precio unitario de la energía (Bs./KW-h)

TE : Tiempo de fabricación (min)

FC : Factor de conversión de horas a minutos

Por ejemplo, el costo energético asociado a la elaboración de 1.000 Kg/mes de base molida patrón es el siguiente:

$$GE = \frac{37 \cdot 37,14 \cdot 90}{60} \Rightarrow GE = 2.061 \text{Bs.}$$

Tabla N° 26. Costos Asociados a la Fabricación de 1.000 Kg de Barniz Transparente

<i>Producto</i>	<i>Cantidad (Kg)</i>	<i>Precio (Bs.)</i>
EX-54-850	617,6	2.260.416
Agua Potable	298,4	3.679
Amoníaco	50,0	800.000
Etanol	33,0	54.120
BYK 1615	1,0	6.000
Total	1.000,0	3.124.215
Energía consumida durante 15 minutos: 9,25 KW		344
TOTAL APROXIMADO		3.124.559

Tabla N° 27. Costos Asociados a la Elaboración de 1.000 Kg de Base Molida Patrón

<i>Producto</i>	<i>Cantidad (Kg)</i>	<i>Precio (Bs.)</i>
Barniz Transparente	583,7	1.823.805
Kronos 2059	384,6	2.807.580
Disperbyk 187	9,6	396.480
BYK-022	5,6	257.600
Aqua Polyfluo 411	15,0	46.800
Meko	1,5	13.875
Total	1.000,0	5.346.140
Energía consumida durante 90 minutos: 55,50 KW		2.061
TOTAL APROXIMADO		5.348.201

Tabla N° 28. Costos Asociados a la Elaboración de 1.000 Kg de Base Molida con Sustitución Óptima de Dióxido de Titanio por Gelsil AS-150

<i>Producto</i>	<i>Cantidad (Kg)</i>	<i>Precio (Bs.)</i>
Barniz Transparente	583,7	1.823.805
Kronos 2059	364,2	2.658.660
Gelsil AS-150	20,4	52.632
Disperbyk 187	9,6	396.480
BYK-022	5,6	257.600
Aqua Polyfluo 411	15,0	46.800
Meko	1,5	13.875
Total	1.000,0	5.249.852
Energía consumida durante 90 minutos: 55,5 KW		2.061
TOTAL APROXIMADO		5.251.913

Tabla N° 29. Costos Asociados a la Elaboración de 1.700 Kg de Tinta Flexográfica Patrón

<i>Producto</i>	<i>Cantidad (Kg)</i>	<i>Precio (Bs.)</i>
Base Molida	751,4	4.018.638
EX-54-850	384,2	1.406.172
BYK 1615	1,7	10.200
Meko	1,7	15.725
Dowanol PM	561,0	1.009.800
Total	1.700,0	6.460.535
Energía consumida durante 25 minutos: 15,42 KW		573
TOTAL APROXIMADO		6.461.108

Tabla N° 30. Costos Asociados a la Elaboración de 1.700 Kg de Tinta Flexográfica con Sustitución Óptima de Dióxido de Titanio por Gelsil AS-150

<i>Producto</i>	<i>Cantidad (Kg)</i>	<i>Precio (Bs.)</i>
Base Molida	751,4	3.946.287
EX-54-850	384,2	1.406.172
BYK 1615	1,7	10.200
Meko	1,7	15.725
Dowanol PM	561,0	1.009.800
Total	1.700,0	6.388.184
Energía consumida durante 25 minutos: 15,42 KW		573
TOTAL APROXIMADO		6.388.757