



UNIVERSITAT

JAUME • I

Escuela Superior de Tecnología y Ciencias Experimentales

Departamento de Ingeniería Química

Máster Universitario en Ciencia, Tecnología y Aplicaciones de los
Materiales Cerámicos

SIA043: Trabajo final de Máster (Proyecto de Investigación)

(12 créditos)

Estudio de la adsorción de tensoactivos poliméricos sobre pigmentos cerámicos en medios orgánicos

Alumna: Marta Rodrigo Edo

Tutor: Dr. Vicente Sanz Solana

Fecha: 29 de Septiembre de 2014

ÍNDICE

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUCCIÓN | 3 |
| 1.1 | TÉCNICAS DE DECORACIÓN DE BALDOSAS CERÁMICAS..... | 3 |
| 1.2 | TECNOLOGÍA INKJET..... | 6 |
| 1.2.1 | <i>Tintas Inkjet.....</i> | 8 |
| 1.2.2 | <i>Propiedades y composición de la tinta.....</i> | 10 |
| 1.2.3 | <i>Tintas en base solvente.....</i> | 13 |
| 1.3 | FENÓMENO DE ADSORCIÓN..... | 17 |
| 1.3.1 | <i>Isotermas de adsorción de tensoactivos iónicos.....</i> | 19 |
| 1.3.2 | <i>Adsorción de tensoactivos no iónicos.....</i> | 20 |
| 2 | OBJETIVO | 23 |
| 3 | TÉCNICAS ANALÍTICAS, EQUIPAMIENTO Y MATERIALES | 25 |
| 3.1 | ELECCIÓN DE LAS TÉCNICAS ANALÍTICAS DE MEDIDA Y EQUIPAMIENTO | 25 |
| 3.1.1 | <i>Espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) 25</i> | |
| 3.1.2 | <i>Análisis elemental mediante combustión y detección por infrarrojo (IR)</i> | 25 |
| 3.1.3 | <i>Espectrometría de fluorescencia de Rayos X por dispersión de longitudes de onda (WD-FRX).....</i> | 26 |
| 3.1.4 | <i>Método BET (Brunauer, Emmeth y Teller).....</i> | 26 |
| 3.1.5 | <i>Difracción láser.....</i> | 26 |
| 3.1.6 | <i>Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).....</i> | 27 |
| 3.1.7 | <i>Cromatografía iónica</i> | 27 |
| 3.1.8 | <i>Conductimetría.....</i> | 27 |
| 3.2 | ELECCIÓN DE LOS MATERIALES EN ESTUDIO..... | 28 |
| 3.2.1 | <i>Vehículo</i> | 28 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.2.2 | <i>Tensoactivos</i> | 29 |
| 3.2.3 | <i>Pigmentos</i> | 32 |
| 4 | PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL | 41 |
| 4.1 | ELECCIÓN DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES | 41 |
| 4.2 | DETERMINACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE CADA UNO DE LOS TENSOACTIVOS | 45 |
| 5 | RESULTADOS | 47 |
| 5.1 | DETERMINACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN | 47 |
| 5.1.1 | <i>Isoterma de adsorción del pigmento amarillo</i> | 47 |
| 5.1.2 | <i>Isoterma de adsorción del pigmento azul</i> | 49 |
| 5.1.3 | <i>Isoterma de adsorción del pigmento magenta</i> | 51 |
| 5.1.4 | <i>Isoterma de adsorción del pigmento marrón</i> | 53 |
| 5.2 | DETERMINACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD DE LA TINTA | 56 |
| 5.3 | DETERMINACIÓN DE SOLUBILIDAD EN AGUA DE LOS PIGMENTOS | 56 |
| 6 | CONCLUSIONES | 59 |
| 7 | BIBLIOGRAFIA | 61 |

1 Introducción

1.1 Técnicas de decoración de baldosas cerámicas

Las técnicas de decoración de baldosas cerámicas han sufrido un desarrollo significativo en los últimos veinte años debido a una serie de factores. Por una parte, la necesidad de aumentar el intervalo de productos con unas características estéticas determinadas ha favorecido la aparición de nuevos sistemas de decoración y, por otra parte, factores medioambientales que han fomentado el desarrollo de nuevos sistemas de aplicación y la actualización de los sistemas existentes para reducir los residuos generados y hacerlos más “ecológicos”. Finalmente, existen factores económicos que también han jugado un papel importante ya que continuamente se intenta obtener productos de elevada calidad con el menor coste posible.

El proceso de decoración de las baldosas cerámicas se ha llevado a cabo tradicionalmente mediante distintas técnicas como son la serigrafía, la técnica de huecograbado o la flexografía. La técnica de serigrafía se ha utilizado desde los años 60 hasta el siglo XX. Inicialmente apareció la serigrafía plana que consistía en la fabricación de una tela perforada que se fijaba en un marco para conformar lo que se llama una pantalla serigráfica. La pantalla se colocaba sobre la pieza cerámica, y se extendía sobre ella el esmalte coloreado, que pasaba a través de los agujeros gracias al empuje de un elemento llamado rasqueta, por lo que el color quedaba en la baldosa únicamente donde había perforaciones, formando sobre la baldosa el diseño deseado (Figura 1).

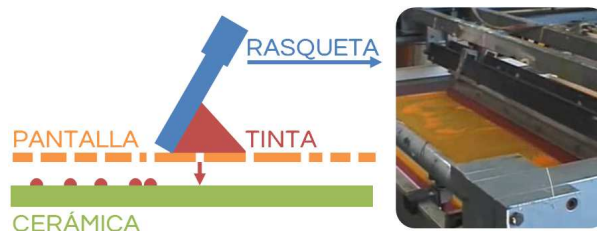


Figura 1 Técnica de serigrafía

En los años 70 se introdujo la serigrafía rotativa que sólo se diferenciaba de la plana por la geometría de la disposición del sistema pantalla-espátula o rasqueta: en la plana la pantalla era fija y la rasqueta móvil, mientras que en la rotativa era al revés.

Un inconveniente que presentaba la serigrafía rotativa era que, para reducir los costes de decoración, era necesario utilizar la misma pantalla para imprimir numerosos productos idénticos y con el uso de la pantalla el dibujo inicial se iba deformando y el diseño final se distorsionaba, obteniendo productos finales de diferente aspecto aunque se había aplicado con la misma pantalla.

La técnica de serigrafía fue seguida en los años 90 por la técnica de huecograbado. En la técnica de huecograbado se utiliza un rodillo en el cual se han realizado pequeños orificios superficiales que definen el dibujo que se transfiere a la baldosa. Estos orificios son creados por láser, por lo que son de pequeño tamaño y permiten una definición de imagen mayor que la serigrafía. Mientras gira el rodillo, la tinta cerámica se deposita en la parte superior y se extiende por toda la superficie mediante un dosificador que rellena los orificios y retira la tinta sobrante. Cuando el rodillo entra en contacto con la baldosa, la tinta pasa desde los huecos hasta la superficie de la pieza, formando la decoración deseada. Las baldosas obtenidas por este método pueden presentar diferente decoración, dependiendo de la superficie del rodillo, del momento en el que contacten con él o, por ejemplo, si el rodillo es más ancho que las baldosas y cada una se decora en una posición diferente. A pesar de ello, la repetición de las decoraciones está limitada por la superficie del rodillo, generalmente inferior a 1,5 m². En la figura 2 se muestra un esquema del funcionamiento de esta técnica.

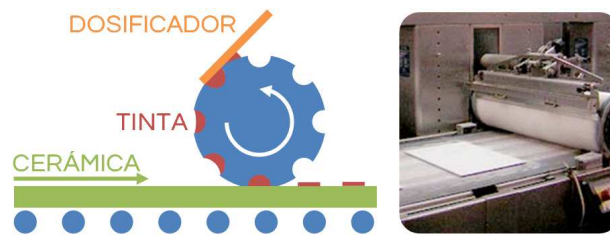


Figura 2 Técnica de huecogrado

Esta técnica presentaba los beneficios de los sistemas rotativos, disminuyendo los tiempos de puesta en marcha de la línea de producción comparada con la técnica de serigrafía y aumentando la productividad. Además, la decoración puede aplicarse hasta las esquinas de la baldosa, lo cual no ocurría mediante serigrafía. Una desventaja de esta técnica era el elevado coste de los rodillos de silicona y, por tanto, se necesitaba realizar una producción muy elevada para que un diseño resultara rentable.

La flexografía apareció también en los años 90, aunque fue menos utilizada en la industria cerámica. En esta técnica la tinta no queda retenida en los huecos del rodillo sino en el relieve del mismo. El equipo está formado por un rodillo liso sobre el cual se fija una lámina de polímero en la que se ha reproducido un relieve que coincide con el diseño que se quiere efectuar. Esta lámina se pone en contacto con otro rodillo cuya función es la de dosificar la tinta de modo que la parte en relieve de la superficie de la lámina se impregne en ella. Posteriormente, el rodillo al girar entra en contacto con la baldosa transfiriéndole la tinta que tiene en el relieve de su diseño.

A finales del siglo XX se instauró una nueva forma de decoración mediante el uso de tecnologías de impresión digitales que permiten decorar la baldosa cerámica con calidad fotográfica, tal y como se utiliza para otros materiales, que modificaron completamente el espectro de la decoración cerámica al instaurar el principio de no contacto entre el cabezal y la pieza, de modo que no se dañan las superficies de los azulejos y se decora el 100% de la superficie del azulejo. En la figura 3 se muestra uno de los primeros modelos de impresora industrial, presentada por la empresa Kerajet en la feria internacional de Cevisama en el año 2000.



Figura 3 Impresora industrial para la decoración mediante la tecnología inkjet

Con este método decorativo, conocido como decoración Inkjet, es posible conseguir cerámica que imite fielmente a otros materiales, y utilizarla en aplicaciones con unos requerimientos técnicos elevados, que sólo la cerámica puede aportar. Se trata de sistemas de inyección de nivel industrial y que utilizan pigmentos especiales, si bien su principio de funcionamiento es similar al de las impresoras domésticas de inyección de tinta. Las tintas de los diferentes colores pasan a través de una boquilla que las pulveriza hacia el punto adecuado de la baldosa cerámica, formando la imagen deseada. Las características de las tintas utilizadas son similares a los pigmentos cerámicos convencionales, por lo que la cerámica decorada con esta tecnología mantiene todas sus características técnicas y de resistencia a los cambios de color, pudiendo ser utilizada en las mismas aplicaciones que la cerámica con decoración convencional, pero con ventajas estéticas notables^[1-3].

1.2 Tecnología Inkjet

La tecnología Inkjet se lleva utilizando desde los años 50 en productos tales como monitores médicos y comenzó a tener éxito comercial a partir de los años 70, aunque el impacto potencial de esta tecnología en aplicaciones industriales está empezando ahora a ser ampliamente reconocido.

En teoría, la tecnología inkjet es simple ya que se trata de un cabezal que deposita pequeñas gotas en un sustrato, aunque en la práctica su implementación es compleja. Aun así, esta tecnología ofrece ventajas en un amplio intervalo de aplicaciones y eso hace que se implemente industrialmente.

En la industria cerámica presenta como ventajas la minimización de los tiempo de puesta en marcha y además elimina le necesidad de tener stock de pantallas o rodillos. Se trata de una técnica de impresión sin necesidad que se produzca contacto entre la pieza a decorar y los cabezales, por lo que se reducen las bajas en crudo, permite la decoración hasta el borde y decorar relieves con una resolución de imagen elevada.

Es una tecnología 100% digital donde el diseño se crea, se modifica, se transporta y se aplica de una manera electrónica, eliminando el uso de elementos intermedios (fotolitos, pantallas, rodillos, etc.) lo cual facilita la realización de pruebas o modificaciones en los diseños y reduce la generación de residuos al existir una menor manipulación de productos químicos. Se simplifica la gestión de tintas por lo que se reduce la cantidad de inventarios y almacenes de tintas, la personalización del producto es sencilla y requiere una mano de obra reducida^[4-6].

La tecnología inkjet se puede clasificar en dos tipos en función de cómo se produce la dosificación de las gotas de tinta sobre el sustrato: *Continuous Inkjet* (CIJ) y *Drop-on-Demand* (DOD). La tecnología CIJ se considera la tecnología amateur y consiste en una corriente continua de gotas de tintas conductoras de la electricidad que se cargan eléctricamente y se lanzan sobre el sustrato a través de unos orificios muy pequeños y que posteriormente se dispersan selectivamente por un campo eléctrico. Este tipo de tecnología, históricamente, ha presentado la ventaja de poder utilizar tintas con disolventes volátiles, lo cual implica un secado rápido y ayuda a la adhesión en muchos tipos de sustratos. Sin embargo, presenta una baja resolución de impresión, un alto mantenimiento y es una técnica sucia y poco respetuosa con el medioambiente debido al uso de disolventes volátiles. Además, presenta limitaciones debido a la necesidad de que la tinta se pueda cargar eléctricamente.

La tecnología DOD fue desarrollada más tarde con el fin de producir únicamente las gotas necesarias. En general, las gotas se forman por presión generada por la deformación de una pieza piezoeléctrica colocada en la boquilla cuando se aplica un campo eléctrico. La principal ventaja de esta técnica es la libertad para

la fabricación de las tintas aunque los costes de estos cabezales son mayores que los utilizados en la CIJ. Además, la resolución de impresión es mucho mayor ya que el tamaño de las gotas se controla mediante el voltaje aplicado en el punto de inyección y no mediante el tamaño de los orificios del cabezal^[3, 4]. En la figura 4 se muestra un esquema del funcionamiento de los dos tipos de tecnologías.

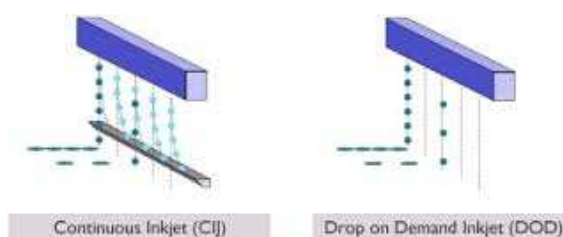


Figura 4 Tipos de tecnología inkjet

1.2.1 Tintas Inkjet

Las tintas inkjet pueden ser clasificadas en cuatro tipos principalmente:

- Tintas de cambio de fase
- Tintas en base orgánica
- Tintas en base acuosa
- Tintas curables Ultravioleta (UV)

Las tintas de cambio de fase se distribuyen en fase sólida y cuando se introducen en un sistema compatible, son fundidas antes de inyectadas. Este tipo de tintas presentan la ventaja que tienen un tiempo de secado muy corto, son respetuosas con el medioambiente y muestran una buena opacidad. Además, es relativamente fácil controlar la calidad de la impresión ya que la gota no tiende a desparramarse debido a su rápida solidificación. Sin embargo, su principal desventaja es la falta de durabilidad y la pobre resistencia a la abrasión que presenta. Este tipo de tintas es usado en aplicaciones como la impresión de códigos de barras en sustratos no porosos.

Las tintas en base orgánica son las tintas más utilizadas debido a que son más baratas, a su excepcional calidad de impresión, durabilidad de la imagen y compatibilidad con muchos sustratos. Algunas de sus ventajas son la facilidad de

adhesión y un tiempo de secado rápido. Sin embargo, no son respetuosas con el medioambiente y su uso requiere de un mayor mantenimiento debido a bloquean las boquillas de los cabezales por su elevada velocidad de secado.

Las tintas en base acuosa presentan la ventaja de ser relativamente baratas y respetuosas con el medioambiente, pero la penetración en aplicaciones industriales es lenta por varios motivos: requieren sustratos porosos o con algún tipo de tratamiento para que presenten durabilidad. Además, muchos cabezales piezoeléctricos no son compatibles con tintas en base acuosa^[4]. Este tipo de tintas presenta una mejora deseable en términos de seguridad ambiental y personal con respecto a las tintas en base orgánica, sin embargo, la necesidad del uso de pigmentos submicrónicos debido a la configuración de los cabezales de las máquinas inkjet hace complicada la estabilización de dichos pigmentos en un medio acuoso, presentando tasas de sedimentación más altas. Además, existe una diferencia importante con respecto a las tintas en base orgánica en los mecanismos de resolubilidad y las condiciones de trabajo de los sistemas. Cuando la tinta se aplica en el sustrato, empieza a secarse en la superficie de contacto. Los mecanismos de resolubilidad de las tintas en base orgánica son fácilmente reversibles y se controlan con mezclas de disolventes^[7].

Las tintas que se curan con radiación UV están diseñadas para permanecer estables en estado líquido hasta que son irradiadas con una luz de una intensidad y longitud de onda determinadas. Contienen un iniciador que favorece el proceso de polimerización cuando es irradiado con una radiación ultravioleta. Son utilizadas en una gran variedad de aplicaciones inkjet en sectores tales como recubrimientos para productos, decoración de elementos de empaquetamiento o en la industria del etiquetado; aunque presentan un coste elevado.

El uso final del sistema de impresión dictará las propiedades físico-químicas de la tinta a utilizar. Por ejemplo, una tinta desarrollada para uso doméstico o la oficina tiene que ser capaz de imprimir muchas páginas sin ningún mantenimiento técnico, mientras que para impresoras industriales, el mantenimiento es aceptable si ello conlleva un valor añadido como la reducción de la energía necesaria durante el proceso de secado de la tinta sobre varios

sustratos. Esto significa que la selección de los componentes volátiles de la tinta, en el caso de tintas en base orgánica o en base acuosa, puede verse afectada de forma importante por el uso final al que va destinada^[4].

1.2.2 Propiedades y composición de la tinta

La principal función de una tinta es la de disponer una molécula funcional (colorantes, monómeros curables UV, células vivas, polímero conductivo, etc.) sobre un sustrato, tras ser inyectada desde un cabezal, que en el caso de las tintas cerámicas se trata de un pigmento. La característica común de todas las tintas es que cuando vayan a ser inyectadas por el cabezal sean líquidas y con una viscosidad determinada; por lo que se puede decir que una tinta está compuesta principalmente por un vehículo y una molécula funcional, siendo este vehículo el líquido portador de la molécula funcional. El vehículo está compuesto por el dispersante (agua, solvente orgánico), aditivos que cumplen una función específica (tensoactivos, fotoiniciadores, preservativos) y normalmente un polímero que ayuda al anclaje de las moléculas funcionales al sustrato tras la impresión^[4].

Además de las características necesarias para que la impresión obtenida sea la necesaria, las propiedades de las tintas deben permanecer constantes durante su almacenamiento, es decir, las tintas deben ser estables durante un determinado periodo de tiempo. Para las tintas que contienen pigmentos, el problema más común que presentan es la agregación de las partículas de pigmento debido a la inestabilidad inherente de la mayoría de los sistemas de dispersión. Por ello, la elección del dispersante y los aditivos adecuados es de gran importancia y las características químicas superficiales del pigmento a estabilizar son claves a la hora de elegir el dispersante adecuado.

Otra propiedad muy importante a tener en cuenta en la fabricación de una tinta es la viscosidad. Este parámetro es fundamental en el proceso de inyección y posterior extensión sobre el sustrato aplicado. La viscosidad de tintas para inkjet suele ser muy baja (26-27 cP a 25°C) y una de las razones por las que puede aumentar es por la floculación de las partículas.

Los pigmentos deben presentar tamaños de partícula muy pequeños ya que el diámetro de los orificios de los cabezales de inyección es muy pequeño y, para evitar el bloqueo de las boquillas, habitualmente se considera que el tamaño de las partículas de la tinta debe ser, al menos, 20 veces más pequeño que el diámetro de las boquillas. Como consecuencia, con los cabezales habitualmente empleados, el tamaño de partícula de los sólidos utilizados en las tintas debe ser inferior a $1\ \mu\text{m}$ ^[6].

Además, existen otras ventajas directas derivadas del uso de pigmentos nanométricos como son mayor densidad óptica, mayor transparencia, mayor uniformidad del brillo y mayor gama de colores^[8].

Los pigmentos nanométricos pueden producirse por varios métodos como son la coprecipitación, la síntesis hidrotérmica o el proceso sol-gel. Estos métodos presentan ciertas ventajas como la preparación de polvos sin necesidad de calcinación o a bajas temperaturas de calcinación, la obtención de pigmentos con una distribución de tamaño de partícula estrecha y el control de la morfología y el tamaño de la partícula. Sin embargo, estos métodos son complejos, caros e inapropiados para ser utilizados industrialmente. Un método alternativo para la producción de pigmentos submicrónicos es el uso de métodos convencionales de fabricación y la posterior reducción del tamaño de partícula mediante molturación^[9].

En la actualidad, los pigmentos se molturan en distintas fases, realizando una primera premolienda (húmeda o seca) donde se produce la reducción del tamaño de partícula de $30\text{-}35\ \mu\text{m}$ a $3\text{-}5\ \mu\text{m}$, para posteriormente ser sometido a una molienda fina en un molino de bolas de alta energía, junto con el resto de componentes de la tinta (vehículo y aditivos), donde el pigmento pasa de un tamaño micrométrico a un tamaño submicrométrico (diámetro medio entre $0,2$ y $0,5\ \mu\text{m}$). En esta fase de molienda fina, se pueden distinguir tres etapas: en una primera etapa se produce la humectación del pigmento por parte del vehículo líquido, donde el líquido debe desplazar el aire que envuelve el pigmento y las tensiones superficiales del pigmento, del líquido y del aire juegan un papel muy importante; en una segunda etapa, se produce la dispersión y la molienda del pigmento. Para ello, es necesario introducir en el sistema la energía suficiente

para disgregar las partículas de pigmento en sus partículas individuales y romperlas en partículas más pequeñas hasta alcanzar los valores de tamaño de partícula deseados, y se dosifica el aditivo tensoactivo que depende del vehículo y del pigmento utilizado. Por último, en una tercera etapa se produce la estabilización del pigmento gracias al aditivo tensoactivo que envuelve las partículas de pigmento formando una corona de cierto volumen a su alrededor que evita que las partículas de pigmento se aproximen entre ellas, tal y como se muestra en la figura 5.

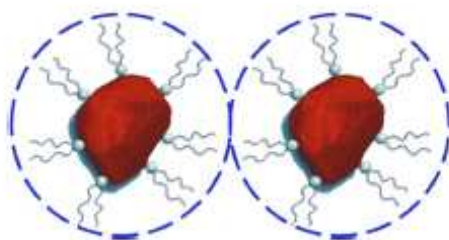


Figura 5 Esquema del mecanismo de estabilización mediante impedimento estérico

La reducción del tamaño de partícula puede destruir las propiedades mecánicas y de intensidad de color del pigmento y generar un cambio en la reología del sistema si durante la molturación se generan muchas partículas ultrafinas (distribución de tamaños de partícula ancha con partículas muy por debajo del valor deseado) debido a un tiempo de molturación muy elevado. Es por ello que se utilizan molinos especiales fabricados para este fin que permiten la molturación del pigmento y la obtención de una distribución estrecha de tamaños de partícula, para tener una mayor intensidad del color y una reología adecuada^[10-13].

La necesidad de obtener tintas preparadas a partir de pigmentos con tamaños de partícula tan pequeños ha hecho que actualmente las tintas más utilizadas en la industria cerámica sean las tintas en base solvente, ya que este medio es el que permite una buena dispersión de pigmentos con tamaños de partícula nanométricos; aunque ya se están realizando pruebas con tintas en base acuosa para llegar a implementarlas a nivel industrial ya que son más baratas y respetuosas con el medio ambiente, aunque para dicha implementación será necesario adecuar las máquinas de decoración inkjet ya que mayoría de la

maquinaria disponible en las empresas no se encuentra preparada para poder utilizar este tipo de tintas, debido principalmente al tamaño de los orificios de los cabezales que impiden el uso de pigmentos con tamaños de partícula superior a 1 μm . En este sentido, gracias a que ciertos fabricantes de cabezales han desarrollado una nueva tecnología de cabezales, se ha desarrollado un nuevo conjunto de tintas en base acuosa de modo que consigue obtener una pieza cerámica esmaltada 100% en tecnología digital con productos inkjet en solvente acuoso que le ha supuesto ser premiado con un Alfa de Oro en la 38 edición de los premios Alfa Oro, otorgados por la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, durante la Feria Internacional de Cerámica de Valencia CEVISAMA 2014. Estas tintas, además de ser más respetuosas con el medioambiente y con los trabajadores, facilitan el cambio de tinta en las máquinas, presentan una total compatibilidad con el resto de aplicaciones y se eliminan fácilmente durante el proceso de cocción. Además, el uso de pigmentos con tamaños de partícula mayores hace que puedan obtenerse distintos efectos cerámicos como por ejemplo efectos metálicos que aumentan las posibilidades decorativas de la cerámica^[14].

1.2.3 Tintas en base solvente

Como se ha descrito anteriormente, este tipo de tintas están compuestas por un vehículo que es un solvente orgánico, un pigmento inorgánico y una serie de aditivos que ayudan a la dispersión y estabilidad de la tinta. Inicialmente, los solventes orgánicos utilizados eran glicoles, isoparafinas o aceites minerales (cadenas alifáticas de hidrocarburos) Un ejemplo de aceites minerales son la serie EXXSOL de la casa comercial ExxonMobil Chemical. En la actualidad se están comenzando a utilizar otro tipo de solventes más respetuosos con el medioambiente, como es el caso de aceites vegetales (ésteres), como por ejemplo el aceite de coco^[15].

Además del solvente orgánico y el pigmento inorgánico, es necesario el uso de una serie de aditivos para obtener las propiedades requeridas para una correcta aplicación de la tinta.

Tensoactivos

Los tensoactivos, también conocidos como compuestos anfifílicos, son sustancias con una doble afinidad, la cual se define desde un punto de vista físico-químico como una doble característica a la vez polar y apolar. Se trata de una sustancia que contiene una molécula que se puede dividir en dos partes: por un lado una parte polar que contiene heteroátomos con grupos funcionales como alcohol, tiol, éter, éster, ácido, sulfato, sulfonato, fosfato, amina, amida, etc., y por otra parte un grupo apolar compuesto generalmente por un hidrocarburo. La parte polar presenta afinidad por los disolventes o moléculas polares (agua, molécula inorgánica, etc.) y la parte apolar por los disolventes orgánicos (hidrocarburos, grasas). Debido a esta doble afinidad, este tipo de sustancias se ancla a un solvente polar a través de su grupo polar mientras que el grupo apolar se encuentra solvatado a un solvente orgánico, tal y como se muestra en el esquema que se presenta en la figura 6.



Figura 6 Estructura básica de un tensoactivo

El estado de equilibrio se alcanza cuando las moléculas y/o iones de tensoactivo se distribuyen en el interior de la disolución y la interfase del sólido^[16].

Uno de los requerimientos que debe cumplir una tinta pigmentada es ser estable frente a diversas condiciones y en presencia de un amplio intervalo de solventes. Dicha estabilidad se consigue debido a que el grupo polar tiene afinidad por el pigmento y se adsorbe en su superficie y el grupo apolar es soluble en el medio (solvente) y suficientemente largo como para provocar la repulsión estérica entre las partículas de pigmento^[17].

Los tensoactivos pueden clasificarse por la carga iónica de la parte superficialmente activa de la molécula (parte polar). De este modo se habla de tensoactivos aniónicos, donde la carga molecular es negativa; tensoactivos catiónicos, donde la carga molecular es positiva; tensoactivos no iónicos, donde no existen cargas, y tensoactivos anfóteros donde existen cargas tanto positivas como negativas^[18]. Los *tensoactivos aniónicos* se disocian en un anión anfífilo (con doble afinidad) y un catión, el cual es en general un metal alcalino o un amonio cuaternario. Ejemplos de este tipo de tensoactivos son: alquil benceno sulfonatos, lauril sulfato, sulfosucianatos, lignosulfonatos, etc. Los *tensoactivos catiónicos* se disocian en solución acuosa en un catión orgánico anfífilo y un anión generalmente del tipo halogenuro. La gran mayoría de estos tensoactivos son compuestos nitrogenados tipo amina. La fabricación de este tipo de tensoactivos es mucho más cara que la de los anteriores y es por eso que se utilizan en aplicaciones muy particulares. Los *tensoactivos no iónicos* no se ionizan en solución acuosa puesto que poseen grupos hidrófilos tipo alcohol, fenol, éter o amida. El grupo hidrófobo es generalmente un radical alquilo o alquil benceno y a veces una cadena de hidrocarburos con un grupo carboxilo. La combinación dentro de una misma molécula del carácter aniónico y catiónico genera el tipo de tensoactivo llamado *anfótero*. Son ejemplos de este tipo de tensoactivos los amoniácidos ($\text{NH}_2\text{-CHR-COOH}$), las betaínas ($((\text{CH}_3)_3\text{N}^{(+)}\text{-CH}_2\text{-CO}_2^{(-)})$) o los fosfolípidos. Su aplicación también se reduce a aplicaciones muy particulares debido a su elevado coste. Existe un último tipo de tensoactivos que apareció hace unos veinte años. Se trata de los tensoactivos poliméricos, que son producidos por la asociación de estructuras polimerizadas de tipo hidrofílico o lipofílico en forma de bloques. Estos tensoactivos son indispensables en procesos donde están involucradas macromoléculas naturales como en la deshidratación del petróleo^[19].

En la figura 7 se muestran algunos de los tensoactivos más comunes.

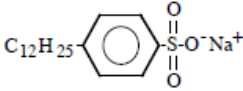
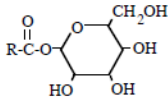
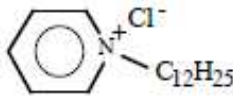
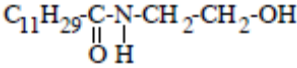
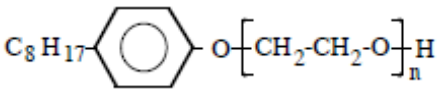
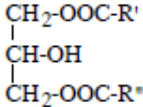
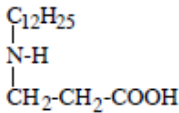
| | | |
|-------------------------|------------------------------------|---|
| <u>Iónico</u> | Dodecil benceno sulfonato de sodio |  |
| | Monoéster de sorbitan |  |
| <u>Catiónico</u> | Cloruro de n-dodecil piridina |  |
| <u>No iónico</u> | Lauril mono etanol amida |  |
| | Octil fenol polietoxilado |  |
| | Glicerol diéster (diglicérido) |  |
| <u>Anfótero</u> | Dodecil betaína |  |

Figura 7 Fórmulas desarrolladas de algunos tensoactivos comunes

Antiespumantes

Un grave problema en la fabricación de tintas cerámicas es la aparición de burbujas. La generación de espumas se observa normalmente en aquellas tintas que contienen tensoactivos y polímeros. La solución a la aparición de estas espumas es la adición de un antiespumante, que es una molécula que produce la rotura de la espumas por reducción de la tensión superficial a valores muy

bajos o favoreciendo la migración de estas burbujas hacia la interfase líquido-aire^[4].

Además de estos tres tipos de aditivos, puede ser necesaria la adición de agentes antisedimentantes, humectantes o nivelantes.

1.3 Fenómeno de adsorción

Existen numerosos estudios sobre el fenómeno de adsorción de iones, compuestos orgánicos y agua sobre la superficie de distintos materiales. Muchos de estos trabajos estudian el proceso de adsorción para la eliminación de contaminantes en ciertos sistemas. Así, por ejemplo, en un trabajo reciente se ha estudiado la adsorción de agua sobre arcillas caoliníticas donde se han desarrollado modelos dinámicos moleculares de la adsorción de los cationes^[20].

El uso de tensoactivos cambia drásticamente las propiedades interfaciales del sistema donde están siendo utilizados. La elección del tipo de tensoactivo así como la cantidad añadida al sistema se realiza de forma empírica, probablemente debido a que no se conoce la composición exacta de la mayoría de los aditivos comercialmente disponibles.

El proceso de adsorción de las moléculas de tensoactivo en la interfase sólido-líquido depende de muchos factores tales como la naturaleza del pigmento, el solvente, el tipo de tensoactivo, la presencia de especies que puedan competir en el proceso de adsorción, la temperatura e incluso el proceso de mezclado utilizado.

Las interacciones responsables de la adsorción pueden ser de naturaleza química o física, por lo que pueden clasificarse en dos categorías: adsorción química y adsorción física, dependiendo de la naturaleza de las fuerzas involucradas en el proceso. Normalmente, la adsorción física es débil y reversible e implica pequeños cambios de energía. Fuerzas de Van der Waals electrostáticas son principalmente las responsables de la adsorción física, que también está caracterizada por una elevada velocidad de adsorción y formación de multicapas. La adsorción química tiene lugar mediante enlace covalente entre el adsorbente y la superficie de la partícula del sólido y está caracterizada por grandes cambios de energía y una velocidad baja de adsorción. Este tipo de

adsorción es normalmente fuerte y generalmente se limita a la formación de una monocapa.

Para líquidos orgánicos las fuerzas electrostáticas son mínimas y la adsorción depende fundamentalmente de las interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas entre los distintos constituyentes del sistema. La adsorción de tensoactivos y mezcla de ellos en la interfase sólido/disolución es un proceso complejo. Las fuerzas que dan lugar a la adsorción es la combinación de interacciones electrostáticas, químicas, interacciones laterales entre las cadenas de tensoactivos, enlaces de hidrógeno y desolvatación de las especies adsorbentes^[21,22].

No es fácil investigar la química de las interfases sólido/líquido a nivel molecular, debido a la necesidad de diferenciar entre la pequeña cantidad de tensoactivo que se encuentra en la interfase y la gran cantidad que existe en la fase líquida, por lo que determinados autores han utilizado técnicas especiales como por ejemplo: Absorción y emisión de rayos X (XAS y XES), resonancia magnética nuclear (RMN), resonancia del espín electrónico (ERS), microscopía de fuerza atómica (AFM), etc., para estudiar las interfases sólido-líquido y determinar de qué forma actúan los tensoactivos^[23].

Generalmente, el método más común para la determinación de la adsorción consiste en medir el cambio en la concentración de tensoactivo tras un determinado tiempo de contacto y se asume que la diferencia entre el valor inicial y el final es la cantidad adsorbida. Los resultados obtenidos normalmente se expresan en forma de isothermas de adsorción, donde se representa la cantidad adsorbida en función de las concentraciones de equilibrio. En determinados trabajos, éstas se desarrollan para conocer la capacidad de adsorción de distintos sólidos y pueden usarse como herramienta para seleccionar el sólido más adecuado dentro de una aplicación determinada, por ejemplo, en el caso del uso de carbono activo utilizado para eliminar determinadas moléculas orgánicas de medios acuosos (como por ejemplo agua potable o aguas residuales). Por otro lado, permite controlar el comportamiento del tensoactivo en la interfase sólido – líquido y, por tanto, utilizarlo más eficientemente^[24-26].

La densidad de adsorción, que en el presente trabajo es la cantidad de tensoactivo que migra de la disolución a la superficie de la partícula sólida se puede expresar según la siguiente expresión:

$$\Gamma_i = (C_i - C_e) \frac{V}{W} \quad (1)$$

donde Γ_i ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) es la densidad de adsorción, C_i ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) y C_e ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) son las concentraciones inicial y de equilibrio de tensoactivo en la fase líquida, V (l) es el volumen de disolución y W (kg) es la masa de sólido^[26].

1.3.1 Isotermas de adsorción de tensoactivos iónicos

Existen distintos modelos de isotermas de adsorción, siendo el modelo más simple y aplicado en muchos procesos de adsorción, el propuesto por Langmuir. Una de las premisas básicas de la teoría de Langmuir es que la adsorción tiene lugar en un lugar específico de la superficie del sólido. Además, cuando uno de estos lugares ha sido ocupado por una molécula de tensoactivo, no puede producirse más adsorción en este punto.

En 1906, Freundlich desarrolló una ecuación empírica para describir el proceso de adsorción, basado en la suposición de que las partículas del sólido tienen una superficie heterogénea compuesta por diferentes tipos de sitios activos y demostró que la relación entre la cantidad de tensoactivo adsorbido en una determinada masa de sólido y la concentración de tensoactivo en la fracción líquida no era constante para distintas concentraciones de tensoactivo^[26].

Estos modelos se han utilizado para dibujar las isotermas de adsorción en una gran variedad de sistemas sólido/líquido.

Se han encontrado trabajos donde se estudia la adsorción de tensoactivos sobre la superficie de muestras inorgánicas en el seno de un líquido orgánico. Según la bibliografía consultada, la adsorción de tensoactivos iónicos sobre una superficie opuestamente cargada se puede representar por la isoterma de adsorción llamada "Somasundaran-Fuerstenau" y que está caracterizada normalmente por cuatro regiones tal y como se muestra en la figura 8^[21,22,25-27].

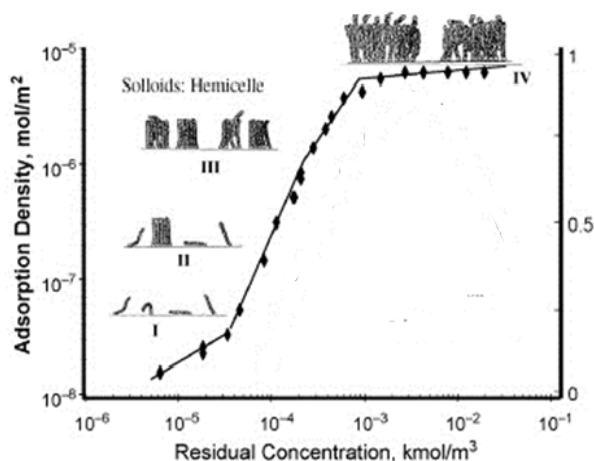


Figura 8 Ejemplo de isoterma de adsorción

Región I: a bajas concentraciones de tensoactivo, la adsorción es debida a la interacción electrostática entre las especies individuales monoméricas cargadas y la superficie del sólido cargada negativamente y la densidad de adsorción sigue la ecuación de Gouy-Chapman con una pendiente de 1 bajo condiciones de fuerza iónica constante.

Región II: Al principio de esta región, las especies de tensoactivo comienzan a formar agregados debido a la interacción lateral de las cadenas de hidrocarburos. Debido a esta fuerza adicional resultante de la interacción lateral con la interacción electrostática aún activa, la densidad de adsorción sufre un agudo incremento.

Región III: Cuando la superficie del sólido ha sido neutralizada eléctricamente por la cantidad de iones de tensoactivo adsorbidos, la atracción electrostática deja de estar operativa y la adsorción tiene lugar únicamente por las interacciones laterales, por lo que la pendiente se reduce.

Región IV: Cuando la concentración de tensoactivo alcanza la concentración crítica de micela (CCM), un aumento en la concentración de tensoactivo en el medio no produce un cambio en la densidad de adsorción^[22].

1.3.2 Adsorción de tensoactivos no iónicos

La mayoría de los tensoactivos no iónicos contienen grupos polares que forman enlaces de hidrógeno con los grupos hidróxilo en la superficie de la partícula. Dado que el enlace por puentes de hidrógeno es más débil que la interacción

electrostática, la adsorción de los tensoactivos no iónicos en la mayoría de los sólidos es menor que la de los tensoactivos iónicos.

Los surfactantes no iónicos presentan una isoterma de adsorción parecida a la de los surfactantes iónicos con la diferencia de que no se observa la región II, al igual que pasa con los surfactantes catiónicos.

2 Objetivo

El objetivo de este trabajo es la determinación de las isothermas de adsorción de tensoactivos sobre la superficie de pigmentos cerámicos en medios orgánicos.

Como ya se ha comentado en la introducción de esta memoria, los tensoactivos son moléculas con afinidad tanto por moléculas polares como apolares que se utilizan para conseguir la estabilización y dispersión de los pigmentos cerámicos inorgánicos en un solvente. Su uso es necesario para obtener tintas inkjet donde las partículas de pigmento se encuentren bien dispersadas en el medio y, además, sean estables con el tiempo para que no se produzca la sedimentación durante su almacenamiento.

La elección del tipo de tensoactivo y la cantidad añadida están basadas en estudios empíricos y, a priori, no se conoce la cantidad exacta necesaria para obtener una determinada tinta inkjet. Las isothermas de adsorción permiten conocer la cantidad de tensoactivo adsorbido en la superficie de las partículas del pigmento cerámico inorgánico en función de la cantidad de tensoactivo añadido al medio.

En la bibliografía se han encontrado estudios acerca de la determinación de isothermas de adsorción de tensoactivos sobre arenas, cuarzos, alúminas, etc., en medios tanto acuosos como orgánicos^[21,22,24-27], donde se determina la densidad de adsorción (mol/m^2 , g/L) y se representa en función de la concentración residual de tensoactivo (mol/l , g/L), es decir, la cantidad de tensoactivo que no se ha adsorbido sobre la superficie de las partículas y se encuentra en el medio.

En el presente trabajo se ha abordado la determinación de la cantidad de tensoactivo adsorbido en el sólido mediante el análisis de la cantidad de tensoactivo en la fracción líquida antes de añadir el pigmento y tras un determinado tiempo de contacto con dicho pigmento. La determinación se ha llevado a cabo mediante espectrometría de fluorescencia de Rayos X por dispersión de longitudes de onda (WD-FRX). A partir de la diferencia entre la concentración inicial y la concentración final se ha obtenido la cantidad de

tensoactivo adsorbido en función de la cantidad inicial añadida al sistema. A partir de estos datos se han dibujado las citadas isotermas de adsorción.

Para llevar a cabo el estudio se ha seleccionado un vehículo, un tensoactivo y cuatro pigmentos cerámicos. En todos los experimentos realizados se mantuvo constante la proporción de vehículo y pigmento y se varió la cantidad de tensoactivo añadido.

3 Técnicas analíticas, equipamiento y materiales

3.1 Elección de las técnicas analíticas de medida y equipamiento

3.1.1 Espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Mediante espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier se realizó la caracterización de todos los compuestos orgánicos utilizados en este trabajo: vehículo y tensoactivos.

Para ello se utilizó un espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) de la firma THERMO modelo NICOLET 6700.

3.1.2 Análisis elemental mediante combustión y detección por infrarrojo (IR)

Mediante análisis elemental se llevó a cabo la caracterización química del vehículo y los tensoactivos utilizados.

Para ello se utilizó un equipo modelo TruSpec CHNS de la casa comercial LECO.

Para la determinación de carbono, hidrógeno y nitrógeno, la muestra se sometió a un proceso de calentamiento en un horno de cuarzo a una temperatura de 950°C en presencia de O₂. El carbono e hidrógeno desprendido tras la combustión de la muestra reacciona con el oxígeno de la muestra para formar CO₂ y H₂O, que son arrastrados hacia un sistema de detección infrarroja que está compuesto por una celda de infrarrojo para la detección de CO₂ y otra celda de infrarrojo para la detección de H₂O se midió mediante detección por infrarrojo. El nitrógeno se midió mediante un detector de termoconductividad utilizando helio como gas portador.

Para la determinación de azufre, la muestra se sometió a un proceso de calentamiento en un horno tubular cerámico a una temperatura de 1350°C en presencia de una atmósfera rica en oxígeno. El azufre liberado en la combustión de la muestra reacciona con la corriente de oxígeno formando SO₂, el cual es medido mediante un detector de infrarrojo (IR).

3.1.3 Espectrometría de fluorescencia de Rayos X por dispersión de longitudes de onda (WD-FRX)

Mediante esta técnica se ha realizado la caracterización química de los pigmentos estudiados en este trabajo. Además, se ha realizado la determinación de azufre para obtener la concentración inicial y concentración de equilibrio de tensoactivo en el medio (fracción líquida).

Para ello se utilizó un espectrómetro de fluorescencia de Rayos X por dispersión de longitudes de onda modelo AXIOS de la firma PANalytical, de 4 kW de potencia y con un tubo de Rh, provisto de tres detectores: detector de flujo, centelleo y sellado.

3.1.4 Método BET (Brunauer, Emmeth y Teller)

Mediante este método se ha determinado la superficie específica de las partículas de los pigmentos utilizados en este estudio.

El método BET se basa en determinar el número de moléculas de N₂ gaseoso necesarias para cubrir la superficie del sólido con una capa monomolecular^[28]. La superficie específica se calcula a partir del número de moléculas de gas adsorbidas, medido volumétrica o gravimétricamente, y del área que ocupa una molécula. El equipo de medida utilizado ha sido el TriStar 3000 de Micromeritics.

3.1.5 Difracción láser

Mediante difracción láser se ha realizado la distribución de tamaños de partícula de los pigmentos seleccionados.

Para ello se utilizó un equipo de difracción de láser MASTERSIZER de la firma MALVERN, en el cual, la luz que dispersan las partículas es recogida en 32 detectores y se calcula la distribución de tamaños de partícula mediante el modelo de difracción de Fraunhofer. A partir de este análisis se puede obtener los siguientes parámetros^[29,30]:

- d_{10} : diámetro de partícula por debajo del que quedan un 10% en volumen de las partículas totales
- d_{50} : diámetro de partícula por debajo del que quedan un 50% en volumen de las partículas totales

- d_{90} : diámetro de partícula por debajo del que quedan un 90% en volumen de las partículas totales

El valor de d_{50} es el parámetro que se suele utilizar como referencia para comparar muestras diferentes y se denomina diámetro medio de partícula.

3.1.6 Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

Mediante esta técnica se analizaron los lixiviados obtenidos en el ensayo de solubilidad realizado sobre los distintos pigmentos utilizados en este estudio con el fin de poder explicar las diferencias encontradas en las isothermas de adsorción de cada uno de ellos. Se analizaron los siguientes elementos: Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Ba, Zn y Cr.

Para ello se utilizó un espectrómetro de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) modelo "Direct Reading Echelle" de la firma Leeman Lab.

3.1.7 Cromatografía iónica

La técnica de cromatografía iónica también se utilizó para determinar el F y Cl presente en los lixiviados de los pigmentos obtenidos tras el ensayo de solubilidad.

Para ello se utilizó un cromatógrafo iónico de la firma DIONEX modelo ICS-1000.

3.1.8 Conductimetría

La conductividad presenta una relación directa con los iones en disolución. Se midió la conductividad de una tinta de cada pigmento para una concentración de tensoactivo del 5% (respecto al sólido).

Para medir la conductividad se utilizó un conductímetro de la firma CRISON modelo 2200.

3.2 Elección de los materiales en estudio

3.2.1 Vehículo

Se eligió un vehículo exento de grupos funcionales que pudieran llegar a competir con las moléculas de tensoactivo dificultando la adsorción de este último. Por tanto, se optó por un aceite mineral compuesto únicamente por cadenas alifáticas de hidrocarburos. En la figura 9 se muestra el espectro de infrarrojo del vehículo seleccionado.

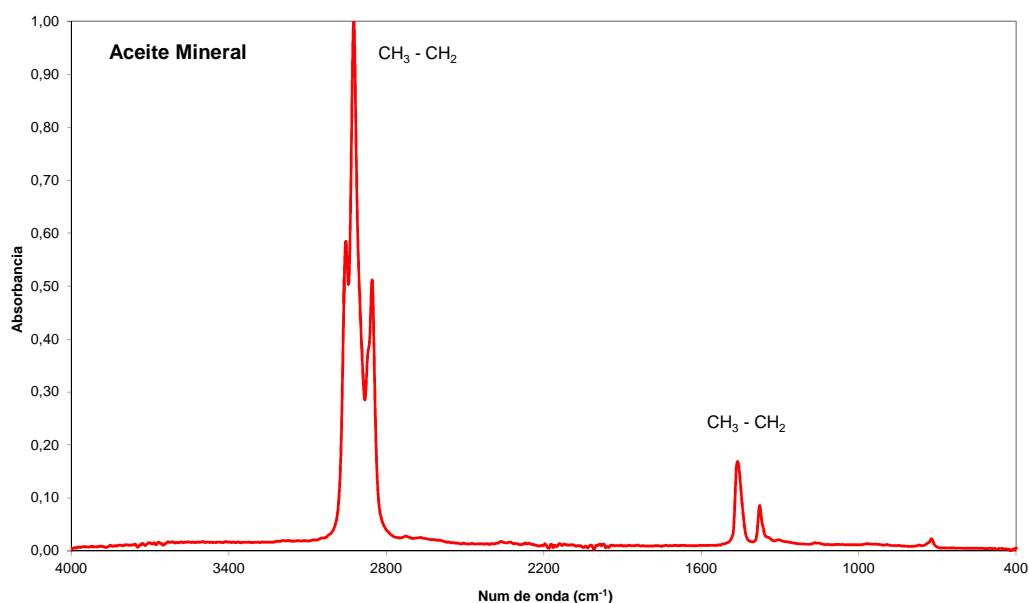


Figura 9 Espectro de infrarrojo del aceite vegetal utilizado como vehículo en el estudio realizado en este trabajo

Las bandas que aparecen en el espectro de infrarrojo del vehículo son las bandas características de los enlaces CH_2 y CH_3 y no aparece ninguna banda característica de ningún otro grupo funcional, lo cual indica que se trata de un compuesto formado por cadenas alifáticas de hidrocarburos, quedando confirmado por su composición elemental, la cual se muestra en la tabla 1.

Tabla 1 Composición elemental del aceite mineral seleccionado

| C (%) | H (%) | N (%) | S (%) |
|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 87,0 | 12,1 | <0,1 | <0,1 |

3.2.2 Tensoactivos

Inicialmente se partió de tres tipos de tensoactivos: uno con un grupo ácido, otro con grupo amino y otro con grupo sulfónico. Como tensoactivo con grupo ácido se seleccionó el producto comercial BYK LP-W 21672 (éster ácido con cadenas largas de alcoholes) de la casa comercial BYK CHEMIE; como tensoactivo con grupo amino se seleccionó el producto comercial DB 2155 (copolímero en bloques con grupos polares) también de la casa comercial BYK CHEMIE, y, por último, como tensoactivo con grupo sulfónico se seleccionó el producto comercial ZEPHYRM 3300B (alquilbencenosulfonato amina) de la casa comercial CRODA.

Se realizó la caracterización química de dichos tensoactivos mediante el análisis elemental por combustión y detección mediante infrarrojo. Además, se realizó la identificación mediante FTIR.

El tensoactivo con grupo ácido está compuesto por carbono, hidrógeno y oxígeno; el tensoactivo con grupo amino está compuesto por carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, y el tensoactivo con grupo sulfónico está compuesto por carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre. En la tabla 2 se muestra los resultados del análisis de C, H, N y S de los tensoactivos seleccionados.

Tabla 2 Composición elemental los tensoactivos seleccionados

| Tipo de tensoactivo | C (%) | H (%) | N (%) | S (%) |
|----------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| BYK LP-W 21672 | 56,0 | 9,5 | <0,1 | <0,1 |
| DB 2155 | 62,1 | 9,44 | 5,97 | <0,1 |
| ZEPHYRM 3300B | 64,1 | 9,73 | 4,54 | 8,63 |

En las figuras 10, 11 y 12 se muestran los espectros de infrarrojo de los tres tensoactivos seleccionados.

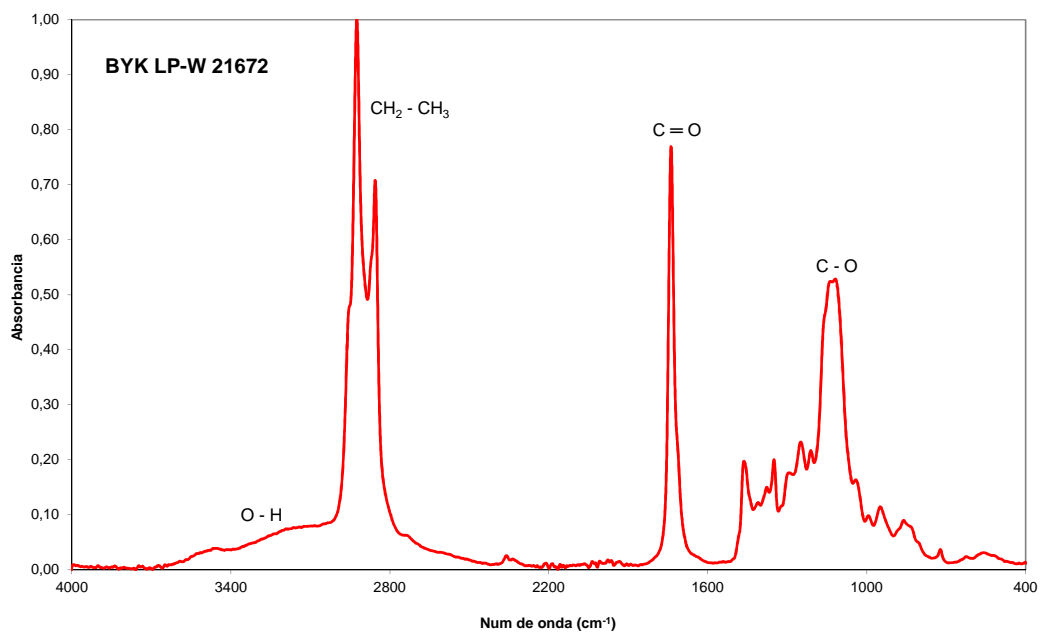


Figura 10 Espectro de infrarrojo del tensoactivo con grupo ácido

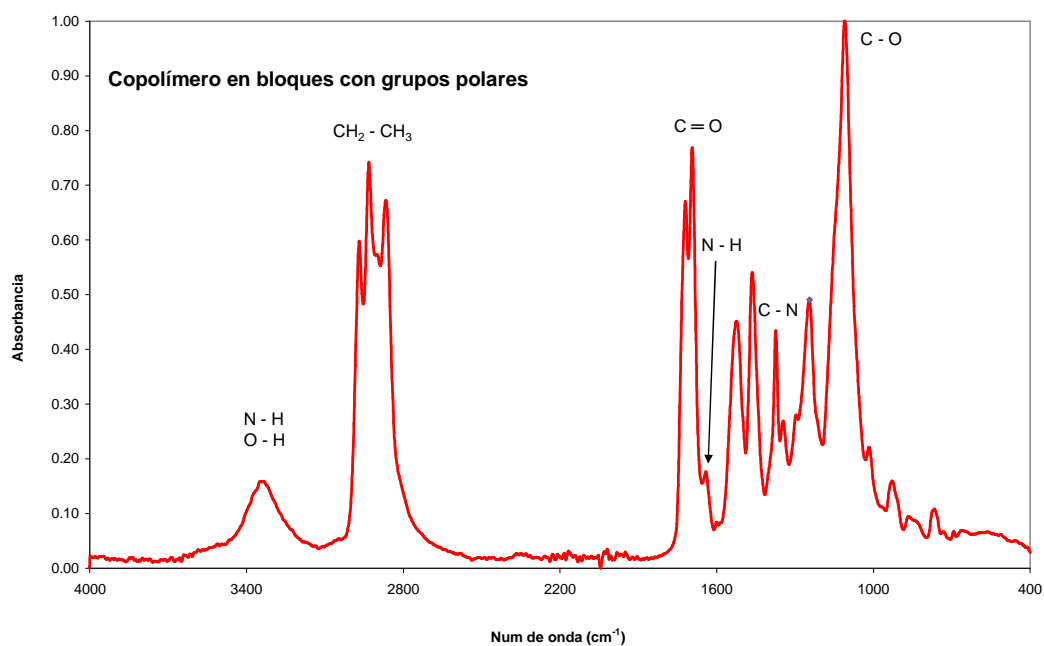


Figura 11 Espectro de infrarrojo del tensoactivo con grupo amino

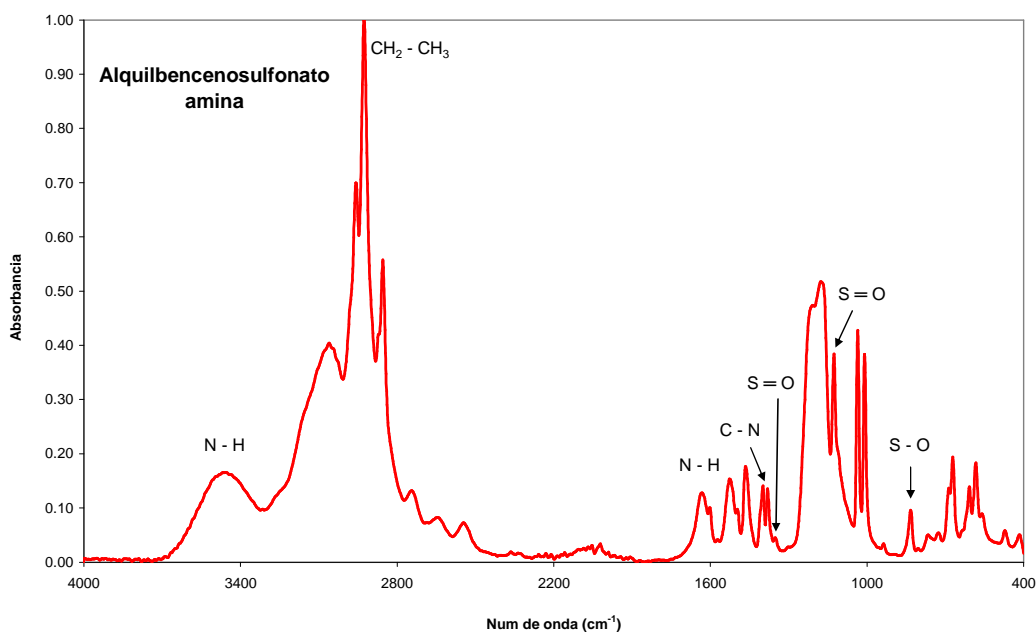


Figura 12 Espectro de infrarrojo del tensoactivo con grupo sulfonato

En el espectro de infrarrojo de la figura 10 aparecen como bandas principales las correspondientes a los grupos funcionales O-H, C=O y C-O, lo cual indica que dicho tensoactivo presenta un grupo ácido en su composición. Además, también aparecen las bandas características correspondientes a los grupos CH₂-CH₃.

En la figura 11 se muestra el espectro de infrarrojo del tensoactivo con grupo amino. Las bandas que aparecen entre 3300-3500 cm⁻¹ y en 1600 cm⁻¹ son características de la presencia del grupo N-H, y las que aparecen en 1350 cm⁻¹ características del enlace C-N, lo cual confirma la presencia de un grupo amino. Además, aparece la banda característica del grupo C=O, lo cual es significativo de que también contiene grupos carbonilo.

En la figura 12 aparecen las bandas características del grupo amino (3300-3500, 1600 y 1350 cm⁻¹). Además, aparece las banda característica del enlace S=O en 1150 y 1350 cm⁻¹ y del enlace S-O (entre 900 y 700 cm⁻¹) que indica la presencia del grupo sulfonato. Además, la presencia de bandas CH₂-CH₃ por encima de 3000 cm⁻¹ indica la presencia de anillos aromáticos (bencenos).

Tras la caracterización de los distintos aditivos se seleccionó el tensoactivo ZEPHYRYM 3300B (alquilbencenosulfonato amina) para la determinación de las

isotermas de adsorción por presentar en su composición azufre, ya que éste podía ser determinado mediante WD-FRX.

3.2.3 Pigmentos

Para la realización del estudio se seleccionaron los cuatro pigmentos pertenecientes a la cuatricromía CYMK (Cyan, Amarillo, Magenta y Negro), por ser el modelo de color utilizado actualmente en la tecnología de impresión Inkjet y se basa en la mezcla de estos cuatro colores para crear el resto de la paleta de colores.

Se ha consultado con fabricantes de tintas cerámicas y en la actualidad se está fabricando cada vez más la tinta marrón y está siendo sustituida por la tinta negra, por lo que finalmente se seleccionaron los pigmentos cyan, amarillo, magenta y marrón para realizar el estudio presentado en este trabajo.

Para caracterizar dichos pigmentos se llevó a cabo la determinación de la composición química, la superficie específica y la distribución de tamaño de partícula.

3.2.3.1 Pigmento Amarillo

En la tabla 3 se muestra la composición química del pigmento amarillo utilizado en este estudio.

Tabla 3 Composición química del pigmento amarillo

| Elemento | % |
|-------------------------------------|----------|
| SiO₂ | 35,5 |
| ZrO₂ | 55,0 |
| Pr₆O₁₁ | 4,9 |
| HfO₂ | 1,1 |
| K₂O | 0,3 |
| BaO | 1,5 |
| F | 0,7 |
| Cl | 0,5 |

Este pigmento presenta estructura cristalina de circón y pertenece a la clase XIV de la clasificación DCMA^[31].

En la figura 13 se muestra se muestra la distribución acumulada de tamaños de partícula y su derivada. En el eje de abcisas se representa el diámetro de partícula d y, en el eje de ordenadas, el porcentaje de partículas (en volumen) que tienen un diámetro menor que d .

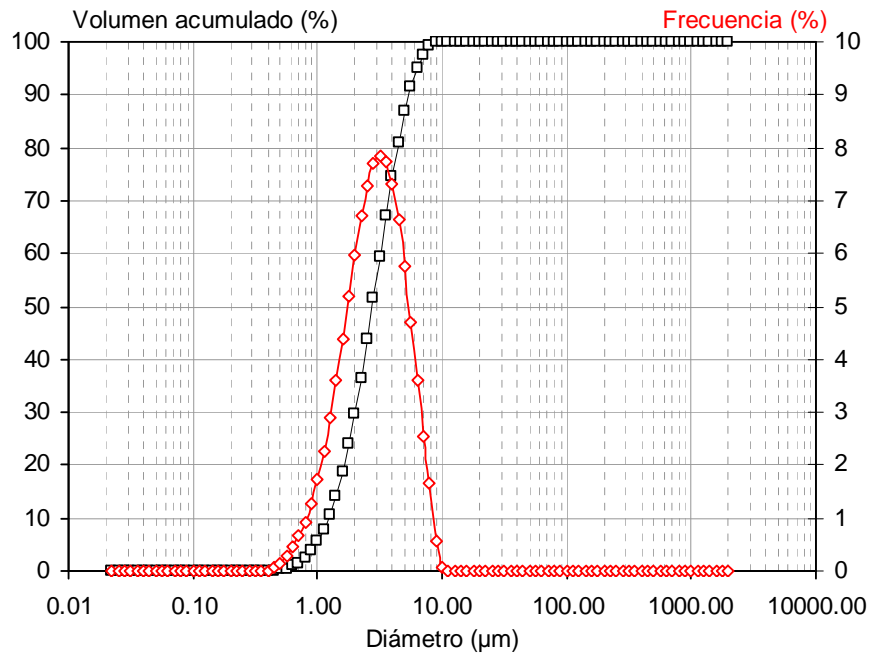


Figura 13 Distribución de tamaños de partícula del pigmento amarillo

Se observa que la distribución es continua (curva de distribución) y monomodal (derivada de la curva de distribución). En la tabla 4 se muestran los valores d_{10} , d_{50} y d_{90} , obtenidos a partir de la distribución de tamaños obtenida, siendo el valor de d_{50} el parámetro utilizado para comparar muestras diferentes y se denomina diámetro medio de partícula.

Tabla 4 Valores de los parámetros obtenidos en la distribución de tamaños de partícula del pigmento amarillo

| $d_{10} (\mu\text{m})$ | $d_{50} (\mu\text{m})$ | $d_{90} (\mu\text{m})$ |
|------------------------|------------------------|------------------------|
| 1,2 | 2,8 | 5,4 |

En la tabla 5 se muestra el valor de la superficie específica.

Tabla 5 superficie específica del pigmento amarillo

| $Se (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ |
|---------------------------------------|
| 2,44 |

3.2.3.2 Pigmento Azul

En la tabla 6 se muestra la composición química del pigmento azul utilizado en este estudio.

Tabla 6 Composición química del pigmento azul

| Elemento | % |
|------------------------------------|----------|
| SiO₂ | 18,0 |
| Al₂O₃ | 40,0 |
| Cr₂O₃ | 0,9 |
| ZnO | 1,4 |
| CoO | 38,9 |
| Na₂O | 0,5 |

Este pigmento presenta estructura cristalina de espinela pertenece a la clase XIII según la clasificación de la DCMA^[31].

En la figura 14 se muestra se muestra la distribución acumulada de tamaños de partícula y su derivada.

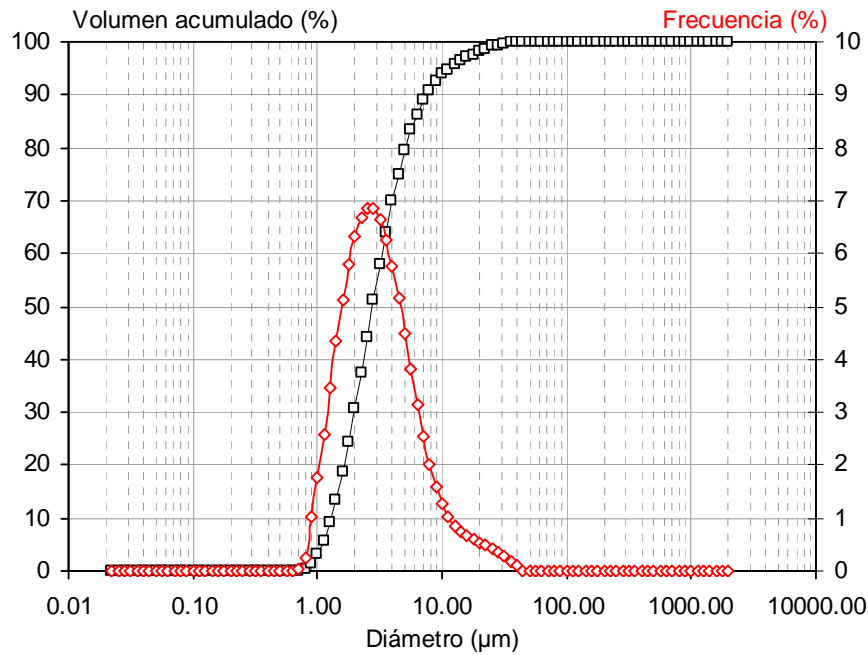


Figura 14 Distribución de tamaños de partícula del pigmento azul

Se observa que la distribución es continua (curva de distribución) y prácticamente monomodal (derivada de la curva de distribución). En la tabla 7 se muestran los valores d_{10} , d_{50} y d_{90} , obtenidos a partir de la distribución de tamaños obtenida.

Tabla 7 Valores de los parámetros obtenidos en la distribución de tamaños de partícula del pigmento azul

| $d_{10} (\mu\text{m})$ | $d_{50} (\mu\text{m})$ | $d_{90} (\mu\text{m})$ |
|------------------------|------------------------|------------------------|
| 1,3 | 2,7 | 7,5 |

En la tabla 8 se muestra el valor de la superficie específica.

Tabla 8 superficie específica del pigmento azul

| $Se (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ |
|---------------------------------------|
| 4,28 |

3.2.3.3 Pigmento Magenta

En la tabla 9 se muestra la composición química del pigmento magenta utilizado en este estudio.

Tabla 9 Composición química del pigmento magenta

| Elemento | % |
|-------------------------|------|
| SiO_2 | 41,9 |
| CaO | 16,7 |
| Cr_2O_3 | 0,7 |
| SnO_2 | 39,7 |

Este pigmento presenta estructura cristalina de esfena y pertenece a la clase XII según la clasificación de la DCMA^[31].

En la figura 15 se muestra se muestra la distribución acumulada de tamaños de partícula y su derivada.

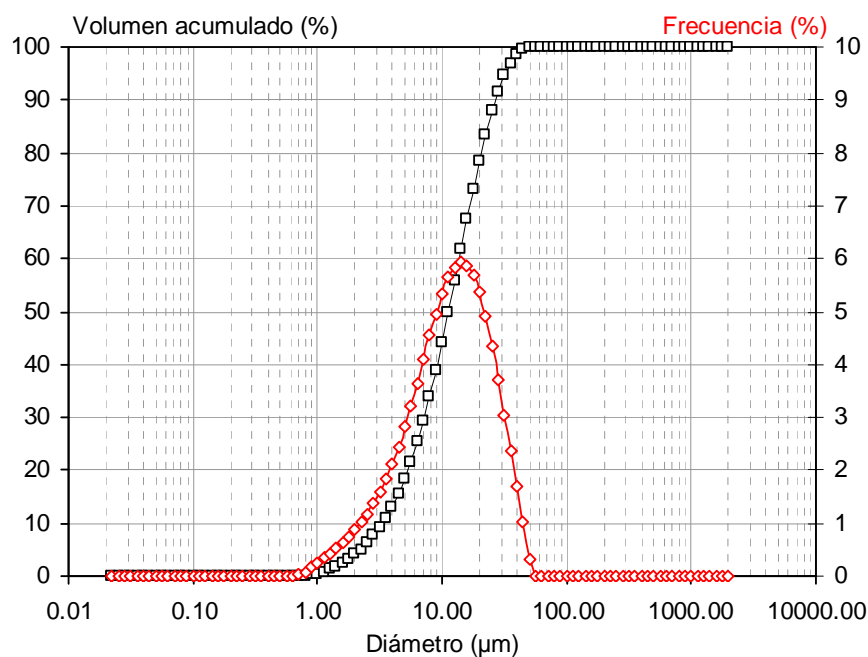


Figura 15 Distribución de tamaños de partícula del pigmento magenta

Se observa que la distribución es continua (curva de distribución) y monomodal (derivada de la curva de distribución). En la tabla 10 se muestran los valores d_{10} , d_{50} y d_{90} , obtenidos a partir de la distribución de tamaños obtenida.

Tabla 10 Valores de los parámetros obtenidos en la distribución de tamaños de partícula del pigmento magenta

| $d_{10} (\mu m)$ | $d_{50} (\mu m)$ | $d_{90} (\mu m)$ |
|------------------|------------------|------------------|
| 3,3 | 11,3 | 26,9 |

En la tabla 11 se muestra el valor de la superficie específica.

Tabla 11 superficie específica del pigmento magenta

| $Se (m^2 \cdot g^{-1})$ |
|-------------------------|
| 1,94 |

3.2.3.4 Pigmento Marrón

En la tabla 12 se muestra la composición química del pigmento magenta utilizado en este estudio.

Tabla 12 Composición química del pigmento marrón

| Elemento | % |
|-----------|------|
| Fe_2O_3 | 32,7 |
| Cr_2O_3 | 33,4 |
| ZnO | 33,6 |

Este pigmento presenta estructura cristalina de espinela y pertenece a la clase XIII según la clasificación de la DCMA^[31].

En la figura 16 se muestra se muestra la distribución acumulada de tamaños de partícula y su derivada.

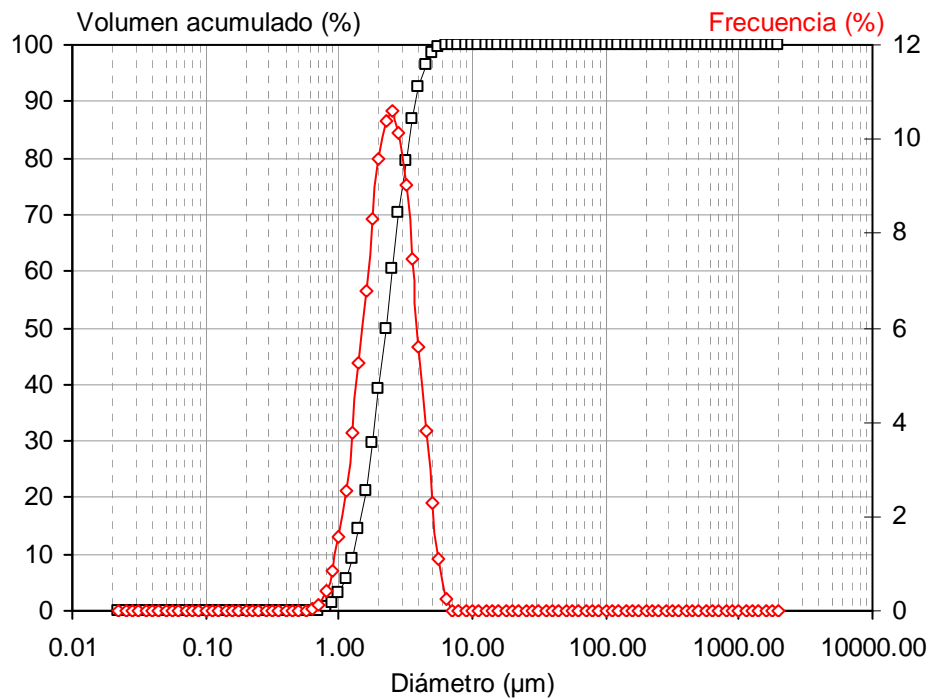


Figura 16 Distribución de tamaños de partícula del pigmento marrón

Se observa que la distribución es continua (curva de distribución) y monomodal (derivada de la curva de distribución). En la tabla 13 se muestran los valores d_{10} , d_{50} y d_{90} , obtenidos a partir de la distribución de tamaños obtenida.

Tabla 13 Valores de los parámetros obtenidos en la distribución de tamaños de partícula del pigmento marrón

| $d_{10} (\mu m)$ | $d_{50} (\mu m)$ | $d_{90} (\mu m)$ |
|------------------|------------------|------------------|
| 1,3 | 2,3 | 3,8 |

En la tabla 14 se muestra el valor de la superficie específica.

Tabla 14 superficie específica del pigmento marrón

| $Se (m^2 \cdot g^{-1})$ |
|-------------------------|
| 0,94 |

4 Procedimiento experimental

4.1 Elección de las condiciones experimentales

Tal y como se ha explicado en la introducción de este trabajo, las tintas se preparan en molinos de bolas de alta energía donde se introduce el pigmento junto con el vehículo y los distintos aditivos y, al mismo tiempo que se produce la disminución del tamaño de partícula del pigmento, se produce el mezclado de los distintos componentes. Para simplificar la realización de este trabajo se partió de pigmentos micronizados, preparando la tinta por agitación de éstos junto con el vehículo y el tensoactivo.

Antes de comenzar con los experimentos se estudiaron y fijaron las siguientes variables:

- Contenido en sólidos de la tinta
- Método de separación de la fracción líquida de la fracción sólida
- Tiempo de agitación para la preparación de la tinta

1. Contenido en sólidos de la tinta

Una composición habitual que presenta una tinta de este tipo es un 40% de pigmento y un 60% de vehículo (ambos porcentajes en peso), refiriendo el resto de aditivos en porcentaje con respecto a la cantidad de sólido, en este caso a la cantidad de pigmento. Con este contenido en sólidos, la tinta presenta unos valores de viscosidad aceptables que permiten que se pueda trabajar con dicha tinta.

En el presente trabajo, como se ha comentado anteriormente, no se va a preparar la tinta por molturación sino por agitación, por lo que el tamaño de partícula del pigmento es superior al obtenido en las tintas preparadas industrialmente por molienda. Por ello, es de suponer que, al tener un tamaño de partícula superior, la adsorción será menor que en las condiciones industriales. Puesto que el objetivo del presente trabajo es determinar las isothermas de adsorción, se ha aumentado el contenido en pigmento para aumentar la superficie de contacto entre el sólido y el tensoactivo y favorecer el proceso de adsorción.

Por tanto, se realizarán todos los experimentos de adsorción con un **contenido en sólidos del 60 % (en peso) y un 40% (en peso) de vehículo**, ya que tintas con este contenido en sólidos todavía presentan una viscosidad adecuada para poder ser utilizadas industrialmente. La cantidad de tensoactivo se añadirá como porcentaje respecto al sólido.

2. Método de separación de la fracción líquida de la fracción sólida

Para determinar el método de separación adecuado para separar la fracción líquida de la fracción sólida se disponía de dos métodos: mediante centrifugación y posterior filtrado a vacío, o mediante decantación y posterior filtración a vacío del líquido sobrenadante.

Los experimentos de optimización del proceso de separación se realizaron con el pigmento amarillo y utilizando una concentración de tensoactivo del 5% en peso con respecto al sólido. Se prepararon 4 réplicas y se mantuvieron en agitación durante una semana (tiempo que se estimó suficiente para que se produjese la adsorción). Una vez pasado el tiempo de agitación, dos de las réplicas se sometieron a un proceso de centrifugación durante 20 min a 4500 rpm, mientras que las otras dos réplicas se dejaron en reposo un tiempo lo suficientemente largo como para que se produjese la sedimentación de las partículas de pigmento por decantación.

Tanto la fracción líquida obtenida tras el proceso de centrifugación como el líquido sobrenadante de las réplicas decantadas se sometieron a un posterior proceso de filtración a vacío utilizando un filtro de nitrato de celulosa de 0,2 μm .

Para la preparación de las 4 réplicas, se pesaron el vehículo y el tensoactivo y se sometieron a una agitación previa. Previamente a la adición del pigmento, se midió el azufre presente en la mezcla vehículo – tensoactivo mediante WD-FRX para conocer la concentración inicial exacta de tensoactivo en el medio.

Una vez transcurrido el tiempo de agitación y separada la fracción líquida mediante los métodos detallados anteriormente, se volvió a medir la concentración de azufre en la fracción líquida para conocer la concentración de tensoactivo presente tras mantener la tinta en agitación durante una semana, asumiendo que la diferencia entre la concentración inicial y final correspondía a

la cantidad de tensoactivo adsorbido en el pigmento. En la tabla 15 se muestran los resultados obtenidos en las cuatro réplicas.

Tabla 15 Porcentaje de tensoactivo presente en el medio en el momento inicial y tras una semana de agitación junto con el pigmento

| Método de separación | | % tensoactivo inicial | % tensoactivo final |
|----------------------------------|-----------|------------------------------|----------------------------|
| Centrifugación y filtrado | Réplica 1 | 7,0 | 7,0 |
| | Réplica 2 | 6,9 | 6,9 |
| Decantación y filtrado | Réplica 1 | 7,0 | 3,4 |
| | Réplica 2 | 7,0 | 3,6 |

A la vista de los resultados obtenidos se observa que, manteniendo constantes las condiciones experimentales y utilizando distintos tipos de separación se observa que en las réplicas que se han separado mediante centrifugación y filtrado la concentración de tensoactivo inicial y final en el medio es la misma, mientras que en las réplicas que se han separado por decantación y posterior filtración del líquido sobrenadante, la concentración final de tensoactivo en el medio es inferior a la inicial., es decir, en este último caso se observa adsorción, mientras que en el caso en el que usa la centrifugación como medio de separación no se observa. Este hecho puede explicarse porque de acuerdo con la bibliografía consultada, la adsorción que tiene lugar en este tipo de sistemas es una adsorción física, que es débil y reversible por lo que la aplicación de una fuerza centrífuga al sistema habría podido ser suficiente para romper la unión del tensoactivo con la superficie de la partícula o la tendencia del tensoactivo a encontrarse en la interfase sólido-líquido, y no se observaría adsorción aunque realmente sí que se hubiese producido. Por eso, se concluyó que el mejor método de separación para evitar destruir la adsorción generada era el método de **decantación y posterior filtrado del líquido sobrenadante.**

3. Tiempo de agitación para la preparación de la tinta

Por último, se realizó un experimento con el pigmento amarillo y añadiendo un 5 % del tensoactivo elegido para la determinación de las isotermas de adsorción

con el fin de determinar el tiempo de agitación mínimo necesario para alcanzar el máximo de adsorción. Para ello, la tinta se mantuvo en agitación y se realizaron extracciones a distintos tiempos. Estas extracciones se sometieron a un proceso de decantación y filtrado para poder analizar el azufre presente en el medio. En la tabla 16 se muestran los resultados obtenidos

Tabla 16 Concentración de azufre presente en la fracción líquida de la tinta para distintos tiempos de agitación

| Tiempo de agitación (h) | $S_{inicial}$ (%) | S_{final} (%) |
|--------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| 0,5 | | 0,50 |
| 1 | | 0,45 |
| 2 | | 0,42 |
| 5 | | 0,40 |
| 10 | 0,60 | 0,39 |
| 24 | | 0,38 |
| 48 | | 0,40 |
| 72 | | 0,39 |
| 96 | | 0,38 |

A partir de los resultados obtenidos se observa que a partir de las cinco horas de agitación prácticamente no disminuye la concentración de azufre presente en la fracción líquida, lo cual indica que ya no se produce más adsorción, presentando la misma concentración de azufre a partir de las 24 horas de agitación. Por tanto, se determina que los distintos experimentos que se vayan a realizar para la determinación de las isotermas de adsorción se mantendrán en agitación durante 24 horas para asegurar que se la adsorción ha sido la máxima posible.

4.2 Determinación de las isothermas de adsorción de cada uno de los tensoactivos

A partir de los ensayos previos realizados se fijaron las siguientes condiciones experimentales para la determinación de las isothermas de adsorción:

- Contenido en sólidos de la tinta: 60%
- Tiempo de agitación de la tinta: 24 h
- Método de separación de la fracción líquida de la sólida: decantación y posterior filtración a vacío

A continuación se detalla la metodología seguida para la determinación de las isothermas:

1. Se pesaron el vehículo y el tensoactivo y se agitaron durante cinco minutos para asegurar una perfecta homogeneización de ambos compuestos.
2. Tras el mezclado de ambos compuestos, se analizó el azufre presente en el medio mediante WD-FRX^[32]. A partir de la concentración de azufre del tensoactivo, se obtuvo la concentración inicial de tensoactivo en la fase líquida (C_i) (%).
3. Una vez realizada la medida, se pesó el pigmento y se añadió a la fracción líquida y se mantuvo en agitación durante 24 h
4. Transcurrido el tiempo de agitación, la tinta se sometió a un proceso de decantación y el líquido sobrenadante se filtró a vacío utilizando un filtro de nitrato de celulosa de 0,2 μm de tamaño de poro.
5. Sobre la fracción líquida se volvió a medir el azufre para determinar la concentración de equilibrio de tensoactivo (C_e) (%), es decir, la concentración de tensoactivo presente en el medio que no se ha adsorbido en la superficie de las partículas de pigmento.
6. Puesto que en las isothermas de adsorción se representa en el eje de ordenadas la concentración de equilibrio (C_e) en g de tensoactivo / L de disolución, se determinó la densidad de la mezcla vehículo/tensoactivo. Dado que la cantidad de tensoactivo añadida era variable, se determinó la densidad

para cuatro concentraciones de tensoactivo distintas mediante pesada y medida del volumen y, como no se observaron variaciones significativas, se calculó un valor de densidad media que se utilizó para todos los experimentos para pasar los resultados de tanto por ciento en peso a g/L. En la tabla 17 se muestran los resultados de la determinación de la densidad de la disolución (sin el pigmento).

Tabla 17 Valor de la densidad de la disolución para distintas concentraciones de tensoactivo

| % de tensoactivo añadido | Densidad (g·L⁻¹) |
|---------------------------------|------------------------------------|
| 1,5 | 807 |
| 2,5 | 820 |
| 3,4 | 812 |
| 6,1 | 818 |
| Valor medio | 814 |

A partir del valor de la densidad se determinó la concentración de equilibrio en g de tensoactivo / L de disolución a partir de la siguiente ecuación:

$$C_e \text{ (g tensoactivo / L disolución)} = \frac{(C_e)(\%)}{100} \cdot 814 \quad (6)$$

7. En el eje de abcisas, se representa la concentración adsorbida ($C_i - C_e$) en g tensoactivo / kg de pigmento. Puesto que el resultado que se obtiene es la cantidad presente en el medio en porcentaje en peso en (g tensoactivo / 100 g de disolución), se determinó la concentración adsorbida en función de la cantidad de pigmento según la siguiente ecuación:

$$C_i - C_e \text{ (g tensoactivo / kg pigmento)} = \frac{(C_i - C_e)(\%)}{100} \cdot \frac{40 \text{ g disolución}}{0,06 \text{ kg pigmento}} \quad (7)$$

5 Resultados

5.1 Determinación de las isotermas de adsorción

5.1.1 Isotherma de adsorción del pigmento amarillo

Tal y como se ha comentado, para la determinación de la isoterma de adsorción se prepararon tintas por agitación con un 60% de pigmento y un 40% de vehículo y distintas concentraciones de tensoactivo.

En la tabla 18 se muestran los resultados obtenidos en la realización de los distintos experimentos para la determinación de la isoterma de adsorción.

Tabla 18 Resultados de los experimentos de adsorción obtenidos con el pigmento amarillo

| % tensoactivo añadido (con respecto al sólido) | $S_{inicial}$ (%) (en el medio) | C_i (%) (en el medio) | S_{final} (%) (en el medio) | C_e (%) (en el medio) | $C_i - C_e$ (g/kg) | C_e (g/L) |
|---|---|---|---|---|--------------------------------------|-------------------------------|
| 0,9 | 0,12 | 1,39 | 0,1 | 1,16 | 1,54 | 109,30 |
| 1,1 | 0,14 | 1,62 | 0,12 | 1,39 | 1,54 | 131,15 |
| 1,5 | 0,2 | 2,32 | 0,175 | 2,03 | 1,93 | 191,27 |
| 2,0 | 0,26 | 3,01 | 0,22 | 2,55 | 3,09 | 240,45 |
| 2,7 | 0,35 | 4,06 | 0,272 | 3,15 | 6,03 | 297,28 |
| 2,8 | 0,36 | 4,17 | 0,28 | 3,24 | 6,18 | 306,03 |
| 3,4 | 0,44 | 5,08 | 0,31 | 3,59 | 9,89 | 338,82 |
| 4,5 | 0,58 | 6,72 | 0,357 | 4,14 | 17,23 | 390,19 |
| 5,0 | 0,65 | 7,53 | 0,4 | 4,63 | 19,31 | 437,18 |
| 6,9 | 0,89 | 10,31 | 0,44 | 5,10 | 34,76 | 480,90 |
| 6,9 | 0,89 | 10,31 | 0,48 | 5,52 | 31,98 | 520,25 |
| 8,8 | 1,14 | 13,21 | 0,6 | 6,95 | 41,71 | 655,77 |
| 10,4 | 1,35 | 15,64 | 0,77 | 8,92 | 44,80 | 841,58 |
| 12,0 | 1,55 | 17,96 | 0,97 | 11,24 | 44,80 | 1060,17 |

En las especificaciones de muchos de los aditivos que se venden comercialmente para la fabricación de tintas, normalmente se indica la concentración o intervalo de concentraciones en las que dichos aditivos deben

añadirse a la tinta, y dichas concentraciones se expresan muchas veces en porcentaje en peso con respecto al sólido. Es por eso, que las concentraciones añadidas a la tinta se han expresado en porcentaje con respecto al sólido, aunque se ha medido la concentración en la fracción líquida.

En la figura 17 se representa la isoterma de adsorción obtenida para el pigmento amarillo utilizando como vehículo un aceite mineral y como tensoactivo un alquilbencenosulfonato amina, perteneciente al grupo de tensoactivos aniónicos.

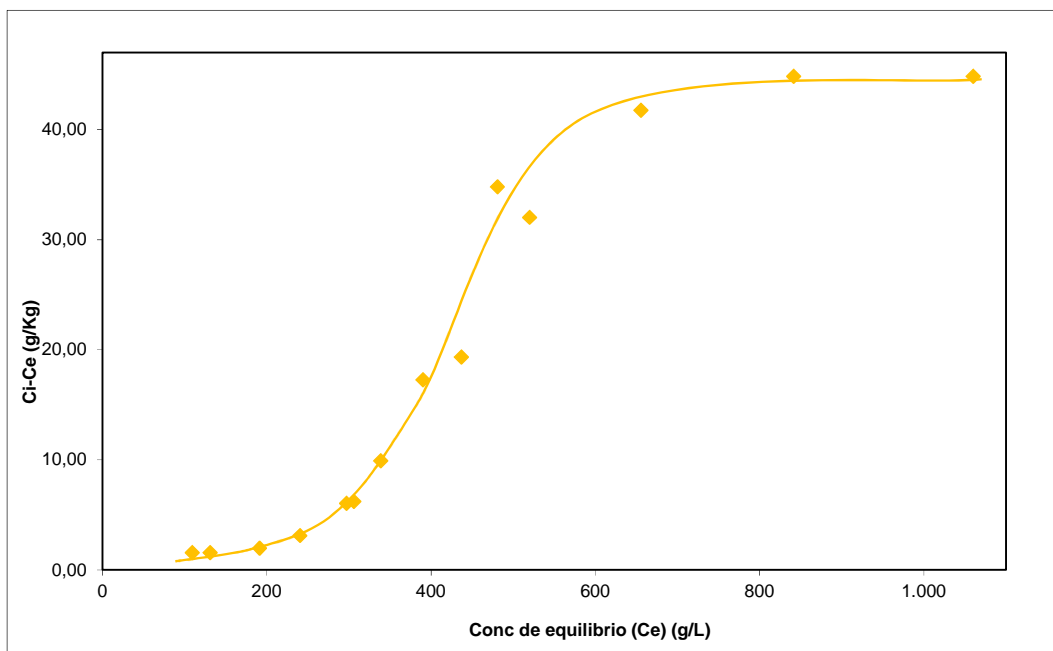


Figura 17 Isotherma de adsorción del tensoactivo ZEPRHYM 3300B sobre la superficie del pigmento amarillo

A partir de la isoterma de adsorción obtenida y según los datos de la tabla 18, se observa que a partir de un 9 % de tensoactivo (con respecto al sólido), el aumento de la cantidad de tensoactivo añadido no produce un aumento en la adsorción.

5.1.2 Isoterma de adsorción del pigmento azul

En la tabla 19 se muestran los resultados obtenidos en la realización de los distintos experimentos para la determinación de la isoterma de adsorción del pigmento azul.

Tabla 19 Resultados de los experimentos de adsorción obtenidos con el pigmento azul

| % tensoactivo añadido (con respecto al sólido) | $S_{inicial}$ (%) (en el medio) | C_i (%) (en el medio) | S_{final} (%) (en el medio) | C_e (%) (en el medio) | $C_i - C_e$ (g/kg) | C_e (g/L) |
|---|---|---|---|---|--------------------------------------|-------------------------------|
| 0,9 | 0,12 | 1,39 | 0,098 | 1,14 | 1,70 | 107,11 |
| 1,2 | 0,15 | 1,74 | 0,121 | 1,10 | 2,24 | 132,25 |
| 1,4 | 0,18 | 2,09 | 0,135 | 1,56 | 3,48 | 147,55 |
| 1,7 | 0,22 | 2,55 | 0,165 | 1,91 | 4,25 | 180,34 |
| 2,1 | 0,27 | 3,13 | 0,195 | 2,26 | 5,79 | 213,13 |
| 2,2 | 0,29 | 3,36 | 0,205 | 2,38 | 6,57 | 224,06 |
| 2,5 | 0,33 | 3,82 | 0,249 | 2,89 | 6,26 | 272,15 |
| 3,0 | 0,39 | 4,52 | 0,304 | 3,52 | 6,64 | 332,26 |
| 3,5 | 0,45 | 5,21 | 0,365 | 4,23 | 6,57 | 398,93 |
| 4,8 | 0,615 | 7,13 | 0,532 | 6,16 | 6,41 | 581,45 |
| 6,9 | 0,89 | 10,31 | 0,807 | 9,35 | 6,41 | 882,02 |

En la figura 18 se representa la isoterma de adsorción obtenida para el pigmento azul utilizando como vehículo un aceite mineral y como tensoactivo un alquilbencenosulfonato amina, perteneciente al grupo de tensoactivos aniónicos.

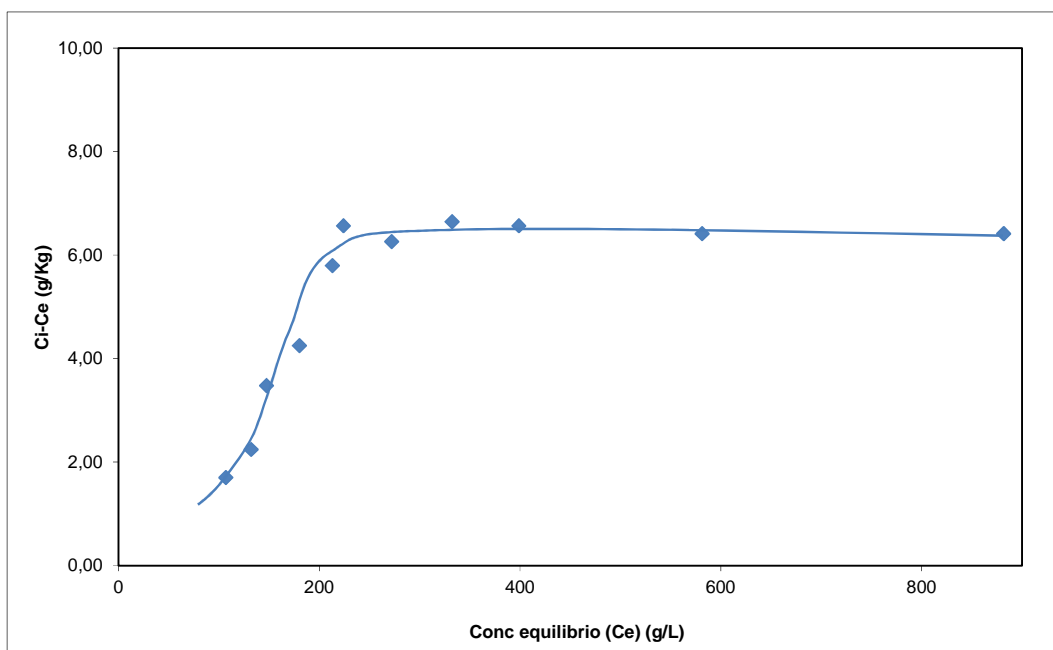


Figura 18 Isoterma de adsorción del tensoactivo ZEPHYM 3300B sobre la superficie del pigmento azul

De la obtención de esta isoterma cabe destacar que la concentración de tensoactivo a partir de la cual no se observa que se produzca más adsorción se encuentra entre 2 y 2,5 % (respecto al sólido), a partir de la cual, un aumento de tensoactivo no produce un aumento en la adsorción.

Si se comparan estos resultados con los obtenidos en el pigmento amarillo se observa que la cantidad máxima adsorbida en las partículas de pigmento azul es mucho menor que en el caso del pigmento amarillo en las condiciones en las que se han llevado a cabo los experimentos.

5.1.3 Isoterma de adsorción del pigmento magenta

En la tabla 20 se muestran los resultados obtenidos en la realización de los distintos experimentos para la determinación de la isoterma de adsorción del pigmento magenta.

Tabla 20 Resultados de los experimentos de adsorción obtenidos con el pigmento magenta

| % tensoactivo añadido (con respecto al sólido) | $S_{inicial}$ (%) (en el medio) | C_i (%) (en el medio) | S_{final} (%) (en el medio) | C_e (%) (en el medio) | $C_i - C_e$ (g/kg) | C_e (g/L) |
|---|---|---|---|---|--------------------------------------|-------------------------------|
| 0,9 | 0,11 | 1,27 | 0,103 | 1,19 | 0,54 | 112,57 |
| 1,5 | 0,20 | 2,32 | 0,185 | 2,14 | 1,16 | 202,20 |
| 2,2 | 0,28 | 3,24 | 0,258 | 2,99 | 1,70 | 281,98 |
| 2,6 | 0,33 | 3,82 | 0,297 | 3,44 | 2,55 | 324,61 |
| 4,7 | 0,604 | 7,00 | 0,434 | 5,03 | 13,13 | 474,34 |
| 7,1 | 0,92 | 10,66 | 0,523 | 6,06 | 30,67 | 571,62 |
| 8,1 | 1,05 | 12,17 | 0,55 | 6,37 | 38,62 | 601,13 |
| 8,9 | 1,15 | 13,33 | 0,55 | 6,37 | 46,35 | 601,13 |
| 10,4 | 1,35 | 15,64 | 0,65 | 7,53 | 54,07 | 710,42 |
| 11,2 | 1,45 | 16,80 | 0,751 | 8,70 | 54,00 | 820,81 |
| 12,8 | 1,65 | 19,12 | 0,94 | 10,89 | 54,85 | 1027,38 |

En la figura 19 se representa la isoterma de adsorción obtenida para el pigmento magenta utilizando como vehículo un aceite mineral y como tensoactivo un alquilbencenosulfonato amina, perteneciente al grupo de tensoactivos aniónicos.

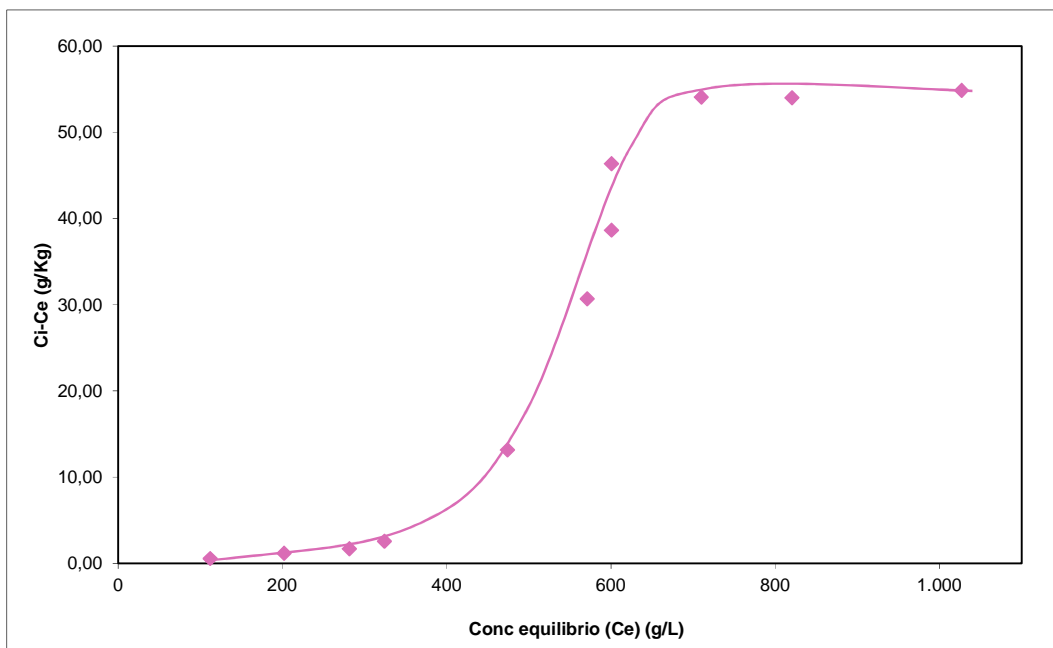


Figura 19 Isotherma de adsorción del tensoactivo ZEPHYM 3300B sobre la superficie del pigmento magenta

De la obtención de esta isoterma cabe destacar que la concentración de tensoactivo a partir de la cual no se observa que se produzca más adsorción se encuentra alrededor del 10 % (respecto al sólido), a partir de la cual, un aumento de tensoactivo no produce un aumento en la adsorción.

Comparando estos resultados con los obtenidos en los pigmentos amarillo y azul se observa que de los tres pigmentos, la adsorción es mayor en el pigmento magenta, seguida del amarillo y por último el azul.

5.1.4 Isoterma de adsorción del pigmento marrón

En la tabla 21 se muestran los resultados obtenidos en la realización de los distintos experimentos para la determinación de la isoterma de adsorción del pigmento marrón.

Tabla 21 Resultados de los experimentos de adsorción obtenidos con el pigmento marrón

| % tensoactivo añadido (con respecto al sólido) | $S_{inicial}$ (%) (en el medio) | C_i (%) (en el medio) | S_{final} (%) (en el medio) | C_e (%) (en el medio) | $C_i - C_e$ (g/kg) | C_e (g/L) |
|---|---|---|---|---|--------------------------------------|-------------------------------|
| 0,9 | 0,12 | 1,39 | 0,12 | 1,39 | - | - |
| 1,9 | 0,25 | 2,90 | 0,25 | 2,90 | - | - |
| 2,1 | 0,27 | 3,13 | 0,26 | 3,13 | - | - |
| 2,9 | 0,38 | 4,40 | 0,38 | 4,40 | - | - |
| 3,8 | 0,49 | 5,68 | 0,49 | 5,68 | - | - |
| 3,8 | 0,50 | 5,75 | 0,47 | 5,75 | - | - |
| 4,3 | 0,55 | 6,37 | 0,55 | 6,37 | - | - |
| 4,8 | 0,62 | 7,18 | 0,62 | 7,18 | - | - |
| 5,5 | 0,71 | 8,23 | 0,71 | 8,23 | - | - |
| 6,4 | 0,83 | 9,62 | 0,71 | 9,62 | - | - |
| 7,3 | 0,95 | 11,01 | 0,95 | 11,01 | - | - |

A la vista de los resultados obtenidos se observa que la concentración inicial y final de azufre en la fracción líquida es la misma, lo cual indica que también lo es la concentración de tensoactivo. Estos resultados conducirían a la conclusión de que no se produce adsorción en este sistema. Sin embargo, sí que se ha observado visualmente que la adición del tensoactivo utilizado en el sistema aceite mineral/pigmento marrón genera una dispersión de las partículas, mientras que en ausencia de este tensoactivo, no se consigue obtener una dispersión de las partículas de pigmento en el vehículo utilizado, sino que se genera una masa muy densa que no puede ser agitada. Este hecho, hace pensar que el tensoactivo sí que está ejerciendo su función.

En general, la adsorción de tensoactivos sobre un sólido en el seno de un medio orgánico es una adsorción física, débil, por lo que el proceso de separación, necesario en el metodología utilizada en este trabajo, podría ser suficiente para separar el tensoactivo del sólido y no permitiría que se observase la adsorción que hubiese tenido lugar.

Por otro lado, la composición mineralógica juega un papel muy importante en el proceso de adsorción, por lo que un mismo tensoactivo presentará un comportamiento distinto en función del tipo de pigmento. Además, los efectos que genera dicha adsorción sobre el medio no dependen sólo de la cantidad adsorbida sino de cómo se ha producido dicha adsorción. En un trabajo anterior Somansundaran ya advierte que la naturaleza de los tensoactivos, minerales y las condiciones de solución, así como la composición mineralógica del sólido, juega un papel determinante en las interacciones entre el sólido y los agentes externos añadidos (tensoactivos y vehículo) y en las propiedades interfaciales sólido-líquido tales como la carga superficial y la mojabilidad^[27]. Por tanto, la distinta mineralogía de los cuatro pigmentos estudiados puede influir en estas uniones físicas que se producen y podría ocurrir que en ciertos casos no existiese ningún tipo de unión física y que la dispersión del pigmento en el medio orgánico se hubiese producido simplemente porque la molécula de tensoactivo se hubiera situado en la interfase entre el sólido y el líquido. Esta hipótesis también podría justificar que no se haya observado adsorción en el caso del pigmento marrón, aunque sí que se observó una dispersión del sólido en el vehículo. Sin embargo, no se puede llegar a estudiar el fenómeno que realmente ha ocurrido en este pigmento ya que no se dispone de las técnicas necesarias para la realización de este tipo de estudio, donde se debería analizar realmente la superficie del pigmento en lugar de someter el sistema a un proceso de separación de la fracción líquida y sólida donde se puede modificar la ligera unión entre el tensoactivo y el sólido.

En la figura 20 se muestran las isotermas de adsorción obtenidas para tres de los cuatro pigmentos estudiados para poder comparar los resultados obtenidos.

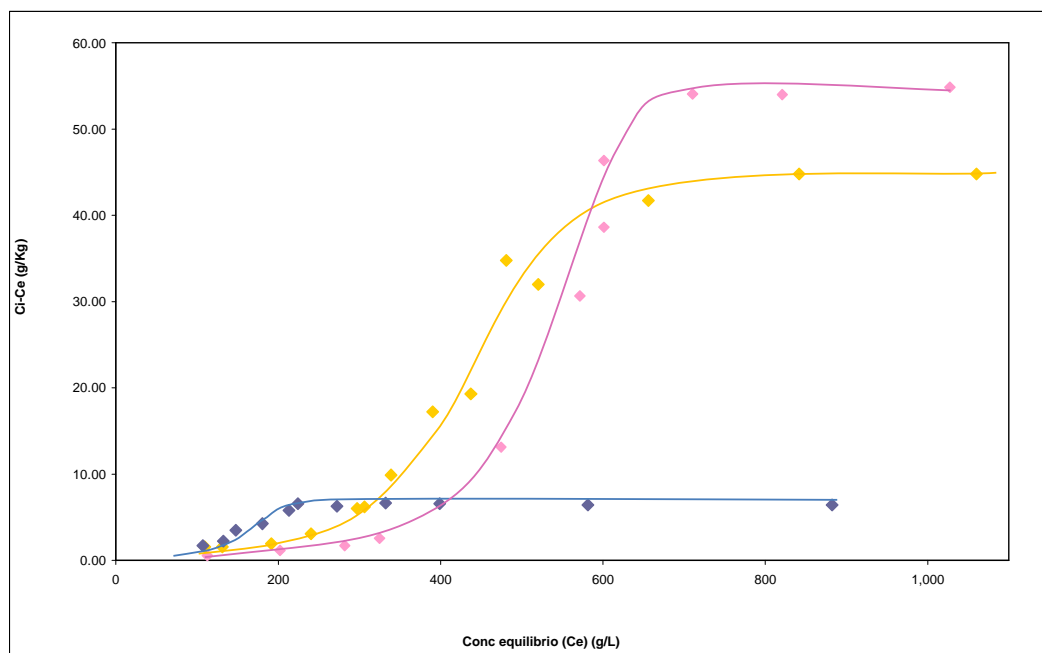


Figura 20 Isotermas de adsorción obtenidas para los pigmentos amarillo, azul y magenta utilizando un aceite mineral como vehículo y un alquilbencenosulfonato amina como tensoactivo

Comparando las tres isotermas obtenidas se observa que la adsorción sobre el pigmento azul es mucho menor que en los pigmentos amarillo y magenta. En el caso de los pigmentos amarillo y magenta la adsorción del tensoactivo en el medio estudiado es mucho mayor y se necesita mayor cantidad de tensoactivo para alcanzar la máxima adsorción.

En este estudio no se ha encontrado una relación entre la distribución de tamaños de partícula y/o la superficie específica y la adsorción, ya que otros factores como la composición química y/o mineralógica de cada uno de ellos influye de forma más importante. Para estudiar el efecto de estos parámetros sobre la adsorción sería necesario realizar experimentos con un mismo pigmento y diferentes distribuciones de tamaños de partícula.

En otros estudios realizados por Somasundaran, éste señala la importancia que tienen determinados parámetros sobre el comportamiento de los tensoactivos, tales como: pH, sales solubles, temperatura o conductividad^[22], por lo que, a parte de medir la conductividad de las diferentes tintas, se realizó un ensayo de

solubilidad de los cuatro pigmentos en agua con objeto de determinar su influencia en el comportamiento de la adsorción del tensoactivo sobre la superficie de los mismos.

5.2 Determinación de la conductividad de la tinta

Se determinó la conductividad de una tinta preparada con cada pigmento con el fin de encontrar alguna relación entre las diferentes isothermas encontradas para cada pigmento. En la tabla 22 se muestra la conductividad de una tinta preparada con cada uno de los cuatro pigmentos y añadiendo en todas ellas un 5 % (respecto al sólido) de tensoactivo.

Tabla 22 Resultados de la conductividad de la tinta

| <i>Pigmento</i> | <i>Conductividad ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)</i> |
|-----------------|--|
| Amarillo | 11 |
| Azul | 7 |
| Magenta | 9 |
| Marrón | 33 |

Comparando los resultados obtenidos se observa que la conductividad de todas ellas es muy baja, aunque cabe destacar que la conductividad de la tinta marrón es mayor que la del resto de tintas.

5.3 Determinación de solubilidad en agua de los pigmentos

Para llevar a cabo el ensayo de solubilidad, se pesaron 100 gramos de pigmento en un recipiente y se añadieron 1600 ml de agua, manteniendo el pigmento en agitación junto con el agua durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se añadieron 400 ml agua y se separó la fracción líquida mediante filtración a vacío utilizando un filtro de 0,45 μm . En la tabla 23 se muestran los resultados de la solubilidad en agua para cada uno de los pigmentos estudiados en el presente trabajo. Además, se ha determinado la conductividad del lixiviado para poder compararla con la conductividad de la tinta.

Tabla 23 Elementos y concentraciones solubilizados para cada uno de los pigmentos

| Pigmento | Conductividad ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) | Si | Al | Fe | Ca | Na | K | Ba | Zn | Cr | F | Cl |
|----------|--|-----|----|----|-----|-----|-----|------|----|----|----|-----|
| Amarillo | 874 | <2 | - | - | - | - | 441 | 6407 | - | - | 40 | 160 |
| Azul | 329 | <2 | 86 | - | - | 748 | - | - | - | 10 | - | - |
| Magenta | 129 | 561 | - | - | 447 | - | - | - | <2 | 57 | - | - |
| Marrón | 66 | - | - | 18 | - | - | - | - | 19 | 52 | - | - |

A la vista de los resultados obtenidos se observa que el pigmento que presenta una mayor solubilidad en agua es el pigmento amarillo, cuyos elementos solubilizados son Ba, K, F y Cl, posiblemente procedentes de los mineralizadores utilizados en la fabricación del pigmento. Puesto que es el pigmento que más solubiliza, es el pigmento cuyo lixiviado presenta una mayor conductividad. El pigmento que menos solubiliza es el pigmento marrón, siendo el lixiviado obtenido a partir de éste el que tiene menor conductividad. Sin embargo, si se comparan los valores de conductividad de los lixiviados con los valores de conductividad de las tintas se observa que no siguen la misma tendencia, siendo la tinta marrón la que presenta mayor conductividad. Este hecho podría ser debido a que el comportamiento con respecto a la solubilidad es distinto en medio orgánico y en medio acuoso, por lo que no se podría encontrar una relación entre la solubilidad en medio acuoso y los resultados obtenidos en la determinación de las isotermas de adsorción en el medio orgánico utilizado.

6 Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos en el presente trabajo se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. Mediante el método desarrollado, que consiste en determinar la cantidad no adsorbida de tensoactivo, ha sido posible obtener la adsorción de tensoactivos sobre pigmentos cerámicos en medios orgánicos, fenómeno difícil de estudiar en la superficie de los pigmentos cerámicos.
2. De acuerdo a los resultados obtenidos, la forma de la isoterma de adsorción del tensoactivo estudiado sobre los pigmentos cerámicos es del tipo Somasundaran-Feurstenau, al igual que se obtiene en otros sistemas donde se han utilizado tensoactivos iónicos y sólidos inorgánicos.
3. La cantidad de tensoactivo adsorbida es diferente en cada uno de los pigmentos analizados, debido a que las propiedades químicas y mineralógicas de los pigmentos influyen tanto en la cantidad adsorbida como en el mecanismo de adsorción; resultados parecidos a los obtenidos en trabajos previos en sistemas similares.
4. En las condiciones en las que se han llevado a cabo los experimentos, no se ha observado adsorción sobre el pigmento marrón, aunque sí que se observó que el tensoactivo producía la dispersión del pigmento en el medio orgánico. Por lo que, de acuerdo a la bibliografía consultada, podría ser debido a que el tipo de enlace de adsorción sobre este pigmento fuera muy débil y el procedimiento de separación del líquido y del sólido estuviese eliminando de la superficie del sólido (pigmento) el tensoactivo débilmente anclado.
5. En resumen, cada pigmento tiene un comportamiento diferente respecto a la adsorción del tensoactivo, por lo que para realizar la optimización de la cantidad de tensoactivo para la preparación de una tinta se debería

hacer un estudio específico para cada material en las condiciones reales de utilización.

7 Bibliografía

- [1] SANZ, V.; REIG, Y.; FELIU, C.; BAUTISTA, Y.; RIBES, C.; EDWARDS, M. Technical evolution of ceramic tile printing. *J. Imaging Sci. Technol.*, 56(5), 050402-1-050402-7, 2012.
- [2] Cerámica: métodos de decoración. [en línea]. [Consulta: 24-03-014] <<http://www.clickdecor.es/blog/ceramica-metodos-de-decoracion/>>
- [3] MONRÓS, G.; BADENES, J.A.; GARCÍA, A.; TENA, M.A. *El color de la cerámica: Nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica*. Castellón de la plana: Publicacions de la Universitat Jaume I, 2003.
- [4] MAGDASSI, S. *The Chemistry of Inkjet Inks*. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2009.
- [5] Jornadas sobre decoración de baldosas cerámicas. Castellón: ATC; ITC, 2003.
- [6] SANZ SOLANA, V. *Tecnología de impresión por chorro de tinta para la decoración de baldosas cerámicas*. En: Actas del XIII Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico. Castellón. Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación. 2014
- [7] GÜNGÖR, G.L.; KARA, A.; GARDINI, D.; BLOSI, M.; DONDI, M.; ZANELLI, C. *Sistemas pigmentados acuosos para la decoración digital*. En: Actas del XIII Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico. Castellón. Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación. 2014.
- [8] MENDEL, J.; BUGNER, D.; BERMEL, A.D. Particle generation and ink particle size effects in pigmented inkjet inks – Part II. *J. Nanopart Res.*, 1, 421-424, 1999.
- [9] YÜNGEVIS, H.; OZEL, E. Effect of the milling process on the properties of CoFe₂O₄ pigment. *Ceram. Int.*, 39, 5503-5511, 2013.
- [10] REQUENA, S. *Inkjet Cerámico y su influencia en el papel de molturación en el procesado de materiales cerámicos. Restos de presente y futuro*. LIII

Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Alcora. Escuela Superior de Cerámica de Alcora. 2013

[11] ZANELLI, C.; GÜNGÖR, G.L.; KARA, A.; BLOSI, M.; DONDI, M.; GARDINI, D. *Un recorrido por la micronización de pigmentos cerámicos*. En: Actas del XIII Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico. Castellón. Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación. 2014

[12] CAVALCANTE, P.M.T; DONDI, M.; GUARINI, G.; RAIMONDO, M.; BALDI, G. Colour performance nano-pigments. *Dyes Pigm.*, 80, 226-232, 2009.

[13] ROESSNER, M.; ESCÁMEZ, R. *Estabilización de pigmentos en tintas de impresión digital inkjet mediante aditivos humectantes y dispersantes basados en nuevas tecnologías de polimerización*. En: Actas del XIII Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico. Castellón. Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación. 2014

[14] USO, J.; GIMENO, J; PORCAR, R.; MANRIQUE, J. Tintas en base acuosa para la aplicación ink-jet. *Bol. Soc. Esp. Cer. Vid.*, 53(3), 15-18, 2014.

[15] "Tecnología de molienda fina para tintas inkjet con molinos I-Tech" Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación, Castellón, 18 de Octubre, 2013.

[16] CANTARERO, A.M. *Determinación de tensioactivos aniónicos en matrices ambientales. Comportamiento del jabón en una parcela agrícola*. Granada: Universidad de Granada, 2010. Tesis doctoral.

[17] SPINELLI, H.J. Polymeric dispersants in ink jet technology. *Adv. Mat.*, 10(15), 1215-1218, 1998.

[18] 2º Curso de impresión de tintas cerámicas Inkjet, gestión y transcripción de color, impresoras. ATC, Castellón, Febrero-Marzo, 2010 [Curso]

[19] SALAGER, J.L. *Surfactantes: Tipos y Usos*. Universidad de los Andes, 2002. [Consulta: 3-Julio-2014]

<http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S300A.pdf>

[20] CYGAN, R.T.; TAZAKI, K. Interactions of kaolin minerals in the environment. *Elements*, 10, 195-200, 2014.

- [21] SOMASUNDARAN, P.; KRISHNAKUMAR, S. Adsorption of surfactants and polymers at the solid-liquid interface. *Colloids Surf., A*, 123-124, 491-51, 1997.
- [22] ZHANG, R.; SOMASUNDARAN, P. Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 123-126, 213-229, 2006
- [23] ZAERA, F. Probing Liquid/Solid interfaces at the molecular level. *Chem. Rev.*, 112, 2920-2986, 2012.
- [24] MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42, 83-94, 2004.
- [25] HUANG, L.; SHROTRI, S.; SOMASUNDARAN, P. Desorption behaviour of surfactants mixtures at the alumina-water interface. *J. Colloid Interface Sci.*, 192, 179-183, 1997.
- [26] MUHEREI, M.A.; JUNIN, R. Equilibrium adsorption isotherms of anionic, non-ionic surfactants and their mixtures to shale and sandstone. *Mod. Appl. Sci.*, 3(2), 158-167, 2009.
- [27] SOMASUNDARAN, P.; ZHANG, L. Adsorption of surfactants on minerals for wettability control in improved oil recovery processes. *J. Pet. Sci. Eng.*, 52, 198-212, 2006.
- [28] BRUNAUER, S.; EMMET, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309-319, 1938.
- [29] CHAPIN, F.J. Calculator program for normal and log-normal distributions. *Chem. Eng.*, 15, 75-78, 1980.
- [30] FALIVENE, P.J. Graph paper for sieve analyses. *Chem. Eng.*, 23, 87-89, 1981.
- [31] DCMA classification and chemical description of the complex inorganic colour pigments. 3rd ed. Alexandria: DCMA, 1991.
- [32] GAZULLA, M.F.; VICENTE, S.; ORDUÑA, M. Direct chemical characterisation of clay suspensions by WD-XRF. *X-ray Spectrom.*, 40(4), 265-272, 2011.