



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

**SEPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE COMPONENTES PRINCIPALES
DE PINTURAS BASE AGUA DEL TIPO VINIL-ACRÍLICA**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

LICENCIADO EN QUÍMICA

PRESENTA:

JUAN CARLOS ESCAMILLA MEJÍA

ASESORES DE TESIS:

DR. JOSÉ ANTONIO RODRÍGUEZ ÁVILA

DRA. VERÓNICA SALAZAR PEREDA

MINERAL DE LA REFORMA, HGO.

NOVIEMBRE DE 2009



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
LICENCIATURA EN QUÍMICA

M. en C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO,
DIRECTOR DE CONTROL ESCOLAR
DE LA U.A.E.H.,
Presente:

Por este conducto le comunico que el Jurado asignado al pasante de Licenciatura en Química **Juan Carlos Escamilla Mejía**, quien presenta el trabajo de titulación "**Separación y caracterización de componentes principales de pinturas base agua del tipo vinil-acrílica**" después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del Jurado:

PRESIDENTE:	Dr. José Roberto Villagómez Ibarra	
PRIMER VOCAL:	Dr. José Antonio Rodríguez Ávila	
SEGUNDO VOCAL:	Dra. Noemí Andrade López	
TERCER VOCAL:	Dra. Verónica Salazar Pereda	
SECRETARIO:	Dr. Carlos Andrés Galán Vidal	
PRIMER SUPLENTE:	Dr. Alfredo Guevara Lara	
SEGUNDO SUPLENTE:	Dr. Giaan Arturo Álvarez Romero	

Sin otro particular, reitero a usted mi seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE
"Amor, Orden y Progreso"
Mineral de la Reforma, Hidalgo a 28 de octubre de 2009.

Dra. Claudia Coronel Olivares.
Coordinadora Adjunta de la Lic. en Química

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE HIDALGO



Ciudad Universitaria Carretera Pachuca – Tulancingo Km. 4.5 C.P. 42076
Col. Carboneras. Mineral de la Reforma, Hidalgo.
Tel. 017717172000 Ext. 2218 Fax ext. 6502
ccoronel@uaeh.reduaeh.mx

CENTRO DE INVESTIGACIONES
QUÍMICAS



Este trabajo de investigación se realizó en los laboratorios de Química Analítica y Electroquímica del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

La investigación se realizó gracias al financiamiento del proyecto PAI-2006-41A *“Formulación de pinturas vinílicas y acrílicas de bajo costo”*

Parte de este trabajo ha sido presentado en:

- I Foro estudiantil “Jóvenes en el desarrollo de la ciencia UAEH-2009”, con el trabajo: *“Determinación de la composición monomérica en polímeros extraídos de pinturas base agua mediante espectroscopia de RMN de 1H ”*
- 44° Congreso Mexicano de Química (2009), con el trabajo: *“Determinación del coeficiente de permeabilidad de gases en películas de pintura base agua mediante FIA”*

AGRADECIMIENTOS

A mi madre Ma. del Carmen Mejía por haberme dado la vida, por el amor, el apoyo moral y económico que me ha brindado incondicionalmente durante todos estos años.

A mi padre Carlos Escamilla Pérez por haberme dado la vida, por el amor y sustento económico que me ha brindado. De ti he aprendido lo valioso que es el compromiso y el valor para hacer las cosas correctamente.

A mis hermana Ma. Guadalupe Escamilla Mejía por brindarme su cariño y por apoyarme en momentos difíciles.

A mi hermano César Escamilla y a su esposa Leonor G. Reyes por brindarme su cariño y amistad.

A mi primer sobrino Javier de Jesús Escamilla R., quien al verlo sonreír me proporcionaba los ánimos para seguir adelante ante situaciones desfavorables.

A mis abuelos Elisa y Facundo por su amor y de quienes he aprendido a ver los cambios sociales drásticos que se han dado actualmente sin perder la identidad de lo que es ser un buen ciudadano.

A mi abuela Juana Pérez Carrasco (q. e. p. d.) por su amor y cariño, de ti aprendí ser fuerte y a no darme por vencido en las pruebas que surgen en la vida.

A mi abuelo Carlos Escamilla por haberme brindado su cariño incondicionalmente.

A el Dr. José Antonio Rodríguez Ávila por su amistad, paciencia, enseñanza y apoyo para realizar el trabajo de tesis, no olvidaré los experimentos que no salían, pero a como nos divertíamos con tus ocurrencias. Me llevo un amigo al que respeto y por cual siento admiración.

A los profesores: Dr. José Roberto Villagómez, Dra. Noemí Andrade, Dra. Verónica Salazar, Dr. Carlos Andrés Galán, Dr. Alfredo Guevara, Dr. Giaan Arturo Álvarez, por haber contribuido en la mejora de éste trabajo de investigación

A compañeros de carrera: Etzael, Salvador, Monce, J.I.L.A, Gustavo, Beto, Kari, Erick, Uri, Carmina, Vero, Campanita, Irais, Denny, Elisa, Nubia, Olivia, Vero, Francisco (compadre), Javier, Tania, Janet, ahora amigos, con quienes compartí buenos momentos y desafíos en la licenciatura de quien me siento orgulloso.

A los mejores organizadores de fiestas del laboratorio de analítica: Yu, Karinita, Chivis, Tere, Irma, Israel Enciso, Israel, Prisciliano, Arlene, Johanan, J. Manuel, Dra. Alicia y Paco. Gracias por su amistad.

A Carlos Espinosa por tu amistad, buenos consejos y apoyo a casi ya tres años de conocernos, de la misma manera agradezco su compañerismo a todos los chicos que integraron la sociedad de alumnos durante este tiempo.

A los que guiaron mi desarrollo profesional: Dr. Francisco Javier Zuno, Dra. Gloria Sánchez, Ing. María Irma García, Dra. María Elena Páez, Dr. César Abelardo González, Dr. José Guadalupe Alvarado, Dr. Alberto Gordillo, Dr. Jesús Martín Torres Valencia, M. en C. Araceli Sierra, Dr. Luis Mendoza Huizar, Ing. Abelardo López, Dra. Ángela Tlahuextl, Dra. Rosa Icela Beltrán, Dr. Oscar Rodolfo Suárez, Dra. Myriam Meléndez, Dr. Antonio Rafael Tapia, Dra. Maricruz Sánchez, Dra. Gabriela Alejandra Vázquez, Dra. Elena Otazo, Dra. Claudia Coronel, Dr. Francisco Prieto, Ing. Lidia Ramírez.

A familiares, amigos y compañeros que son o han sido parte de mi vida, les agradezco su cariño y el apoyo moral que me han brindado.

ÍNDICE

	Pág.
Abreviaturas, siglas y símbolos	<i>i</i>
Índice de Figuras	<i>ii</i>
Índice de Tablas	<i>iii</i>
1.- ANTECEDENTES	
1.1. Historia de los recubrimientos	2
1.2. Composición de recubrimientos	4
1.2.1 Disolventes	5
1.2.2 Formador de película	6
1.2.2.1 Resinas naturales	6
1.2.2.2 Aceites vegetales y derivados	7
1.2.2.3 Polímeros sintéticos	10
1.2.3 Pigmentos	13
1.2.3.1 Pigmento negro	13
1.2.3.2 Pigmento azul	14
1.2.4 Cargas	15
1.2.5 Aditivos	16
1.3 Métodos analíticos aplicados a la caracterización de componentes principales de pinturas	17
1.3.1 Disolvente	17
1.3.2 Formador de película	18
1.3.3 Pigmento y cargas	19
1.3.4 Permeabilidad de gases en sistemas poliméricos	20
2. OBJETIVOS	
2.1 Objetivo General	22
2.2 Objetivos específicos	22
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	
3.1 Extracción y caracterización de componentes principales	24
3.1.1 Fracción no volátil	24

3.1.2 Fracción polimérica	25
3.1.3 Pigmentos y cargas	26
3.1.4 Determinación del coeficiente de permeabilidad	27
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	
4.1 Análisis global	31
4.2 Análisis de fracción polimérica	32
4.2.1 Espectroscopia FT-IR	32
4.2.2 Espectroscopia ¹ H RMN	34
4.3 Análisis de pigmentos y cargas	37
4.3.1 Espectroscopia FT-IR	37
4.3.2 Voltamperometría cíclica en electrodo de pasta de carbono	38
4.3.3 Espectroscopia de absorción atómica en llama	41
4.4 Determinación del coeficiente de permeabilidad	42
5. CONCLUSIONES	46
6. BIBLIOGRAFÍA	48

ABREVIATURAS, SIGLAS Y SÍMBOLOS

VOC	Compuestos orgánicos volátiles (volatile organic compounds)
VA	Acetato de vinilo (vinyl acetate)
BA	Acetato de butilo (butyl acrylate)
GC	Cromatografía de gases (chromatography)
Py	Pirólisis (pyrolysis)
MS	Espectrometría de masas (mass spectroscopy)
FT-IR	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier
RMN	Resonancia magnética nuclear
DRX	Difracción de rayos-X
AAS	Espectroscopia de absorción atómica (atomic absorption spectroscopy)
%NV	% de no volátiles
THF	Tetrahidrofurano
mils	Milipulgadas
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
DER	Desviación estándar relativa
MMA	Metacrilato de metilo (methyl methacrylate)
V	Volt
A	Ampere

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.	
Figura 1	Producción de pinturas en México durante el año 2003	4
Figura 2	Componentes principales de pinturas	5
Figura 3	Estructura del ácido abiético	7
Figura 4	Reacción global de síntesis de alquidales	8
Figura 5	Estructura química de la ftalocianina de cobre II	14
Figura 6	Estructuras de los biocidas	17
Figura 7	Esquema del montaje FIA	28
Figura 8	Esquema de separación y análisis de componentes de pinturas base agua	29
Figura 9	Espectros FT-IR de la fracción polimérica de las muestras de pintura	33
Figura 10	Espectro FT-IR del acetato de polivinilo	34
Figura 11	Espectros de ^1H -RMN del polímero extraído de las muestras de pinturas base agua	35
Figura 12	Espectros FTIR de la fracción pigmentos-cargas para las muestras de pintura	38
Figura 13	Voltamperograma obtenido del análisis de: A) TiO_2 , B) Fe_3O_4 y C) Ftalocianina de cobre.	40
Figura 14	Voltamperograma obtenido de la fracción pigmentos cargas de las muestras: A) pintura blanca, B) pintura gris y C) pintura azul.	41
Figura 15	Fiagrama obtenido para la determinación de CO_2 sin película de pintura	43

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1 Temperatura de transición vítrea (°C) de homopolímeros	11
Tabla 2 Contenido de componentes volátiles, polímero, pigmentos y cargas	31
Tabla 3 Composición monomérica (% p/p) y Tg calculada (°C) del polímero contenido en las muestras de pinturas	36
Tabla 4 Contenido de TiO ₂ y SiO ₂ (%p/p, media y DER, n=3) en las muestras de pintura base agua comerciales	42
Tabla 5 Parámetros analíticos de las líneas de calibrado altura (u.a.) vs concentración	43
Tabla 6 Coeficientes de permeabilidad (cm ³ /m ² , media y DER, n=3) en películas de pinturas base agua	44

RESUMEN

A través de los siglos la fabricación de recubrimientos como son las pinturas ha evolucionado a la diversa y moderna industria de pinturas que utiliza cientos de compuestos químicos. Los recubrimientos más utilizados actualmente son las pinturas base aceite (alquidáticas) y las base agua (vinil-acríticas).

Los numerosos componentes utilizados en las distintas clases de pintura ha generado el desarrollo de estrategias de caracterización cualitativa y cuantitativa de los distintos componentes empleados en su formulación, así como de algunas propiedades como la temperatura de transición vítrea y el coeficiente de permeabilidad. Sin embargo, se ha descrito únicamente el análisis independiente de las fracciones: disolventes, cargas, pigmentos y polímero.

El presente trabajo propone un esquema secuencial de separación y caracterización de los componentes principales contenidos en la fracción de no-volátiles en pinturas del tipo vinil-acríticas de color blanco, gris y azul. Las fracciones se caracterizaron mediante técnicas reportadas como FTIR, $^1\text{H-RMN}$ y AAS. Adicionalmente se aplicaron por primera ocasión la voltamperometría cíclica y el análisis por inyección en flujo en el análisis de muestras de pintura.

Se identificaron como monómeros principales de la fracción polimérica al acetato de vinilo, acrilato de butilo y metacrilato de metilo. Los pigmentos encontrados fueron el TiO_2 y ftalocianina de cobre (II), mientras que como carga mayoritaria se encontró al SiO_2 . Se determinó que el coeficiente de permeabilidad para CO_2 es mayor que para SO_2 . Los resultados obtenidos sientan las bases para el desarrollo de nuevos recubrimientos, así como de la metodología de análisis de éste tipo de muestras.

ANTECEDENTES

1.- ANTECEDENTES

1.1 Historia de los recubrimientos

Desde la antigüedad el hombre ha empleado la pintura como medio de expresión artística y de protección. La primera referencia del uso de pintura se sitúa en la cueva de Altamira localizada en la comunidad de Cantabria, España. Las pinturas, de más de 30000 años de antigüedad, representaban imágenes de la vida diaria, mostrando imágenes de animales y actividades cotidianas. Los colores: negro, rojo y amarillo, eran fabricados a partir de la mezcla de agua y pigmentos naturales como óxidos de hierro, óxido de manganeso, carbonato de calcio y carbón [1].

Los egipcios (3000-600 A.C.) fueron unos de los primeros en mejorar la formulación de las pinturas. Aunque muchos de los pigmentos utilizados estaban disponibles en su entorno, desarrollaron la síntesis del azul egipcio ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) a partir de la fundición del carbonato de calcio, óxido de cobre y sílice. Una de sus principales aportaciones fue el diseño de recubrimientos con la finalidad de decorar y de proteger superficies, que se logró utilizando una formulación basada en la mezcla de cera de abeja y pigmentos [2].

Los griegos y los romanos (600 A.C.-400) entienden que la pintura no puede ser sólo utilizada para decorar objetos, sino también para preservar los mismos, y fue cuando se prepararon los barnices a base de aceites de origen vegetal de secado rápido. El barniz se fabricó mediante la combinación de resinas naturales (derivados del ácido abiético) con aceites de secado rápido, de linaza o nuez principalmente. La metodología se perfeccionó, utilizándose diferentes mezclas de componentes naturales hasta la Edad Media (400–1500).

En el Renacimiento (alrededor de 1400–1600) las pinturas de aceite, principalmente de linaza, fueron ampliamente utilizadas en las bellas artes. Las pinturas se

adelgazaban con disolventes derivados del petróleo, que hoy son de uso común para las obras de arte.

Durante la Revolución Industrial (1700–1900), la industria de la pintura empezó a tener un aumento significativo en la producción debido a la necesidad de proteger de la corrosión las estructuras fabricadas con hierro y acero. Las pinturas fueron elaboradas a partir de pigmentos a base de sales de plomo y zinc dispersos en aceite de linaza.

En 1918 aparece el óxido de titanio (TiO_2) en el mercado de las pinturas, que se utilizó dos años más tarde como alternativa al problema ambiental relacionado con el uso de sales de plomo como pigmento blanco, como el carbonato básico de plomo ($\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), el cual es tóxico. En la década de 1970 las sales ricas en plomo se habían sustituido casi por completo en todo el mundo por TiO_2 . Actualmente es el TiO_2 el pigmento blanco utilizado en una gran diversidad de recubrimientos, debido a que no es tóxico, su bajo índice de refracción que permite cubrir superficies de manera adecuada y su actividad fotocatalítica que permite inhibir el crecimiento de algunos microorganismos [3].

Los disolventes halogenados y aromáticos de bajo punto de ebullición, conocidos como compuestos orgánicos volátiles (VOC), que afectan a la salud y al medio ambiente han sido parcialmente sustituidos por agua. Los polímeros utilizados en pinturas base agua se sintetizan mediante polimerización en emulsión de monómeros como el estireno, compuestos vinílicos y acrílicos.

Algunas deficiencias como la rápida degradación biológica, la alta tensión superficial y la elevada permeabilidad del agua se han mejorado con el uso de diferentes aditivos.

El Instituto Nacional de Estadística y Geografía reportó que en el año 2003 en México la producción global de recubrimientos fue de 572 millones de litros, de las

cuales un 55 % corresponden a pinturas base agua, siendo las pinturas vinílicas las de mayor producción, seguidas de las vinil-acrílicas y las acrílicas. La producción global de pinturas se muestra en la Figura 1 [4].

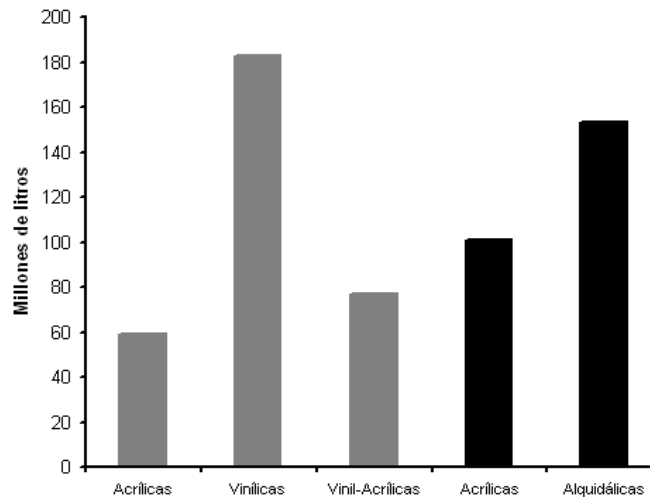


Figura 1. Producción de pinturas en México durante el año 2003. (■) base agua. (■) base disolvente.

1.2 Composición de recubrimientos

A través de los siglos la fabricación de pinturas ha evolucionado de un arte gremial que empleaba unas cuantas docenas de materiales, a la moderna industria de pinturas que utiliza literalmente cientos de compuestos químicos, materiales y equipos.

No muy lejana está la época que se hablaba solamente de pinturas de “cal”, de temple, pinturas de caseína y pinturas de “aceite”; en la actualidad cualquier fábrica de mediana importancia maneja por lo menos cinco veces más tipos de pinturas que los expresados, habiendo algunas que cuentan con veinte o más líneas deferentes. Actualmente se formula con extrema precisión con el objeto de obtener acabados adecuados para cualquier tipo de condiciones.

La diversidad de acabados requiere el uso de cantidades considerables de materia prima de características muy variables. Sin embargo, una pintura está compuesta por dos partes: la primera relacionada con el color (compuestos no volátiles) y la segunda con la protección (polímero disperso y aditivo). En la Figura 2 se muestra un esquema global que aplica para todo tipo de formulación de pinturas, en esta figura se muestra la subdivisión de cada uno de los componentes que conforman un recubrimiento [5]. A continuación se describe cada uno de los componentes de las pinturas base agua.

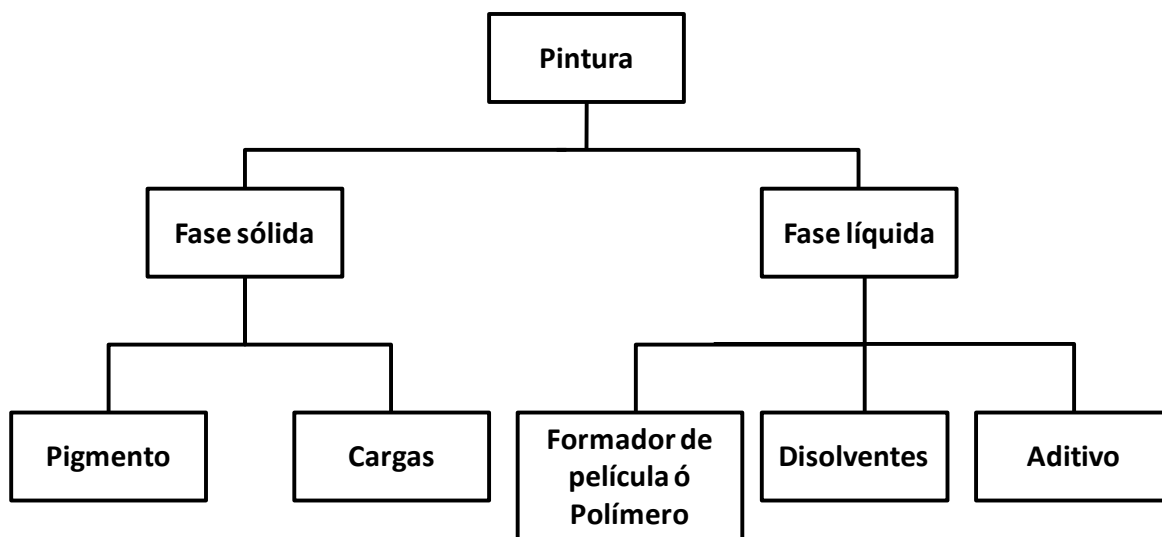


Figura 2. Componentes principales de pinturas

1.2.1 Disolventes

Los disolventes se pueden definir como fluidos volátiles o mezcla de los mismos capaces de disolver o dispersar otras sustancias. En el caso de las pinturas los disolventes tienen como función principal formar agregados moleculares de baja viscosidad con aceites y resinas [1].

Existen una gran variedad de disolventes en la industria de la pintura como son: terpenos, hidrocarburos aromáticos, alcoholes, ésteres, cetonas, éteres,

nitroparafinas, cloroparafinas, mezcla de de hidrocarburos alifáticos y el agua. El agua es el ingrediente principal de la fase continúa de una emulsión de pintura quedando así el polímero como la fase dispersa [5].

La elección de los disolventes se hace de acuerdo a las características únicas que se quieran en la pintura, dadas por los componentes utilizados por el formulador. Las formulaciones se hacen de acuerdo a las propiedades físicas y químicas del polímero que se intenta diluir considerando el tamaño del polímero y las cargas electrostáticas.

1.2.2. Formador de película

El formador de película, puede ser una resina, un aceite, o un polímero sintético, como su nombre lo indica su principal función es formar una película sólida y continua al secar. Los principales formadores de película en recubrimientos son:

1.2.2.1 Resinas naturales

El uso de las resinas secretadas por los árboles como formadoras de películas se remonta a la época de los egipcios e incas. Con el avance de la tecnología de pinturas, su uso se ha reducido debido a la introducción de resinas sintéticas.

Las resinas naturales adquieren un aspecto cristalino y duro con el tiempo. La composición química de las resinas no es un campo muy estudiado, sin embargo se conoce que contienen: oxiterpenos polimerizados, ácidos, alcoholes y ésteres resínicos. La mezcla de éstos compuestos químicos forma los distintos bálsamos, aceites esenciales que dan lugar a la resina.

La resina que se destaca por su uso extenso en la manufactura de pinturas es la colofonia, obtenida de la exudación de las coníferas. La resina obtenida es insoluble en agua, pero es soluble en disolventes orgánicos como: alcoholes, éteres, ésteres

alifáticos, e hidrocarburos alifáticos. La utilización de la resina de colofonia disuelta en hidrocarburos alifáticos funciona como el vehículo de pigmentos blancos como el TiO_2 y PbCO_3 .

La colofonia comercial se compone de hasta un 5% de aceite de madera, la mezcla contiene ácidos grasos lineales de longitud de cadena entre 18 y 20 átomos de carbono y ácidos resínicos como por ejemplo el ácido abiético (Fig.3). La capacidad de polimerizar de esta mezcla se debe a la reactividad de los grupos carboxílicos y a los dobles enlaces que forman polímeros que pueden copolimerizar con aditivos naturales y sintéticos [6].

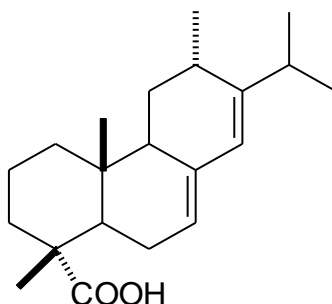


Figura 3. Estructura del ácido abiético.

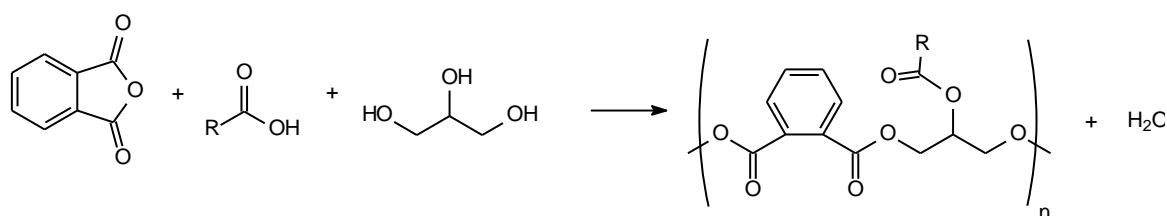
1.2.2.2 Aceites vegetales y derivados

Los aceites vegetales fueron los formadores de película más utilizados en la antigüedad, de manera general están compuestos de un poliéster formado de glicerol y uno o varios ácidos grasos saturados y/o insaturados. Algunos de los más utilizados en la industria de la pintura son: aceite de linaza, soya y girasol.

El interés que se tiene por los aceites como formadores de película se debe a su propiedad de cambiar del estado líquido al sólido cuando está en contacto con el oxígeno del aire. El O_2 atmosférico genera la oxidación de las insaturaciones contenidas en la estructura de los ácidos grasos que forman los triglicéridos dando lugar a la polimerización que da origen a la formación de una película de estructura tridimensional y rígida.

La síntesis de alquidales (poliéster) modificados es una de las estrategias más utilizadas en la industria de la pintura para la mejora de la resistencia y brillo de las películas formadas. Su principal uso es en recubrimientos base aceite, donde se utilizan compuestos orgánicos como disolventes y su síntesis se basa en la reacción de esterificación, en un medio orgánico, ocupando como materia prima un monómero bifuncional (anhídrido ftálico), un polialcohol (glicerina) y un ácido graso monoreactivo (ácido linolénico).

En la industria, la síntesis de alquidales se lleva a cabo utilizando aceites naturales (regularmente de linaza) en lugar de ácidos grasos libres. La síntesis de alquidales comienza con la formación del monoglicérido, resultado de la mezcla del aceite con el polialcohol. Posteriormente se añade anhídrido ftálico, dando lugar a la reacción de esterificación formándose así la resina alquidámica. El medio de reacción utilizado es nafta o compuestos derivados del benceno. En la Figura 4 se muestra la reacción global de síntesis alquidales [7].

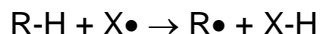


R= Palmítico (-C₁₅H₃₁), Oleico (-C₁₇H₃₃), Linoleico (-C₁₇H₃₁), Linolénico (-C₁₇H₂₉)

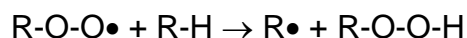
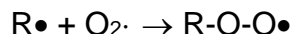
Figura 4. Reacción global de síntesis de alquidales

La reacción de formación de película es similar a la descrita para los aceites, es una reacción catalizada que utiliza radicales libres y el oxígeno atmosférico para polimerizar los ácidos grasos no conjugados contenidos en el alquidal [7]. Las etapas requeridas para la formación de la película son:

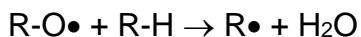
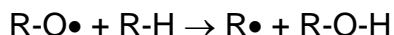
- Iniciación: Un radical libre ($X\bullet$) sustrae uno de los átomos de hidrógeno intermoleculares de la posición no conjugada de los dobles enlaces del ácido graso que forma parte del alquidal (R-H). La reacción genera un radical secundario y un radical inhibido.



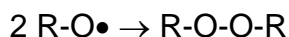
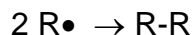
- Formación del hidroperóxido: el radical formado reacciona con el oxígeno formando un radical $R-O-O\bullet$, que sustrae otro hidrógeno de la posición no conjugada de otro ácido graso para formar el hidroperóxido.

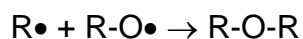


- Descomposición del hidroperóxido: La ruptura del hidroperóxido forma especies radicalarias. La descomposición de los hidroperóxidos es un proceso lento, que se cataliza mediante la adición de algunos catalizadores metálicos, lo que permite incrementar las especies radicales que pueden abstraer más hidrógenos aumentando la producción de hidroperóxidos.



- Entrecruzamiento: la formación de enlaces covalentes es variada, formando éteres (R-O-R), peróxidos (R-O-O-R) y enlaces carbono-carbono (R-R)





1.2.2.3 Polímeros sintéticos

Otro tipo de compuestos muy utilizados en la industria de los recubrimientos son los derivados acrílicos y vinílicos, que se sintetizan mediante polimerización por radicales libres. Cuando el polímero se sintetiza en medios orgánicos, se conoce como polimerización en solución. Los polímeros formados se utilizan en el desarrollo de esmaltes pigmentados de alto brillo.

La tendencia actual de disminuir el consumo de VOC ha permitido la modificación de la vía de síntesis, donde la polimerización se lleva a cabo mediante radicales libres, utiliza agua como disolvente y surfactantes como formadores de micelas que estabilizan tanto a los monómeros como al polímero formado. Una característica de los recubrimientos base agua es su acabado mate.

Los surfactantes son ingredientes esenciales en la polimerización por emulsión de gran diversidad de monómeros, con frecuencia derivados acrílicos y vinílicos. Su función es la de dispersar homogéneamente los monómeros en agua mediante la formación de micelas, además de estabilizar en toda la disolución las partículas de polímeros. Los surfactantes poseen un grupo polar (hidrofílico) que es afín al agua y un grupo hidrofóbico que es afín con los compuestos no polares (polímero). Los surfactantes más comunes en la polimerización en emulsión son los alquilfenoletoxilados [5].

Una de las variables más importantes al momento de realizar la síntesis de polímeros es la selección de la temperatura de transición vítrea (T_g) deseada para la película. La T_g puede definirse como el cambio de temperatura que genera un

cambio termodinámico que físicamente se refleja en la deformación de materiales vítreos, poliméricos y amorfos; es decir la transición de rígido a blando. Cuando se desea obtener un material rígido, se escoge un homopolímero (polímero sintetizado a partir de un monómero) que tenga un valor alto de Tg y se combina con otro homopolímero que tenga un valor similar [9].

Los valores de Tg para algunos homopolímeros comunes se muestran en la Tabla 1. La síntesis de co-polímeros, combinación de dos o más monómeros, en distintas proporciones da lugar a un sinnúmero de posibilidades con respecto a la dureza de los polímeros. La Tg de co-polímeros se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{m_1}{T_{g_1}} + \frac{m_2}{T_{g_2}} + \dots$$

donde: m_1 es la fracción de masa monomérica 1 en el copolímero

m_2 es la fracción de masa monomérica 2 en el copolímero

T_{g_1} es la Tg del homopolímero 1 en el copolímero

T_{g_2} es la Tg del homopolímero 2 en el copolímero

Tabla 1. Temperatura de transición vítrea (°C) de homopolímeros

Homopolímero	T _G
Estireno	+ 107
Metacrilato de metilo	+ 105
Acetato de vinilo	+ 42
Acrilato de n-butilo	- 43
Acrilato de 2-Etilhexilo	- 58

Los monómeros más utilizados en la industria de los recubrimientos, así como sus características se presentan a continuación:

- *Acetato de vinilo (CH₂=CH-O-CO-CH₃), abreviado como VA*

El VA se utiliza en la fabricación de homopolímeros conocidos como pegamento blanco para trabajos de madera. La película seca de dispersiones del VA se caracteriza por su dureza, elevada absorción de agua (hasta 100% en 24 h) y su baja resistencia a medios alcalinos debido a la saponificación del polímero formando alcohol polivinílico y iones acetato, ambos solubles en agua.

- *Monómeros acrílicos y metacrílicos*

Los ácidos acrílico ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$) y metacrílico ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$) se usan en pequeños porcentajes como monómeros auxiliares en casi todas las dispersiones. Tienen la función de estabilizar la dispersión. En las películas del polímero estos componentes aumentan la sensibilidad al agua.

Los ésteres de estos ácidos tienen una participación muy importante en la composición de dispersiones plásticas por presentar una gran variedad, así como tener propiedades apropiadas. El éster más utilizado en recubrimientos es el acrilato de *n*-butilo (BA) debido a que su homopolímero es flexible.

Los monómeros acrílicos otorgan en general a la película del polímero una resistencia a la saponificación, reducción a la sensibilidad al agua y una resistencia a la intemperie, pero su principal desventaja es el aumento de costos. La solución a este problema es el uso de co-polímeros, si la mezcla se trata de una combinación de acrilatos y/o metacrilatos forma polímeros llamados acrílicos, sin embargo cuando se combinan con estireno o acetato de vinilo forman resinas estiren-acrílicas y vinil-acrílicas respectivamente.

1.2.3 Pigmentos

Los pigmentos son compuestos incluidos en la formulación de pinturas y su función es la de proporcionar color, mejorar la fuerza de la película, mejorar la adherencia,

aumentar el tiempo de vida de la pintura y proteger de la corrosión. Los pigmentos utilizados en la formulación de pinturas pueden ser de origen natural y/o sintético, a su vez este puede tener un origen químico orgánico o inorgánico dependiendo de los elementos que lo componen. La elección del pigmento depende de las características deseadas en la pintura como lo son: la fuerza de teñido y el poder de recubrimiento que están relacionadas con propiedades físicas como el índice de refracción, el tamaño y forma de partícula, el peso específico, la reactividad química y la estabilidad térmica.

La mayoría de los productos terminados tienen como base la modificación de la pintura color blanco mediante la adición de pigmentos de color específico. Es así que el pigmento blanco es el más utilizado, actualmente el TiO_2 se usa recurrentemente debido a excelente opacidad, alto índice de refracción y baja toxicidad. Este compuesto puede ser utilizado tanto en pinturas base agua como alquidálicas ya que sus propiedades físicas y químicas no se ven alteradas con los diferentes disolventes que se utilizan. Las pinturas que contienen TiO_2 son muy recomendables para uso en pinturas de exteriores ya que tienen estabilidad física y química, durabilidad elevada y puede ser repintable en comparación a otras pinturas [10].

1.2.3.1 Pigmento negro

Los pigmentos negros son de origen orgánico ó metálico dependiendo de las características que quiera resaltar el formulador de pinturas para la producción de éstas [11].

Existe una gran variedad de pigmentos negros, los cuales varían de acuerdo con su proceso de fabricación. La magnetita (Fe_3O_4) y principalmente el negro humo (carbono) son los compuestos más utilizados en formulaciones de pinturas base agua que tienen como formador de película derivados acrílicos.

La obtención del negro humo se realiza comúnmente mediante la combustión parcial (1260-1427 °C) de hidrocarburos que son subproductos de la refinación del petróleo especialmente aceites. Los sólidos provenientes de éste proceso tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 25-73 nm, lo que facilita su dispersión en las formulaciones de los recubrimientos.

1.2.3.2 Pigmento azul

Las ftalocianinas son atractivas para el sector industrial debido a sus propiedades físicas tal como sus tonalidades variantes desde el azul oscuro hasta el bronce metálico, las cuales absorben entre 600-700 nm, y poseer una elevada estabilidad química y térmica [12, 13]. La ftalocianina es un subproducto de las reacciones de conversión de algunos derivados σ -bencénicos sustituidos que generan un macrociclo que puede albergar cationes metálicos como el Li^{+1} , Cu^{+2} , etc. La ftalocianina de Cu(II) (Figura 5), es la más utilizada en la industria de las pinturas acrílicas base agua debido a su baja solubilidad, elevado poder de recubrimiento y su resistencia hacia ácidos fuertes como el ácido tricloroacético y el ácido sulfúrico concentrado.

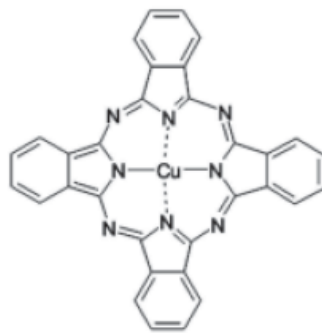


Figura 5. Estructura química de la ftalocianina de cobre (II)

1.2.4 Cargas

Otra parte que conforma a la pintura son las llamadas cargas, las cuales son materiales minerales inertes micronizados, que a diferencia de los pigmentos tiene

un índice de refracción menor a 1.7 lo que contribuye a un poder de recubrimiento menor.

La influencia de las cargas en el acabado de una pintura depende de la estructura morfológica, la granulometría y su absorción al aceite, criterios que afectan la compactación de un recubrimiento y con ello características como: viscosidad y fluidez del producto, formación de grietas al secado, poder cubriente, acabado superficial (mate, sedoso o brillante), porosidad, resistencia a la humedad y permeabilidad al agua y gases [5].

Existe una gran diversidad de cargas que pueden ser naturales y sintéticas, siendo las cargas naturales las materias primas más abundantes y utilizadas en la industria de las pinturas y recubrimientos plásticos. Se usan en la industria por su fácil disponibilidad en cantidades masivas con una calidad homogénea y constante a bajo costo. Las cargas más utilizadas son las que provienen del carbonato de calcio las cuales se diferencian por su estructura morfológica generando variedades como la calcita, creta y dolomita. Los materiales como el talco y el cuarzo son los segundos más utilizados en la industria de los recubrimientos materiales.

El gran empleo de las comúnmente llamadas cargas en la fabricación de los pigmentos se debe a su gran capacidad para generar estructuras tridimensionales que disminuyen la utilización excesiva de pigmentos, asimismo se reduce el costo de producción de la pintura.

1.2.5 Aditivos

Los aditivos son parte indispensable en la formulación de pinturas, su función principales es la de humectar y dispersar. Algunos aditivos característicos son: espesantes, co-disolventes, biocidas, antiespumantes y agentes neutralizantes. La acción de humectación y dispersión se basa en la incorporación de las cargas y los pigmentos en un medio acuoso donde las partículas estén dispersadas de forma homogénea en el sistema. Los productos más utilizados en la industria son los fosfatos y los poliacrilatos, aunque también existen dispersantes acrílicos. Los dispersantes mencionados no tienen influencia sobre la tensión superficial y no tienden a la formación de espuma.

Los espesantes son una mezcla de compuestos naturales o sintéticos que ajustan la viscosidad del recubrimiento, además de ayudar a disminuir el asentamiento y sedimentación de cargas y pigmentos. Los más utilizados en la industria de los recubrimientos son los óxidos de sílice pirogénica, celulosa purificada, poliuretanos, copolímeros acrílicos y metacrílicos dispersados en un medio ácido, entre otros.

Además del disolvente que se utiliza mayoritariamente (el agua), existen otro tipo de disolventes usados en una menor proporción los cuales tienen la propiedad de solvatar polímeros ayudando a la dispersión del polímero en la fase acuosa, este grupo de compuestos se les conoce como co-disolventes. Algunos ejemplos característicos son: etilenglicol, propilenglicol, butilglicol. Las ventajas que genera el adicionar co-disolventes en la formulación de pinturas son: la disminución en el tiempo de secado, la reducción de la formación de escamas durante el secado así como la disminución o aumento de la viscosidad de la pintura [1,5].

Existen irregularidades en los acabados de las películas cuando estas secan, a causa del efecto de los tensoactivos, humectantes y dispersantes utilizados en el proceso de fabricación, contribuyendo de igual manera la dispersión de polímeros y

cargas. Para evitar las micro y macro espumas (moléculas de aire atrapadas), la industria de las pinturas ha optado por reducir los métodos mecánicos de eliminación de espuma introduciendo micropartículas de sílice antes de agregar las cargas en la premezcla de productos líquidos.

Los recubrimientos plásticos son susceptibles a que se produzca el crecimiento de microorganismos, causando cambios en su formulación como: pérdida de la viscosidad, cambio del pH, formación de gases, malos olores y decoloración. Esto se ha reducido utilizando sustancias activas llamadas biocidas, entre ellas las más utilizados: el 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona, 2-metil-4-isotiazolin-3-ona y el 1,2-benzoisotiazolin-3-ona, Figura 6, ofrecen actividad frente a levaduras, mohos y pseudomonas [14].

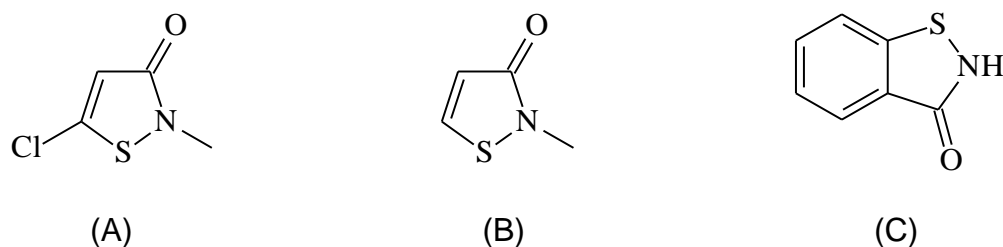


Figura 6. Estructuras de los biocidas: A) 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona, B) 2-metil-4-isotiazolin-3-ona y C) 1,2-benzoisotiazolin-3-ona

1.3 Métodos analíticos aplicados a la caracterización de componentes principales de pinturas

1.3.1 Disolvente

La cromatografía de gases acoplado a espectroscopia de masas ha sido una opción muy rentable en la cuantificación y caracterización de VOC contenidos en pinturas. La técnica de análisis se basa en la calibración del instrumento con disolventes que tienen estructuralmente entre C₅ y C₁₀ que se hacen pasar columnas capilares de

50 metros de longitud; la detección de los compuestos volátiles se realiza principalmente mediante espectrometría de masas [15-17].

1.3.2 Formador de película

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) se ha convertido en la metodología más utilizada en la caracterización inicial de polímeros. Mediante esta metodología es posible distinguir entre polímeros naturales y sintéticos, debido a los grupos funcionales contenidos en las macromoléculas. Éste método de análisis es muy recurrido por su costo y confiabilidad en sus resultados, sin embargo la evolución de los recubrimientos ha generado síntesis de polímeros más complejos, que ha requerido el desarrollo de nuevos métodos y técnicas de análisis [18-19].

Una de las alternativas más utilizadas en la caracterización de una gran diversidad de polímeros sintéticos es la pirólisis acoplada a cromatografía de gases con espectrometría de masas (Py-GC/MS). Ésta técnica ofrece una sensibilidad analítica alta utilizando cantidades de muestra pequeñas (en el orden de μg), sin necesidad de tratamientos complejos de la misma. La metodología se basa en someter el polímero a altas temperaturas (290-300 °C) en atmósferas inertes. Los compuestos volátiles generados se hacen pasar a través del sistema cromatográfico, donde se separan y posteriormente se detectan. La metodología descrita es una herramienta recurrida para el análisis principalmente de pinturas acrílicas, las cuales generan los monómeros de partida cuando se realiza la pirólisis [19-21].

Otra metodología ampliamente utilizada en la caracterización completa de polímeros, de diverso origen, contenidos en pinturas es la espectroscopia de resonancia magnética nuclear monodimensional (RMN ^1H , ^{13}C) y bidimensional (COSY, HETCOR). Mediante RMN se han caracterizado películas formadas por aceites de linaza, témperas de huevo y derivados acrílicos. La metodología empleada es sencilla ya que las muestras de pintura se colocan en acetona

deuterada (d_6), analizándose la fracción soluble separada mediante filtración. Los espectros de ^1H -RMN dan información de la estructura de los polímeros que existen en la formulación de la pintura [22].

Existen métodos que permiten el cálculo del número de hidroxilos en la molécula mediante la formación de derivados de fósforo, los cuales se cuantifican mediante ^{31}P -RMN [23].

1.3.3 Pigmentos y cargas

La metodología más utilizada en la caracterización global de pigmentos y cargas contenidos en la fracción no volátil es la espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), seguida de la difracción de rayos-X (DRX) y finalmente la espectroscopia de absorción atómica (AAS).

La caracterización de sales metálicas utilizadas como pigmentos en pinturas base aceite y temperas de huevo en películas con más de 10 años de haber sido aplicadas han sido estudiadas por espectroscopia FT-IR, formándose una base de datos para la caracterización de pigmentos basados en Ti(IV), Mn(II y III), Cu(II), Pb(II), Cd(II), y Zn(II) [24].

La espectroscopia de FT-IR no puede determinar de forma certera los componentes en la mezcla de la fracción de no volátiles, por lo que se requiere una separación de los sólidos. La técnica de análisis mediante FT-IR ha permitido la identificación de distintos pigmentos inorgánicos; hematita que da el color rojo, limonita para el amarillo; cenizas obtenidas de la calcinación de madera o huesos para el color negro. De la misma manera se han determinado de forma puntual el TiO_2 y también cargas como lo son la calcita, dolomita y óxido de calcio que forman parte de la formulación del color blanco [24-25].

La DRX de polvos permite identificar de forma específica la estructura cristalina del TiO_2 para el color blanco y CdS para el color amarillo [26], y de igual manera ha identificado cargas como el talco, la dolomita y carbonato de calcio en las muestras de pinturas. El análisis cuantitativo se realiza mediante espectroscopia de absorción atómica (AAS), la cual ha adquirido una extensa aplicación a nivel laboratorio en la cuantificación de componentes metálicos de pintura, tal es el caso de la cuantificación de pigmento blanco TiO_2 , asimismo permite la cuantificación de cargas como el CaCO_3 y SiO_2 [27].

1.3.4 Permeabilidad de gases en sistemas poliméricos

El comportamiento de la difusión de gases a través de la película de pintura tiene impacto directo en las aplicaciones de la misma. La permeabilidad de moléculas sencillas en polímeros depende de los materiales del que está fabricado, un ejemplo es el transporte de los diversos aditivos a través de polímeros.

Existe una diversidad de métodos y dispositivos experimentales para la determinación del coeficiente de permeabilidad en películas de polímeros, sin embargo la base de todos es la evaluación de las sustancias que permean a través de la película a temperatura ambiente y presión atmosférica. Un tipo de técnica utilizada es la que ocupa trazadores marcados radiactivamente, sin embargo aunque es precisa su costo es elevado.

Existen también prototipos en los que se cuantifica la sustancia que ha permeado mediante un método analítico, obteniendo un perfil de concentraciones en función de la superficie. Los métodos de análisis que se han utilizado son la espectroscopia de infrarrojo y ultravioleta, cromatografía de gases, resonancia magnética nuclear, análisis térmico diferencial [28]. En este sentido las determinaciones mediante análisis en flujo basadas en la permeabilidad de analitos han sido bien recibidas en el análisis por ejemplo de SO_2 y CO_2 en vinos [29], sin embargo no existe reportado su aplicación en el análisis de pinturas.

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

- Diseñar una ruta de separación y caracterización cualitativa - cuantitativa de los componentes principales de pinturas base agua del tipo vinil-acrílicas

2.2 Objetivos específicos

- Conocer el contenido de disolventes, polímero, pigmentos y cargas en muestras comerciales de pintura base agua color blanco, gris y azul.
- Caracterizar la fracción polimérica extraída mediante técnicas espectroscópicas a fin de establecer la composición monomérica de la resina contenida en las diferentes muestras de pintura.
- Implementar la caracterización de pigmentos y cargas mediante voltamperometría cíclica en electrodo de pasta de carbono y espectroscopia de absorción atómica.
- Desarrollar una nueva metodología de análisis para la determinación del coeficiente de permeabilidad para SO₂ y CO₂ en películas de pintura base agua basado en análisis en flujo.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Extracción y caracterización de componentes principales

3.1.1 Fracción no volátil

Se analizaron tres muestras comerciales de pinturas del tipo vinil-acrílico de colores blanco, gris y azul. La extracción de los componentes de las pinturas comienza con la separación de los componentes no volátiles (pigmento, cargas y polímero) de los volátiles (agua y VOC). El procedimiento utilizado consiste en colocar una muestra de aproximadamente tres gramos en un crisol de porcelana (previamente pesado), posteriormente se coloca en una estufa a 110 °C por cuatro horas. Transcurrido el tiempo de secado se coloca el crisol y la fracción sólida en un desecador hasta alcanzar un peso constante. La fracción sólida se almacena para su posterior tratamiento. La fracción de no volátiles se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\%NV = \frac{100(W_{100^{\circ}C} - W_{\text{crisol}})}{W_{\text{inicial}} - W_{\text{crisol}}}$$

Donde: %NV= % No Volátiles

$W_{100^{\circ}C}$ = Peso de crisol más muestra después del tratamiento a 100°C

W_{crisol} = Peso del crisol vacío

W_{inicial} = Peso del crisol más muestra inicial

El % de de compuestos volátiles (%V) se calcula como: %V=100-%NV.

3.1.2 Fracción polimérica

Se pesa un gramo de la fracción sólida obtenida del análisis de %NV, la cual se coloca en un sistema de extracción Soxhlet durante 12 horas, utilizando tetrahidrofurano (THF) como disolvente y un matraz balón (previamente pesado) para coleccionar la mezcla disolvente-polímero. Transcurrido el tiempo de extracción se evapora el THF en un rotavapor a 40 °C. El matraz se coloca en una estufa a 40 °C durante 30 minutos y posterior se coloca en un desecador hasta peso constante. La fracción sólida remanente se guarda para su posterior análisis. El contenido de polímero en la muestra inicial se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$\%Polímero = \frac{(W_{extraido} - W_{matraz})(\%NV)}{(W_{muestra})}$$

Donde: $W_{extraido}$ = Peso de matraz más polímero extraído

W_{matraz} = Peso inicial del matraz

$W_{muestra}$ = Peso de muestra analizada

%NV= % no volátiles

Los polímeros obtenidos de cada una de las muestras analizadas se caracterizaron mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) y espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón (1H RMN).

Un gramo del polímero obtenido se disolvió en 10 mL de THF, y posteriormente se formó una película utilizando un rasador de 7.0 mils (0.18 mm) de espesor. Las muestras se dejaron secar a temperatura ambiente y posteriormente se enmarcan en armazones de cartón de 4 cm x 4 cm. Los espectros de FT-IR fueron obtenidos en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Spectrum GX. Las frecuencias utilizadas comprenden un intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} .

Para el análisis de los distintos polímeros mediante ^1H RMN las muestras de polímero se disuelven en 0.5 mL de CDCl_3 en tubos de 5 mm (d.i.) para RMN. Los espectros de ^1H -RMN fueron obtenidos con un tiempo de relajación de 4 s y 26 escanes en un espectrómetro de RMN Jeol Eclipse 400 conectado a una computadora equipada con el software Delta versión 4.3.6.

3.1.3 Pigmentos y cargas

La fracción sólida obtenida posteriormente a la extracción Soxhlet, que contiene los pigmentos y cargas, se analizó mediante FT-IR. Los análisis se realizaron en un equipo Perkin Elmer modelo IRDM en pastillas de KBr.

Posteriormente la fracción se analiza mediante voltamperometría cíclica en electrodos de pasta de carbono. Los electrodos fueron preparados de la siguiente manera: se pesan 0.1000 g de grafito ultrapuro en polvo y entre 0.0010-0.0020 g de muestra. Ambos sólidos se mezclan de forma homogénea, adicionando 40-50 μL de medio electrolítico (HCl 1M), que hace las veces de aglutinante para formar las pastas de carbono. Esta pasta se transfiere a la copilla del electrodo "J" y se compacta cuidadosamente con una varilla de vidrio, sobre la que posteriormente se coloca un tapón pequeño de algodón.

El medio electrolítico utilizado fue HCl 1 M y las condiciones de trabajo para la obtención de los voltamperogramas fueron: tiempo de purga 60 s, velocidad de barrido de 10 mV/s. La ventana electroquímica utilizada fue de -0.6 a 0.4 V para las muestras blanca y azul, mientras que para la muestra gris fue de -0.6 a 0.7 (vs Ag/AgCl) [30].

Las muestras se caracterizaron de manera cuantitativa mediante espectroscopia de absorción atómica en llama (AAS). La fracción se mineralizó siguiendo la metodología propuesta por M.G.A. Korn y col [31], que consiste en pesar 0.05 g de muestra que se colocan en un matraz aforado de teflón de 100.0 mL de capacidad,

posteriormente se añaden 5.0 mL de HF (50% v/v) y 5.0 mL de H₂SO₄ concentrado. Las muestras se dejan en reposo durante 8 horas y posteriormente se aforan con agua desionizada.

Las muestras mineralizadas se analizaron a 364.3 y 351.6 nm para la determinación de titanio y silicio, respectivamente. Los análisis se realizaron en un espectrofotómetro de absorción atómica modelo SpectrAA 880, Marca Varian utilizando una llama de óxido nitroso-acetileno. La concentración de las muestras se determinó mediante interpolación en la línea de calibrado preparada en el intervalo de concentraciones de 50-250 mg L⁻¹.

3.1.4 Determinación del coeficiente de permeabilidad

La metodología utilizada se basa en la formación de una película de pintura sobre la superficie de un vidrio utilizando un rasador de 7.0 mils de espesor en húmedo, dejándose secar a temperatura durante 1, 15 y 30 días. Las películas formadas se adaptan a una unidad de difusión gaseosa para flujo la cual se coloca en el sistema FIA que se muestra en la Figura 7.

La disolución cromófora (DC) para la determinación de SO₂ que difunde se prepara disolviendo 0.02 g de *p*-rosanilina en 5 mL de etanol, posteriormente a la mezcla obtenida se le añaden 6.8 mL de HCl (37 %) y 1.0 mL de formaldehído (37%) aforándose a un volumen de 100.0 mL. Se realizaron líneas de calibrado a 520 nm utilizando disoluciones estándar de SO₂ preparadas a partir de Na₂SO₃ [32].

Durante los estudios de difusión de CO₂ se utilizó una disolución cromófora de azul de bromotimol (28.0 mg L⁻¹) disuelta en disolución tampón de carbonatos (0.1 mM, pH 7.8). Se realizaron líneas de calibrado a 420 nm utilizando disoluciones de pH conocido [29].

En ambos casos se utiliza ácido clorhídrico (1.0 M) para dar lugar a la formación del SO₂ y el CO₂, un volumen de inyección de 100 μL, un caudal de trabajo constante de 1.0 mL min⁻¹ y una longitud de reactor de 70 cm.

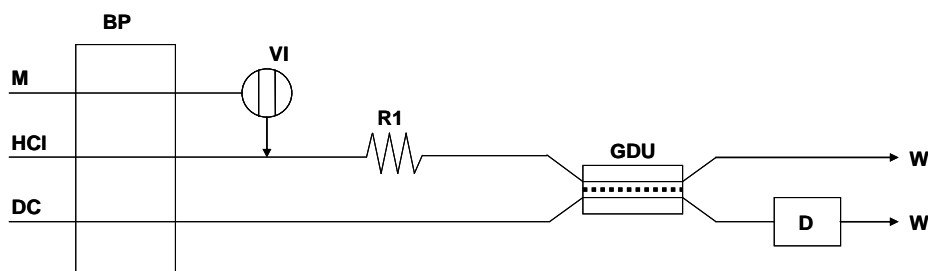


Figura 7. Esquema del montaje FIA utilizado en la determinación de la constante de permeabilidad de gases. BP, bomba peristáltica; M, muestra; HCl, ácido clorhídrico (1.0 M); DC, disolución cromófora; VI, válvula de inyección; R1, reactor 1; GDU, unidad de difusión gaseosa; D, detector; W, desechos.

La concentración del SO₂ que permea se calcula por interpolación en la línea recta, calculándose el coeficiente de permeabilidad mediante la siguiente expresión:

$$\text{Coeficiente de permeabilidad}_{\text{SO}_2} = 0.00625 (V_i) ([\text{SO}_2])$$

Donde: 0.00625= Constante que incluye el área de la película

V_i = Volumen de inyección (μL)

$[\text{SO}_2]$ = Concentración de SO₂ determinada (mg L⁻¹)

Para el caso de la difusión de CO₂ se determina el pH de la disolución hacia la cual difunde el gas, el cual se modifica de acuerdo a la siguiente reacción.



La concentración del CO₂ y el coeficiente de permeabilidad del gas se calculan a través de las siguientes expresiones:

$$[\text{CO}_2] = 10^{2\text{pH}-6.1}; \quad \text{Coeficiente de permeabilidad}_{\text{CO}_2} = 400 (V_i) ([\text{CO}_2])$$

Donde: 400 = Constante que incluye el área de la película

pH = Valor de pH de la disolución permeada

V_i = Volumen de inyección (μL)

$[\text{CO}_2]$ = Concentración de CO_2 (mol L^{-1})

De manera general el esquema de separación y análisis de muestras de pintura base agua del tipo vinil-acríticas se muestran en la Figura 8.

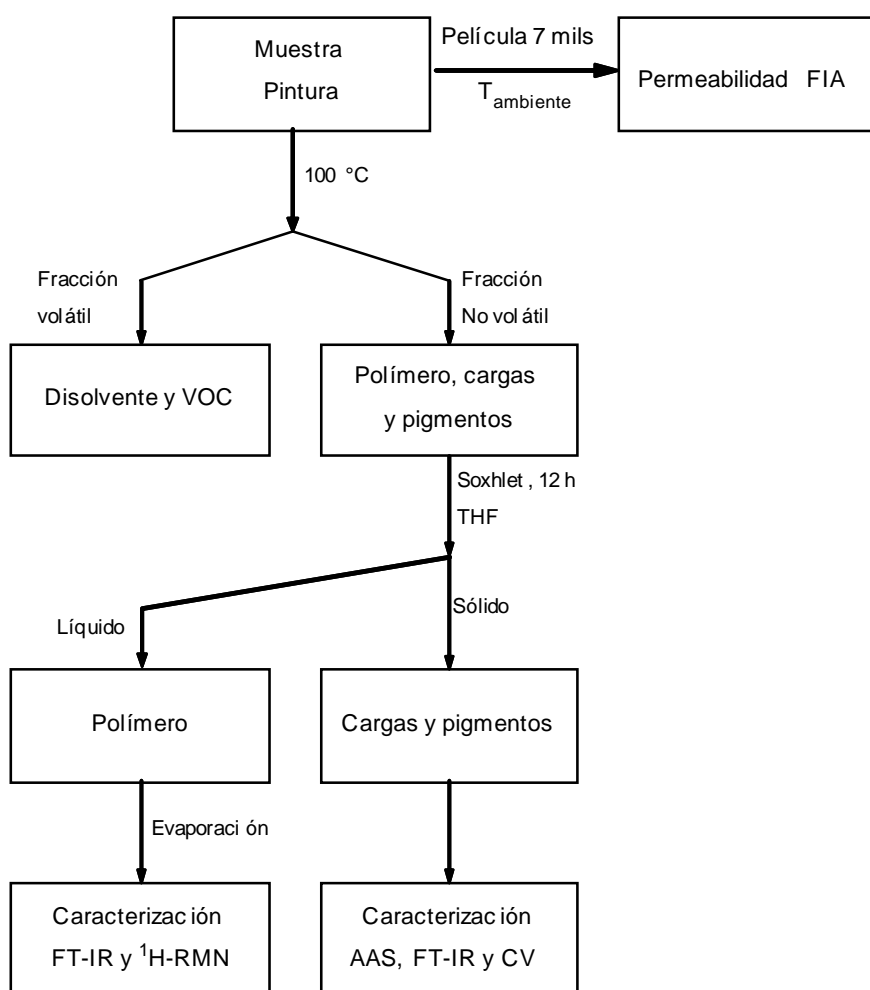


Figura 8. Esquema de separación y análisis de componentes de pinturas base agua del tipo vinil-acríticas

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Análisis global

Se analizaron tres muestras de pinturas comerciales base agua de color (azul, gris y blanca) por triplicado para cada uno de los métodos descritos en el capítulo anterior. Los resultados del análisis composicional se muestran en la Tabla 2, en donde se presentan los valores de las fracciones de los componentes principales de la pintura. Los valores de % de desviación estándar relativa (DER) son menores al 10%, lo que manifiesta la precisión de los resultados obtenidos.

Tabla 2. Contenido de componentes volátiles, polímero, pigmentos y cargas (%p/p, media y DER, n=3) en muestras de pintura base agua comerciales

Muestra	Volátiles	Polímero	Pigmentos y
			cargas
Azul	71.46 (0.07)	18.43 (3.57)	10.11 (6.52)
Gris	64.85 (0.66)	18.48 (1.85)	16.67 (3.29)
Blanca	51.06 (0.01)	21.76 (3.52)	27.18 (2.82)

De manera general se observa que la muestra de pintura azul es la que presenta mayores diferencias en el contenido de compuestos volátiles respecto a las dos muestras restantes. Este hecho en un inicio podría suponer una dilución de la muestra por parte del proveedor, sin embargo el contenido de polímero en la misma es alrededor del 20%. Las formulaciones para cada uno de los colores, difiere debido a la capacidad de recubrimiento de los pigmentos utilizados, lo que se ve reflejado en el contenido de pigmentos y cargas, donde a menor contenido se tienen pigmentos con una mayor capacidad de recubrimiento.

Cabe resaltar el hecho de que la capacidad de protección de un recubrimiento está íntimamente relacionada con el espesor del mismo. Es decir que la pintura blanca tiene una capacidad protectora mayor debido a que el contenido de compuestos no volátiles (polímero, pigmentos y cargas) es el mayor de las tres muestras analizadas.

4.2 Análisis de fracción polimérica

4.2.1 Espectroscopia FT-IR

La espectroscopia de absorción en el infrarrojo se basa en la medición de los cambios energéticos producidos por en las transiciones de las moléculas de estados de energía vibracionales y rotacionales, dichas transiciones son específicas para cada tipo de especies moleculares. Las muestras fueron preparadas según se describe en el apartado 3.1.2.

Los espectros FT-IR de los polímeros, obtenidos después de la extracción Soxhlet de las muestras de pinturas, se muestran en la Figura 9. Las señales asociadas son: la vibración del grupo O-H ($\sim 3500\text{ cm}^{-1}$) que puede se debe a la presencia de alcoholes, ácidos carboxílicos, o bien al agua en polímeros hidrofílicos [33]. Las bandas de absorción por debajo de 3000 cm^{-1} (2924 y 2850 cm^{-1}) corresponden a las vibraciones de C-H (sp^3). La señal debida a la vibración de tensión del enlace C=O ($\sim 1770\text{ cm}^{-1}$). La deformación de flexión del grupo metilo se observa alrededor de 1370 cm^{-1} , mientras que las vibraciones de tensión C-O-C se presentan a 1241 y 1023 cm^{-1} . La señal observada en $\sim 607\text{ cm}^{-1}$ se puede atribuir a la presencia de grupos sulfónico $-\text{SO}_3^-$, el cual está presente en el emulsificante utilizado durante la síntesis del mismo.

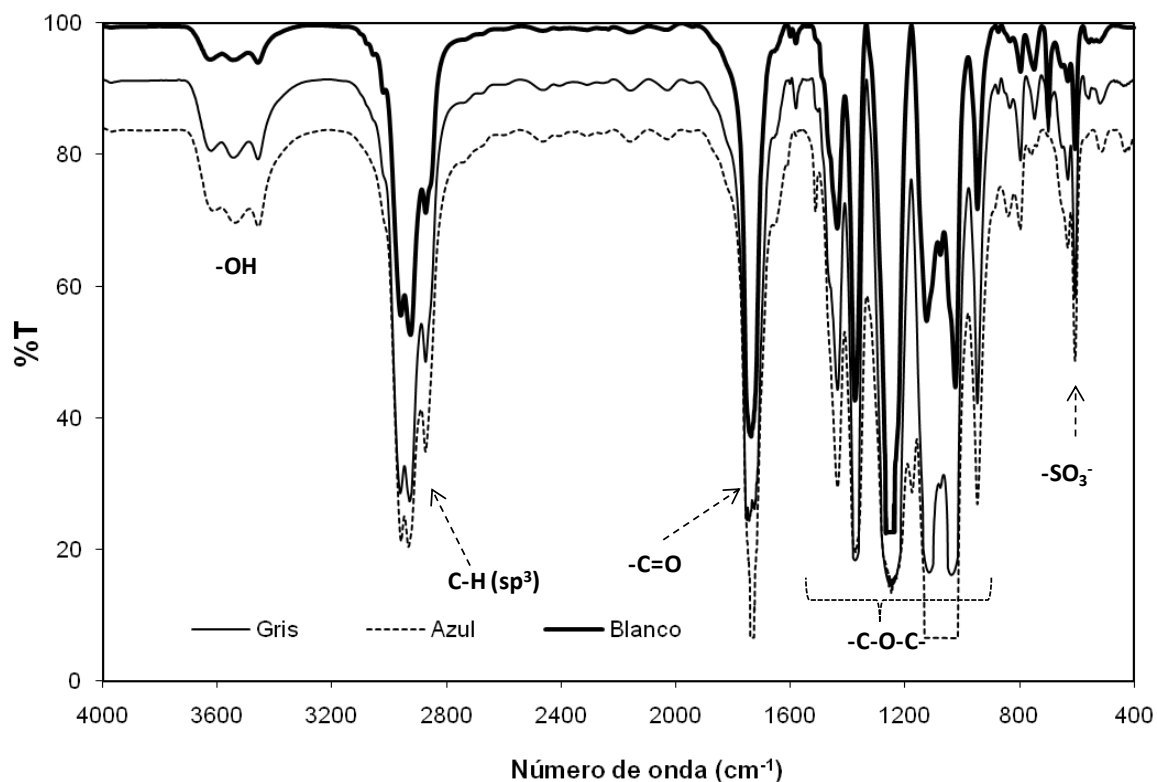


Figura 9. Espectros FT-IR de la fracción polimérica de las muestras de pintura

Los perfiles de los espectros obtenidos permite confirmar que las muestras de los polímeros presentan patrones similares, lo que sugiere una composición monomérica parecida en los polímeros de las pinturas analizadas. Las pinturas base agua vinil-acrílicas utilizan como monómero principal al acetato de vinilo (VA). El espectro FT-IR de acetato de polivinilo (VA) se muestra en la Figura 10 [34], el cual presenta señales características de vibraciones en $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1760\text{ cm}^{-1}$ y $1470\text{-}1015\text{ cm}^{-1}$, asignadas a los grupos funcionales contenidos en éste monómero. Los perfiles obtenidos son similares para las muestras extraídas y la reportada, por lo que puede deducirse el VA es uno de los componentes que constituyen al polímero de las pinturas.

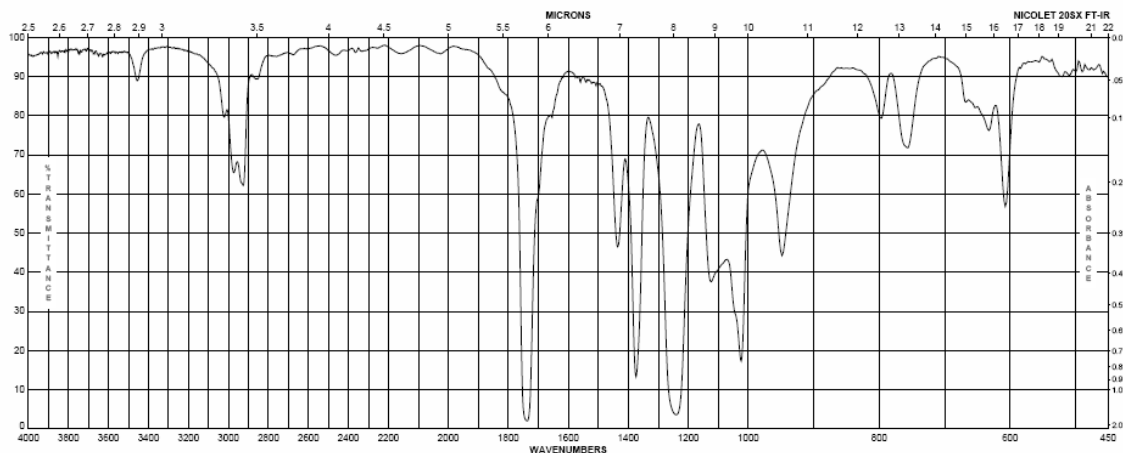


Figura 10. Espectro FT-IR del acetato de polivinilo [34]

4.2.2 Espectroscopia ^1H RMN

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear es utilizada en la determinación de estructuras orgánicas, se basa en la medida de la absorción de la radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias. En contraste con la absorción ultravioleta, visible e infrarroja, en el proceso de absorción están implicados los núcleos de los átomos en vez de los electrones exteriores.

De acuerdo a los resultados obtenidos previamente mediante FT-IR, la fracción polimérica de las pinturas base agua debe contener como monómero principal al VA, el cual se mezcla con derivados acrílicos para proporcionar resistencia a la película, sin embargo debido a la similitud que existe en sus grupos funcionales es difícil de asignar. Con la finalidad de identificar correctamente los monómeros contenidos, las muestras se analizaron mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (^1H -RMN).

La Figura 11 muestra los espectros obtenidos de la espectroscopia de ^1H -RMN de los polímeros extraídos de las muestras de pintura. Los perfiles obtenidos son similares y a partir de los mismos se identifican protones característicos del polimetacrilato de metilo (MMA) a 3.6 ppm, poliacrilato de butilo (AB) a 4.3 ppm y al

acetato de polivinilo (VA) en 5.0 ppm [35]. Adicionalmente se pueden observar señales comprendidas entre 0.5 y 2.5 ppm que corresponden a los metilos y metilenos de las macromoléculas y que son difícilmente asignables.

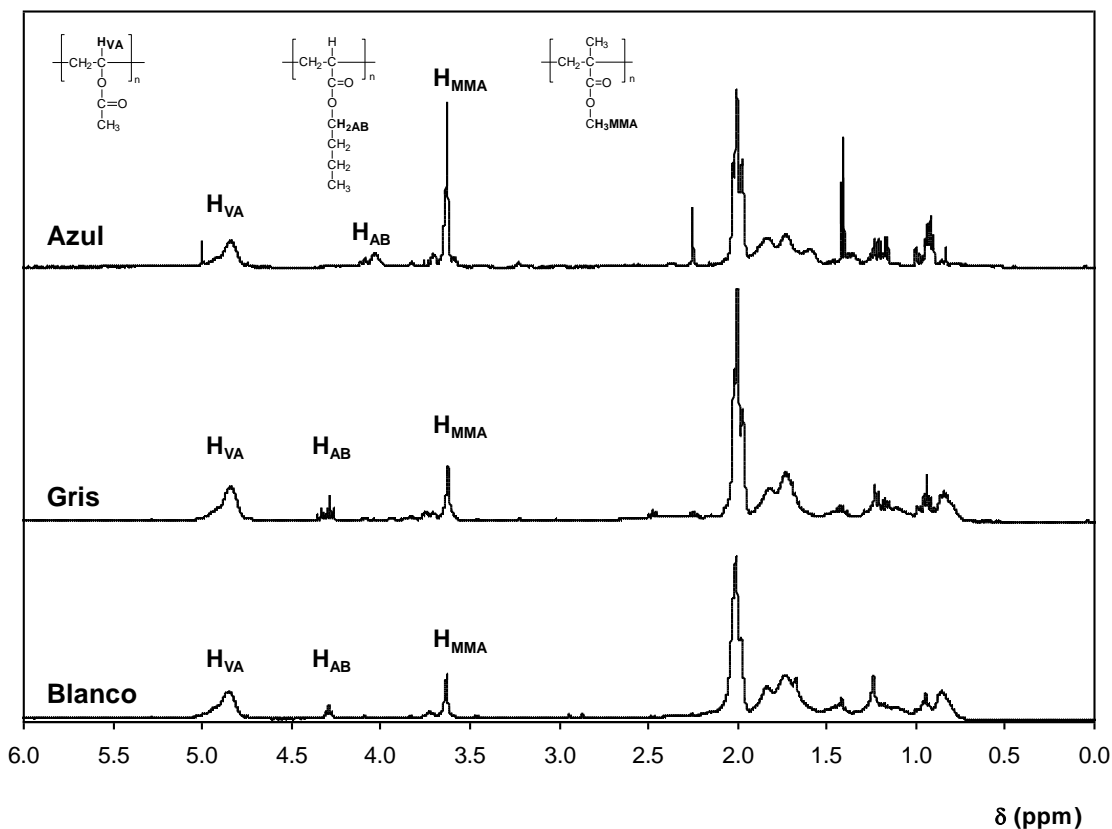


Figura 11. Espectros de $^1\text{H-RMN}$ del polímero extraído de las muestras de pinturas base agua. VA: acetato de polivinilo, AB: poliacrilato de butilo, MMA: polimetacrilato de metilo. 25°C , CDCl_3 .

La composición monomérica se calculó mediante sumatoria de área por protón de las tres señales mencionadas. El área por protón se obtiene a partir del cociente del área bajo la curva y el número de protones que le corresponden a cada señal. Con la finalidad de corroborar la asignación de los protones, se calculó el área por protón de la señal obtenida a 2.0 ppm, la cual corresponde a los protones que se encuentran en el carbono α al carbonilo (4 protones). Dicha señal se corresponde a la sumatoria del área por protón del acetato de polivinilo y poliacrilato de butilo, por lo que la asignación es correcta.

Los resultados de la determinación de la composición monomérica se presentan en la Tabla 3, la composición para las pinturas gris, blanca y azul es similar a las reportadas para otras pinturas base agua comerciales [27]. El monómero principal es el acrilato de vinilo, lo que resulta lógico debido a ser el más económico de los tres componentes de partida.

Tabla 3. Composición monomérica (% p/p) y T_g calculada (°C) del polímero contenido en las muestras de pinturas.

Muestra	%MMA	%AB	%VA	T _g (°C)
Azul	29.00	10.00	61.00	42.7
Gris	16.00	6.00	78.00	43.6
Blanca	12.00	5.00	83.00	45.2

MMA; metacrilato de metilo, AB; acetato de butilo, AV; acetato de vinilo.

La señal correspondiente al H_{AB} de la muestra color azul se encuentra desplazada con respecto a las señales equivalentes para las muestras blanca y azul. El acrilato de butilo es un monómero que tiende a ramificarse, por lo que el ambiente químico cambia produciendo desplazamiento de las señales [36]. Este monómero se encuentra en mayor proporción en la pintura color azul ya que favorece la dispersión del pigmento azul en la pintura. Los resultados presentados son preliminares, por lo que se recomienda confirmar la composición monomérica mediante otra metodología como Py-GC-MS.

A partir de los resultados obtenidos se calculó el valor teórico de la T_g de los polímeros contenidos en las muestras. Los valores calculados resultan similares en las tres muestras, lo que indica que independientemente de la composición monomérica el valor de T_g debe situarse alrededor de 43°C. Los polímeros extraídos son termoestables y por lo tanto los recubrimientos no sufrirán deformación a temperaturas menores al valor de la T_g.

De los resultados obtenidos mediante espectroscopia $^1\text{H-RMN}$ podemos establecer que: la composición monomérica está estrechamente relacionada con los cambios térmicos representados con la T_g . Este hecho permite plantear estrategias de síntesis de nuevos polímeros para ser integrados en el desarrollo de nuevas formulaciones de pinturas con características que mejoren al recubrimiento según se requiera.

4.3 Análisis de pigmentos y cargas

4.3.1 Espectroscopia FT-IR

Los resultados obtenidos mediante la espectroscopia FT-IR para cada una de las fracciones de las muestras de pinturas que contienen al pigmento y cargas se presentan en la Figura 12. Los espectros obtenidos son similares para las tres muestras, sin embargo a partir de los mismos se identificaron algunas señales atribuidas a grupos funcionales que caracterizan a los componentes de las pinturas. La señal para los grupos -OH, Si-OH y H_2O se encuentran en la región comprendida entre $\sim 3200\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$. Las vibraciones C-H (sp^3) se observan a 2920 y 2870 cm^{-1} , mientras que el agua ocluida o de hidratación se observa a 1600 cm^{-1} . Las señales del enlace siloxano (-Si-O-Si-) se obtiene a frecuencias de ~ 1130 y $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$, La señal característica del enlace Ti-O se observa a $\sim 471\text{ cm}^{-1}$) [33, 37-38].

Mediante la metodología propuesta la identificación de las señales del pigmento azul no fue posible realizarla ya que la concentración de mismo es muy baja en las muestras, además de que las bandas producidas por los pigmentos y cargas mayoritarias traslapan las señales del pigmento azul. Sin embargo, es posible afirmar que la muestra contiene principalmente pigmento blanco (TiO_2) y como carga al óxido de silicio (SiO_2).

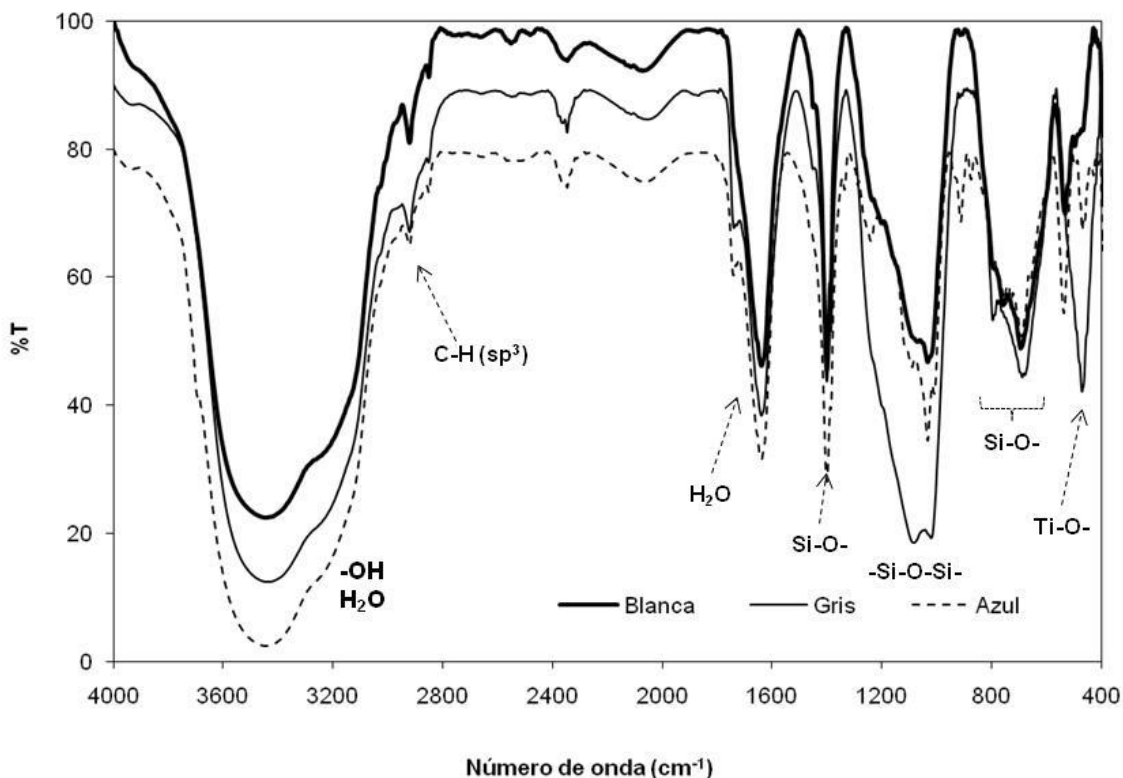


Figura 12. Espectros FT-IR de la fracción pigmentos-cargas para las muestras de pintura

4.3.2 Voltamperometría cíclica en electrodo de pasta de carbono

La voltamperometría cíclica (VC) es una técnica electroquímica que se basa en la medida de intensidad de corriente en función del potencial aplicado. La señal obtenida es el resultado de intercambio de electrones, por lo que resulta útil en la caracterización de especies electroactivas como lo son algunos iones metálicos. El potencial aplicado varía de forma cíclica entre su aumento de forma lineal hasta el máximo y disminuyendo linealmente con la misma pendiente numérica para alcanzar su valor inicial.

La VC permite hacer un análisis cualitativo de alguno de los metales que se encuentran en los diferentes pigmentos contenidos en las muestras analizadas (blanca, gris y azul) mediante la comparación de los potenciales de oxidación-reducción. En la Figura 13 pueden observarse los voltamperogramas obtenidos del

análisis de pigmentos puros (muestras estándar) en HCl 1 M: A) TiO₂, B) Fe₃O₄ y C) ftalocianina de cobre. Para la obtención de los voltamperogramas A y C, se parte un potencial de 0.4 V y se barre hacia potenciales negativos. Posteriormente se realiza el barrido anódico hasta el potencial de inicio. Para las muestra B, se parte de potencial de circuito abierto hacia un potencial de 0.7 V, a continuación se realiza un barrido catódico hasta -0.6 V, para concluir con un barrido de oxidación hasta alcanzar el potencial de inicio. Las velocidades de barrido durante los análisis fueron de 10 mV s⁻¹.

El voltamperograma correspondiente al pigmento blanco (TiO₂, Fig. 13.A), muestra una señal de reducción irreversible (R1) a un potencial de -0.15 V, la cual se atribuye a la reacción $\text{Ti(IV)} + e^- \rightarrow \text{Ti(III)}$ [39].

El pigmento negro (Fe₃O₄, Fig. 13.B) muestra inicialmente una señal de oxidación (O2, 0.47 V) a la cual le corresponde la señal de reducción (R2, 0.39 V), atribuidos al sistema $\text{FeCl}_2^+ + 1e^- \rightleftharpoons \text{FeCl}^+ + \text{Cl}^-$, mientras que la señal R3 (0.12 V) se atribuye a la solubilización electroquímica de la magnetita, de acuerdo a la siguiente reacción: $\text{Fe(II)Fe(III)}_2\text{O}_{4(s)} + 8\text{H}^+ + 3\text{Cl}^- + 2e^- \rightarrow 3\text{FeCl}^+ + 4\text{H}_2\text{O}$. El voltamperograma es similar al obtenido por Barrado *et al* [30].

El voltamperograma obtenido para el pigmento azul (ftalocianina de cobre, Fig 13.C) muestra una señal de catódica (R4, 0.22 V) y su correspondiente señal de oxidación (O4, 0.24 V), las cuales se atribuyen al sistema $\text{Cu(II)} + e^- \rightarrow \text{Cu(I)}$ [40].

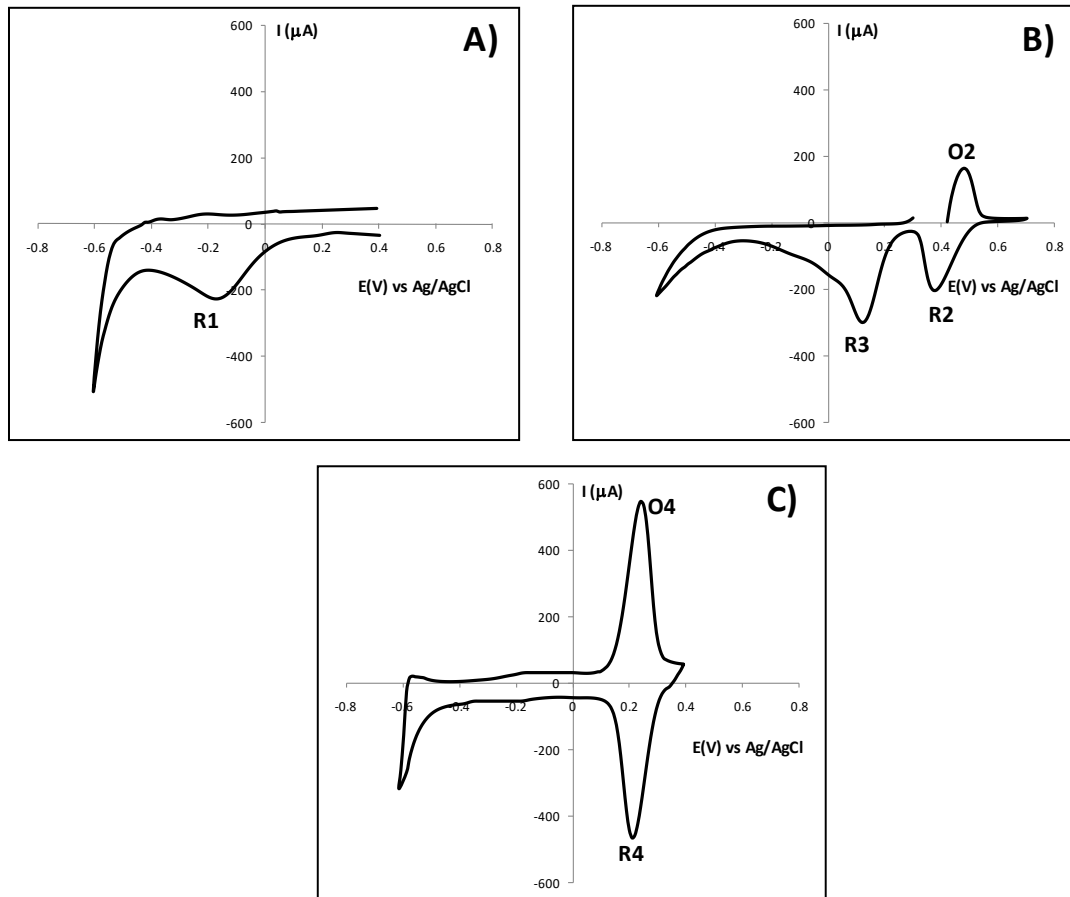


Figura13. Voltamperograma obtenido del análisis de: A) TiO_2 , B) Fe_3O_4 y C) Ftalocianina de cobre. Condiciones: electrolito soporte, HCl 1 M; velocidad de barrido, 10 mV/s

Una vez caracterizados los pigmentos puros, se analizaron las fracciones sólidas remanentes de la extracción Soxhlet. Los voltamperogramas obtenidos de cada una de las muestras se muestran en la Figura 14. Las tres muestras presentan la señal de reducción R1 atribuida al Ti(IV) del TiO_2 , cuya presencia en los recubrimientos actuales es imprescindible. Cabe resaltar que la muestra de color gris presenta únicamente la señal R1, lo que permite inferir que el pigmento de color negro es el negro humo, el cual se trata de carbono, lo que no permite observarlo mediante esta metodología de análisis. La muestra de color azul presenta las señales R1 (reducción del TiO_2) y R4/O4 (ftalocianina de cobre). La asignación de las señales se realizó comparando los potenciales de señal obtenidos con los pigmentos puros.

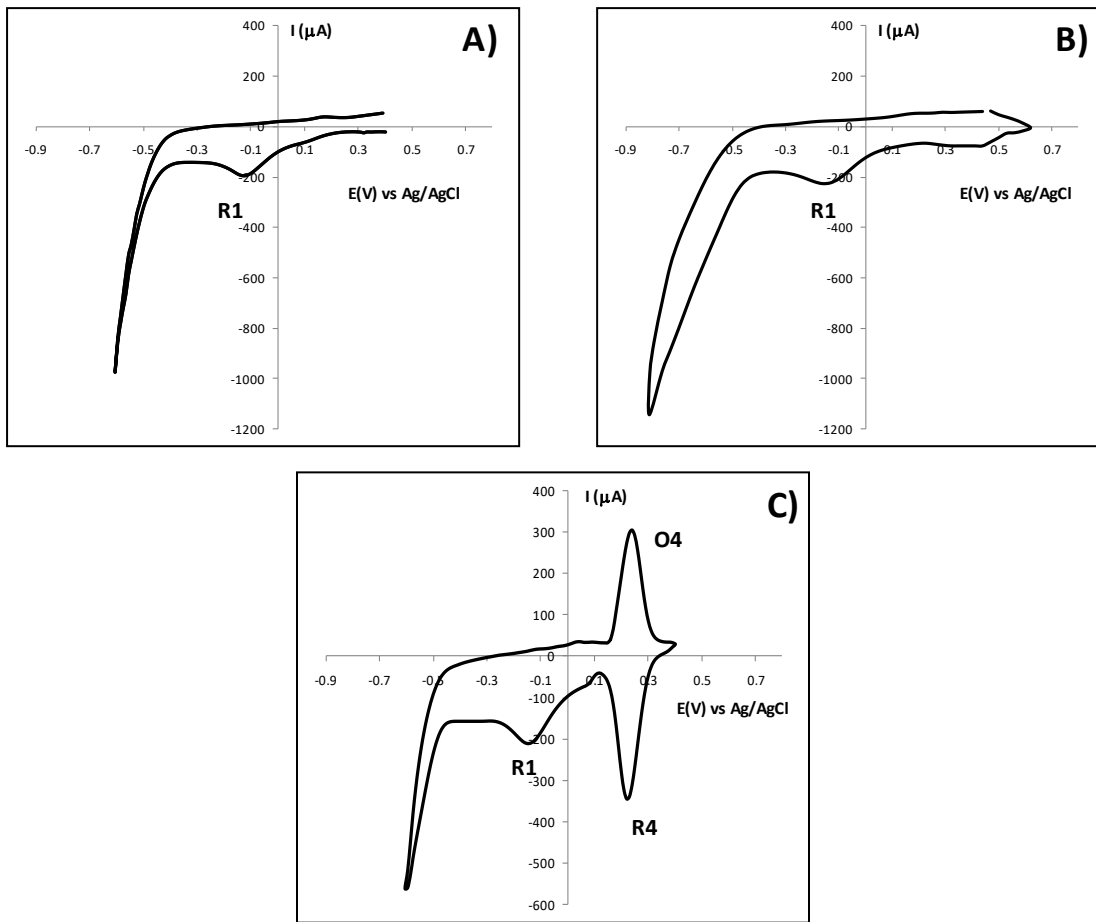


Figura14. Voltamperograma obtenido de la fracción pigmentos cargas de las muestras: A) pintura blanca, B) pintura gris y C) pintura azul. Condiciones iguales que en Fig. 13

4.3.3 Espectroscopia de absorción atómica en llama

La AAS es utilizada para análisis cuantitativos principalmente se especies metálicas en disolución, la metodología se basa en la nebulización de la muestra y la posterior atomización en la llama, los átomos absorben energía del haz de energía que proporciona la lámpara de cátodo hueco.

A partir de los resultados obtenidos previamente mediante el análisis de FT-IR y VC, se identificaron como componentes principales en las fracciones pigmentos-cargas al TiO_2 , SiO_2 y a la ftalocianina de cobre en el caso de la pintura azul. Es por ello

que se digestaron muestras y se realizó la determinación de Si y Ti mediante AAS. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4, expresándose el contenido como % TiO₂ y %SiO₂ (p/p) contenido en la muestra de pintura inicial.

Tabla 4. Contenido de TiO₂ y SiO₂ (%p/p, media y DER, n=3) en las muestras de pintura base agua comerciales

Muestra	%TiO ₂	%SiO ₂
Azul	3.36(0.30)	4.64(4.86)
Gris	11.13(0.60)	6.21(1.89)
Blanca	17.06(1.61)	5.06(4.77)

La muestra que presenta un mayor contenido de pigmento blanco es la muestra de color blanco, seguida de las muestras gris y azul. Por su parte la carga SiO₂ se mantiene en proporciones relativamente similares. La muestra color azul tiene un menor contenido de ambos componentes, lo que está relacionado con el poder de recubrimiento del pigmento (ftalocianina de cobre), permitiendo disminuir el contenido del pigmento blanco utilizado como base de las formulaciones.

4.4 Determinación del coeficiente de permeabilidad

Previo al análisis del coeficiente de permeabilidad, se evaluaron los parámetros analíticos en ausencia de película de pintura, inyectando por triplicado disoluciones estándar de CO₂ y SO₂. A partir de los diagramas obtenidos (Figura 15) se calcularon los parámetros analíticos que se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Parámetros analíticos de las líneas de calibrado altura (u.a.) vs concentración

Parámetro	SO ₂	CO ₂
-----------	-----------------	-----------------

Ordenada en el origen, $b_0 \pm ts(b_0)$	-0.075 ± 0.238	0.521 ± 0.032
Pendiente, $b_1 \pm ts(b_1)$	0.018 ± 0.008	-0.106 ± 0.011
Repetitividad (% DER, $n=3$)	1.2	0.9
Intervalo lineal	10.0-40.0 (mg l^{-1})	1.5-5.0 (pH)
Límite de detección	7.4 (mg l^{-1})	5.0 (pH)
Velocidad de muestreo (muestra h^{-1})	40	30

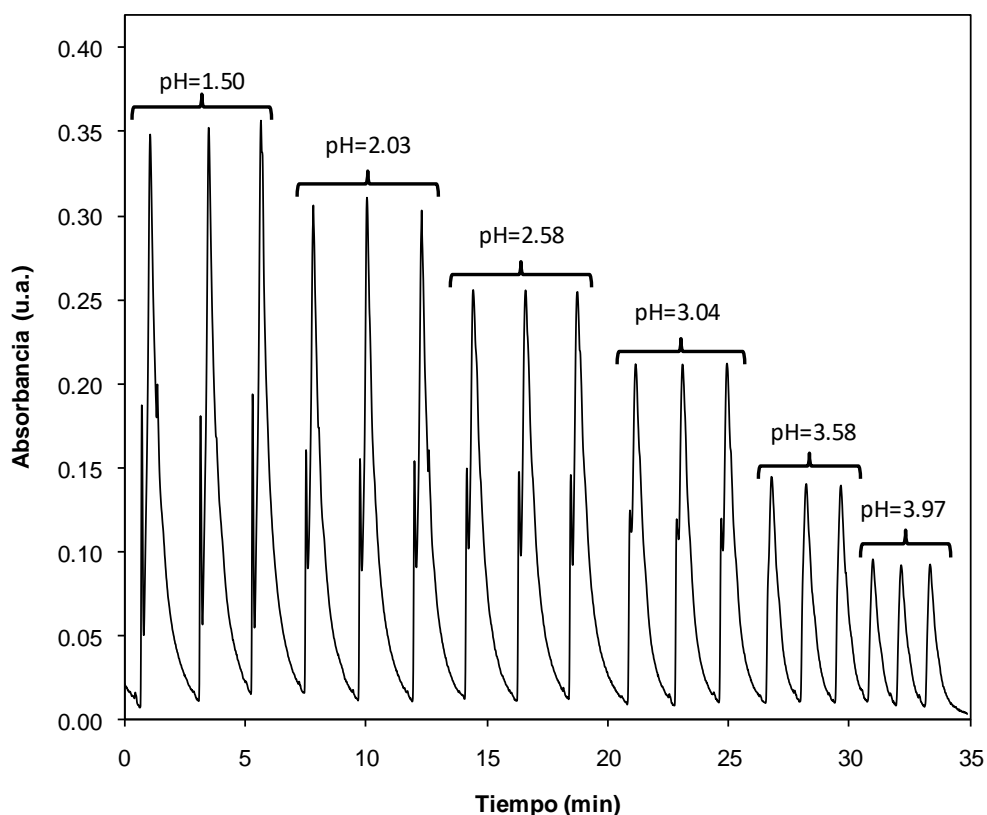


Figura 15. Fiagrama obtenido para la determinación de CO_2 sin película de pintura

Los coeficientes de permeabilidad obtenidos del análisis de las pinturas comerciales base agua mediante FIA se muestran en la Tabla 6. Los valores obtenidos están en el orden de los descritos en la literatura [28], a partir de los resultados mostrados se puede observar una disminución del coeficiente de permeabilidad tanto para el CO_2 y SO_2 conforme aumente el tiempo de secado, lo que se relaciona con disminución de poros en función del tiempo. Sin embargo los valores obtenidos demuestran una

mayor permeabilidad para el caso del CO₂, lo que puede relacionarse con el tamaño de la molécula.

Por otra parte, se describió que la composición del polímero varía de acuerdo a la pintura formulada, por lo que se pueden observar de igual manera diferencias con respecto al color de la muestra inicial. El espesor de la película en seco es importante al momento de evaluar la protección de superficies, la pintura azul presenta un menor contenido de compuestos no volátiles que se relaciona a películas de menor espesor, produciéndose por lo tanto un aumento en el valor del coeficiente de permeabilidad y una disminución de la capacidad protectora del recubrimiento a las 24 horas de haber sido aplicada la muestra de pintura.

Tabla 6. Coeficientes de permeabilidad (cm³/m², media y DER, n=3) en películas de pinturas base agua

Tiempo (días)	SO ₂			CO ₂		
	Gris	Blanca	Azul	Gris	Blanca	Azul
1	11.3(3.16)	10.6(2.03)	40.9(1.04)	4486.5(1.17)	9483.2(0.04)	61063.1(1.43)
15	9.8(2.52)	10.5(3.12)	34.9(0.55)	463.1(0.95)	56.0(0.60)	12285.6(2.48)
30	8.8(1.52)	4.2(1.49)	22.4(2.86)	132.0(3.07)	16.8(1.81)	41.7(3.62)

La metodología propuesta es una alternativa para evaluar la difusión de gases en películas, lo que permite minimizar el tiempo de análisis. Los resultados obtenidos se pueden relacionar con la composición y durabilidad de las películas.

CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

- Se diseñó una ruta de separación y cuantificación de componentes principales de pinturas base agua de tipo vinil-acrílicas.
- La caracterización de la fracción polimérica permitió la identificación de acetato de vinilo, acrilato de butilo y metacrilato de metilo como los monómeros principales en el polímero contenido en la pintura.
- Se identificó como pigmento principal al TiO_2 y como carga mayoritaria al SiO_2 . El contenido es variable dependiendo del tipo de pintura.
- Se diseñó y desarrolló una metodología de análisis en flujo útil en la determinación del coeficiente de permeabilidad para SO_2 y CO_2 en películas de pintura base agua.

BIBLIOGRAFÍA

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Matas A.B., Villegas L.Y., Tecnología de pinturas y recubrimientos orgánicos. 1ª Ed, Química, S.A. México (1966)
2. Doerner M., Los materiales de pintura y su empleo en el arte, 6ª Ed., Reverte S. A. , España (1998)
3. Stock E., Manual para la industria de lacas y pinturas, 1ª Ed, Reverté S. A., México (1962)
4. Censo económico 2004, sub-sección industrias manufactureras, disponible en: <http://www.inegi.org.mx/inegi/default.aspx?s=est&c=13394&pred=1> (consulta, 11 Septiembre, 2009)
5. Schweigger E., Manual de pinturas y recubrimientos plásticos, 1ª Ed, Ediciones Díaz de Santos, Argentina (2007)
6. Johnson, R.M., Mwaikambo L.Y., Tucker N., Biopolymers, 1a Ed, Smithers Rapra Technology, Estados Unidos (2003)
7. Mark H.F., Bikales N.M., Omerberger C.G., Menges G., Encyclopedia of polymers science and engineering, J. Wiley & Sons, Inglaterra (1985)
8. Turner, G.P.A., Paint Chemistry, 3a Ed, Chapman & Hall, Inglaterra (1992)
9. Oldring P., Lam P., Waterborne and solvent based acrylics and their end user applications, 1a Ed, J. Wiley& Sons, Inglaterra (1995)
10. Flick E.W. Water-based paint formulations, 1ª Ed, NDC, Estados Unidos (1975)

11. ASTM 9.2, Chemical analysis of pigments (1972)
12. Garza Rodríguez L. A., Kharisov B. I., Pigmentos tipo ftalocianinas no sustituidas: obtención y propiedades, Ingenierías 38 (2008) 43-51
13. Kharisov B.I., Garza Rodríguez L.A., Blanco L. M., Técnicas para la preparación de ftalocianinas, Ingenierías, 7 (2004) 71-84
14. Thomas K.V., McHugh M., Hilton M., Waldock, M., Increased persistence of antifouling paint biocides when associated with paint particles, Environmental Pollution 123 (2003) 153-161
15. Andreotti A., Bonaduce., Colobini M. P., Gautier G., ModugnoF., Ribechini E., Combined GC/MS analytical procedure for the characterization of glycerolipid waxy, resinous, and proteinaceous materials in a unique paint microsample, Analytical Chemistry 78 (2006) 4490-4500
16. Censullo A. C., Jones D. R., Speciation of the volatile compounds (VOCs) in Solventborne aerosol coatings by solid phase microextraction-gas chromatography, Journal of Coatings Technology 75 (2003) 47-53
17. Bodrian R. R. Censullo A. C., Jones D. R., Rashkin M. J., Wills M. T., Analysis of exempt paint solvents by gas chromatography using solid-phase microextraction, Journal of Coatings Technology, 72 (2000) 69-74
18. Tait, J. K. F., Davies G., McIntyre R., Yarwood J., FT-IR-ATR studies of interfacial interactions in epoxy resin/polymer laminate structures, Vibrational Spectroscopy 15 (1997) 78-89

-
19. Zieba-Palus J., Milczarek J. M., Koscielniak P., Application of infrared spectroscopy and pyrolysis-gas chromatography- mass spectrometry to the analysis of automobile paint samples, *Chemia Analityczna* 53 (2008) 109-121
 20. Rodgers W. R., Ellis T. S., Cheever G. D., Louisferdinand R., Thorton D. P., Somers N., Chemical-analysis of painted thermoplastics by thermal-degradation GC-MS, *Journal of Coatings Technology* 66 (1994) 21-33
 21. Elghaffar M. M.A., Badran A. S., Shendy S. M. M., Preparation and evaluation of some homo and copolymeric emulsions for latex paint applications, *Journal of Elastomers and Plastics* 24 (1992) 192-202
 22. Spyros A., Anglos D. Studies of organic paint binders by NMR spectroscopy, *Applied Physics* 83 (2006) 705–708
 23. Spyros A., Quantitative determination of the distribution of free hydroxylic and carboxylic groups in unsaturated polyester and alkyd resins by ^{31}P -NMR spectroscopy, *Journal of Applied Polymer Science* 83 (2002) 1635-1642
 24. Mazzeo R., Prati S., Quaranta M., Joseph E., Kendix E., Galeotti M. Attenuated total reflection micro FTIR characterization of pigment–binder interaction in reconstructed paint films. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 392 (2008) 65–76
 25. Rizzo A., Progress in the application of ATR-FTIR microscopy to the study of multi-layered cross-sections from works of art. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 392 (2008) 47–55
 26. Brostoff, L. B., Centeno S. A., Ropret P., Bythrow P., Pottier F., Combined X-ray Diffraction and Raman identification of synthetic organic pigments in works of art: from powder samples to artists' paints. *Analytical Chemistry* 81 (2009) 6096–6106
-

-
27. Hvilsed S., *Analysis of emulsion paints*, Progress in Organic Coatings, 13 (1985) 253-271
 28. Urban D., Takamura K., *Polymer dispersions and their industrial applications*. 1ª Ed, Wiley-VCH, Alemania (2002)
 29. Atanassov, G. T. Lima, R. C., Mesquita, R. B. R., Rangel, A. O. S. S., Tóth, I. V. *Spectrophotometric determination of carbon dioxide and sulphur dioxide in wines by flow injection*, Analisis 28 (2000) 77-82
 30. Barrado E., Montequi J.I., Medina J., Pardo R., Prieto F., *Electrochemical study of iron ferrite sludge obtained under the conditions proposed for the purification of waste water at a carbon paste electrode*, Journal of Electroanalytical Chemistry 441 (1998) 227-235
 31. Korn M. G. A., Ferreira A. C., Costa A. C. S., Nóbrega J. A., Silva C. R., *Comparison of decomposition procedures for analysis of titanium dioxide using inductively coupled plasma optical emission spectrometry*. Microchemical Journal 71 (2002) 41-48
 32. Segundo M. A, Rangel A.O.S.S., *A gas diffusion sequential system for the determination of sulphur dioxide in wines*, Analytica Chimica Acta 427 (2001) 279-286
 33. Skoog D.A., Holler J.F., Nieman T.A., *Principios de Análisis instrumental*, 5ª Ed, Mc Graw Hill, España (2001)
 34. Acevedo R., Eisner F., Ossa C., Zanoocco A., *Identificación de barnices en pintura de caballete por cromatografía en placa fina (TLC) y espectroscopia infrarroja (FTIR)*, Conserva 7 (2003) 97-119
-

-
35. Brandolini A. J., Hills D. D., *NRM Spectra of Polymers and Polymer Additives*. Marcel Dekker, Inc, Estados Unidos (2000)
 36. Landfester k., Spiegel S., Born R., Spiess H. W., *On-line detection of emulsion polymerization by solid-state NMR spectroscopy*, Colloid Polymer Science, 276 (1998) 356-361
 37. Barrado E., Rodríguez J.A., Prieto F., Medina J., *Characterization of iron oxides embedded in silica gel obtained by two different methods*, Journal of Non Crystalline Solids 351 (2005) 906-914
 38. Radhiyah A. A., Lis Sopyan, *Syntesis of TiO₂-SiO₂ powder and thin film Photocatalysts by sol-gel method*, Indian Journal of Chemistry 48 (2009) 951-957
 39. Ling H., Ji X., Chen Q., Zhou Y., Banks C.E., Wu K., *Mesoporous-TiO₂ nanoparticles based carbon paste electrode exhibit enhances electrochemical sensitivity for phenols*, Electrochemistry Communications (2009), doi: 1031016/j.elecom,2009,08,034
 40. Park J.S. Kin J.S. *The preparation of polyaniline electrode modified by copper phthalocyanine on supporting carbon paper*, Korea Polymer Journal 9 (2001) 179-183