

C. MANUFACTURA DE PINTURAS

Capítulo VIII. Dispersión de pigmentos

CAPÍTULO VIII. DISPERSIÓN DE PIGMENTOS

VIII.1 INTRODUCCIÓN

Una de las etapas fundamentales en la preparación de la pintura es la dispersión del pigmento, la cual se lleva a cabo en un medio líquido denominado vehículo.

Este proceso involucra la *humectación* en la cual el aire es reemplazado por el medio dispersante (las partículas asociadas permanecen prácticamente inalteradas), la *rotura mecánica* de los agregados en otros de menor número de partículas primarias y finalmente la *estabilidad de la dispersión* que permite alcanzar un producto que puede ser mantenido durante lapsos prolongados sin modificaciones o alteraciones importantes en el tamaño y en la distribución de tamaño de las partículas asociadas.

La humectación, la rotura mecánica y la estabilidad de la dispersión no son necesariamente secuenciales, pero es probable que la tercera etapa se lleve a cabo fundamentalmente cuando las primeras dos están sustancialmente completadas. Muchas propiedades de la pintura líquida y en estado de película seca dependen del grado de dispersión del pigmento.

En el proceso de dispersión resultan sumamente importantes los fenómenos que ocurren en la interfase pigmento-vehículo y en consecuencia para un adecuado conocimiento del proceso se requiere un estudio de las fuerzas interfasiales.

Así por ejemplo, entre partículas de pigmento existen fuerzas repulsivas y atractivas debidas a las interacciones entre dipolos permanentes e inducidos, puentes de hidrógeno, cargas electroestáticas o coulombicas, etc.

La interacción entre dos partículas está determinada por la sumatoria de las fuerzas; si las fuerzas de atracción exceden en magnitud a las fuerzas de repulsión la dispersión no será estable.

En este artículo las fuerzas citadas se consideran globalmente y están excluidas las interacciones debidas a las reacciones químicas y la influencia de la acción gravitatoria.

VIII.2 TENSIÓN SUPERFICIAL E INTERFASIAL

Una molécula en el interior de un líquido (vehículo) está completamente rodeada por otras; la atracción que ejercen sobre ella es entonces

aproximadamente igual en todas las direcciones resultando una fuerza neta nula.

En cambio, sobre una molécula del vehículo dispuesta en la superficie se ejerce una acción resultante hacia el interior de la masa líquida debido a que el número de moléculas por unidad de volumen es mayor en el líquido que en el vapor; como consecuencia, la superficie del líquido tiende siempre a contraerse hasta presentar la menor superficie posible (forma esférica para pequeñas gotas suspendidas en el aire).

Para extender el área, es decir trasladar una molécula desde el seno del vehículo hacia la superficie venciendo las fuerzas de atracción, es necesario realizar un trabajo.

La tendencia de un líquido a contraerse puede considerarse como la manifestación de la energía libre superficial, ya que en un proceso espontáneo a presión y temperatura constantes en todos los casos se registra una reducción de la energía libre (los estados más estables exhiben un menor nivel energético).

La tensión superficial (fuerza por unidad de longitud) es conceptual, numérica y dimensionalmente igual a la energía de superficie (trabajo o energía por unidad de área).

Una de las consecuencias de la tensión superficial es que la presión sobre el lado cóncavo o interior de una gota es mayor que en el lado convexo; este exceso de presión P genera una fuerza de magnitud $P\pi R^2$ que tiende a dividir la gota de radio r en mitades.

Esta acción está contrarrestada por la tensión superficial que actúa en el perímetro de contacto entre los hemisferios y los mantiene unidos a través de una fuerza cuyo valor es $\gamma 2\pi R$. En el equilibrio estas fuerzas se igualan y se observa que el exceso de presión depende directamente de la tensión superficial pero es inversamente proporcional al radio de curvatura R , es decir que $P = 2\gamma/R$.

Otra manifestación del fenómeno se observa en el ascenso o descenso de nivel en el interior de un tubo capilar de radio r cuando este se sumerge en un recipiente donde la superficie del líquido es totalmente plana.

Para ángulos de contacto entre vidrio-líquido menores que 90° , el menisco formado es cóncavo hacia arriba y como se mencionara la presión es mayor que en el lado convexo; consiguientemente, para lograr el equilibrio hidrostático el menisco asciende una altura h dada por $2\gamma\cos\theta/g\rho r$ (siendo ρ la densidad del líquido y g la aceleración de la gravedad).

Por otra parte, para ángulos de contacto mayores que 90° , la superficie libre exhibe forma convexa y por lo tanto la condición de equilibrio se alcanza cuando el nivel desciende una altura h definida por la ecuación anterior, Figura VIII 1

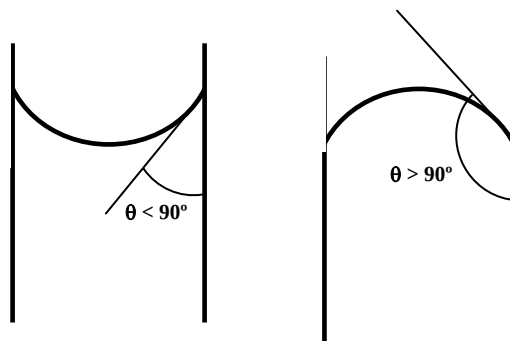


Figura VIII.1. Tipos de meniscos formados en el interior de un tubo capilar

Con respecto a lo mencionado anteriormente, se concluye entonces que la razón física para la existencia de la elevación y depresión capilar es la diferencia de presión en las caras interior y exterior de una superficie líquida de forma curva. Asimismo, el término *capilaridad* se define como el movimiento de un líquido causado por su propia energía libre superficial.

Por otra parte, la fuerza en la interfase sólido-líquido (por ejemplo, partícula de pigmento-vehículo) se denomina *tensión interfásial*. Debido a las fuerzas que actúan entre las propias moléculas del líquido y entre éstas y las del material sólido con el cual está en contacto, la superficie de una gota de líquido es generalmente curva (menisco).

La naturaleza de la curvatura depende de la mayor o menor fuerza de atracción mutua entre líquido y sólido; en el primer caso, el líquido humecta el sólido mientras que en el segundo el sólido no resulta mojado por el líquido (menor afinidad molecular líquido/sólido que entre las del propio líquido).

En general, para sistemas sólido-líquido resulta una buena aproximación expresar la tensión interfásial presente durante el proceso de humectación como la diferencia entre las tensiones involucradas inicialmente (principio de neutralización de Young), es decir $\gamma_{SL} = \gamma_S - \gamma_L$ si $\gamma_S > \gamma_L$ ó $\gamma_{LS} = \gamma_L - \gamma_S$ si $\gamma_L > \gamma_S$, donde γ_{SL} es la tensión en la interfase mientras que γ_S y γ_L son las tensiones superficiales del sólido y del líquido respectivamente.

Este postulado adquiere exactitud a medida que el ángulo de contacto entre ambas fases se aproxima a su mínimo valor ($\theta = 0^\circ$), o por el contrario, cuando toma los valores máximos ($\theta = 180^\circ$). Otra consideración de importancia, es que la tensión superficial decrece con el aumento de la temperatura y es generalmente poco modificada con el cambio de la presión de la fase gaseosa.

VIII.3 MEDICIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL DE LÍQUIDOS

Los métodos usualmente empleados en la industria son los siguientes:

VIII.3.1 Método del ascenso capilar

Constituye el más exacto para determinar la tensión superficial de un líquido, Figura VIII.2. Considerando un ángulo $\theta = 0^\circ$, si se conoce el ascenso capilar h del líquido y el radio r del tubo se puede calcular la tensión superficial por medio de la ecuación $\gamma = \frac{1}{2}hg\rho r$, donde como ya se mencionara, ρ representa la densidad del líquido y g es la aceleración de la gravedad. Con el fin de evitar la determinación de r , es válido comparar el ascenso capilar de un líquido con el de otro tomado como referencia cuya tensión superficial se conoce.

Asimismo, para obtener grados de exactitud mayores se deben aplicar una serie de correcciones ya que en tubos capilares de diámetro finito el menisco no es esférico y su radio de curvatura es en general diferente al del tubo. De este modo, para diámetros internos muy pequeños, considerando un menisco hemiesférico y un ángulo de contacto θ cercano a 0° , las desviaciones se corrigen sumando $1/3 r$ al ascenso capilar y la tensión superficial queda definida entonces por $\gamma = \frac{1}{2} (h + 1/3 r)g\rho r$.

VIII.3.2 Método de la presión máxima de burbuja

Este método está basado en la determinación de la presión de aire necesaria para formar una burbuja en el extremo inferior de un tubo de radio r , sumergido en un líquido a una profundidad z , Figura VIII.3.

La presión P está conformada por la suma de la presión hidrostática a la altura z y el exceso de presión sobre el lado cóncavo de la superficie de la burbuja de radio b . Luego, cuando este último es igual al del tubo, es decir que la burbuja se presenta como una semiesfera siendo su radio el mínimo posible, la presión de aire es máxima y la burbuja se

rompe. La ecuación que describe la presión en la condición anteriormente mencionada está dada por $P_{\text{Máx}} = z\rho g + 2\gamma/r$.

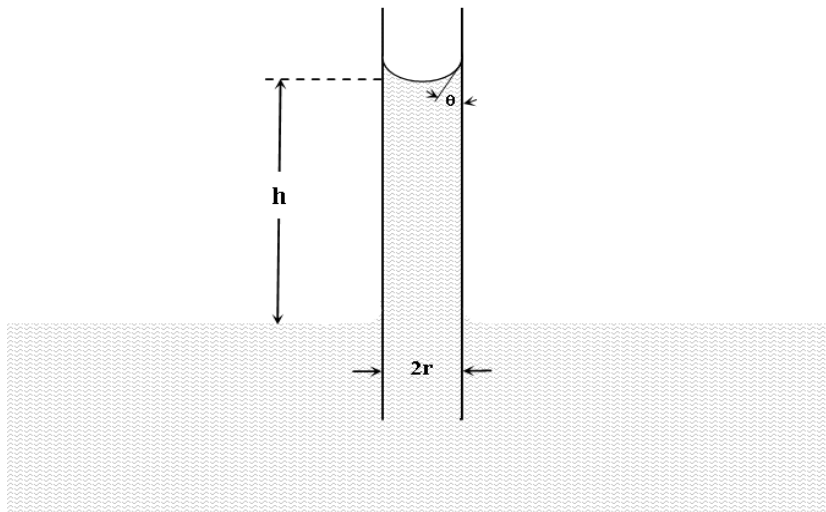
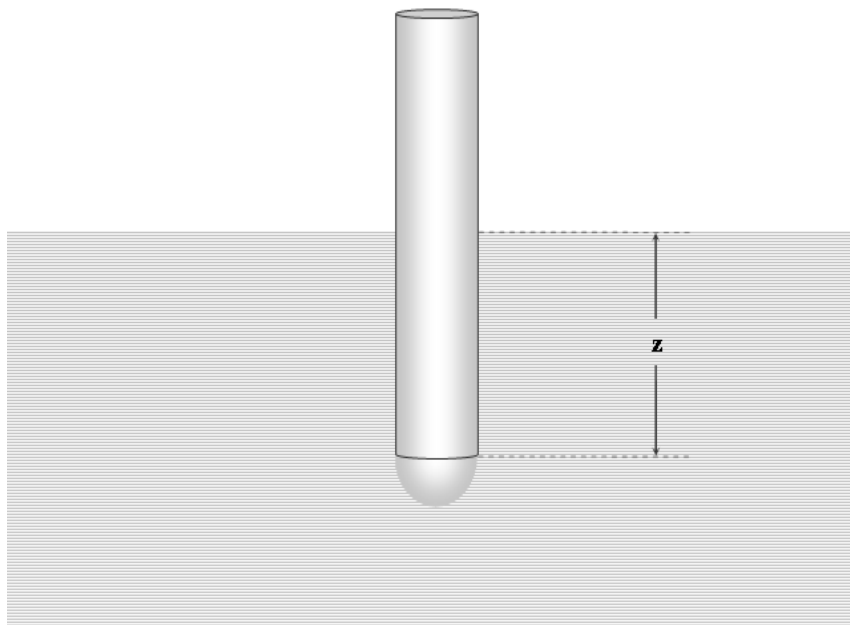


Figura VIII.2. Método del ascenso capilar



**Figura VIII.3. Método de la presión máxima de burbuja
VIII.3.3 Método del peso de la gota**

Este procedimiento comprende la formación gradual de una gota en el extremo inferior de un tubo de radio r ; de esta manera, la gota aumenta

su tamaño hasta que la tensión superficial del líquido que la originó no puede resistir su peso y en consecuencia se desprende del tubo.

Con el fin de interpretar el proceso, se ha desarrollado una ecuación semi-empírica que considera que la masa aparente m de la gota que abandona el tubo de radio r está dada por $mg = f\gamma 2\pi r$, donde f es el factor de corrección y m está definida por $m = m_0 (\rho_L - \rho_a)/\rho_L$; en esta última ecuación m_0 representa la masa de la gota en el vacío y ρ_L y ρ_a son respectivamente las densidades del líquido y del medio circundante.

En los ensayos se observa que durante el desprendimiento una porción de la gota queda retenida en el extremo del tubo, Figura VIII.4; por consiguiente, la masa considerada en el modelo ideal es mayor que en los casos prácticos.

Para corregir esta desviación se emplea el citado factor f que depende de la relación r/v^3 , donde v es el volumen de la gota. Los valores de f han sido tabulados experimentalmente para líquidos de tensión superficial conocida empleando tubos de diferentes radios.

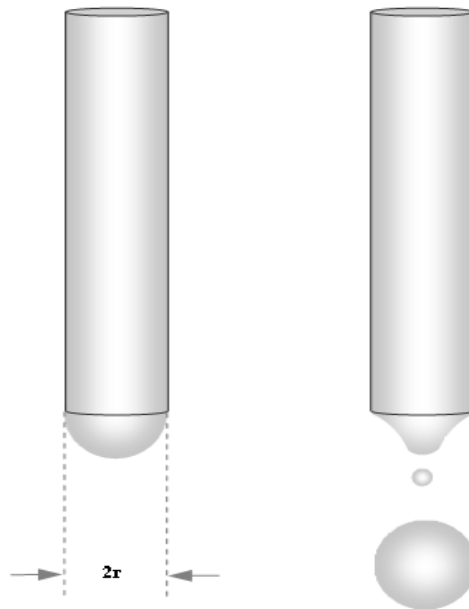


Figura VIII.4. Método del peso de la gota

Este método también es empleado para la comparación de tensiones superficiales utilizando como patrón un líquido de tensión superficial conocida; de este modo, si m_1 y m_2 son los pesos medios de las gotas que caen, se obtiene $\gamma_1/\gamma_2 = m_1 f_1/m_2 f_2$.

Finalmente, cuando los volúmenes de las gotas de ambos líquidos son similares, se puede considerar que f_1 y f_2 son casi idénticos.

VIII.3.4 Método del desprendimiento del anillo

El tensiómetro de Du Noüy permite medir de manera sencilla la fuerza necesaria para extender una película líquida, Figura VIII.5. Para tal fin, el dispositivo posee un anillo horizontal de alambre de platino de radio R fijo a un brazo de la balanza que se sumerge en el líquido en examen.

Por medio de un alambre de torsión se aplica una fuerza al otro brazo de la balanza hasta que el anillo se separa de la superficie del líquido. Por consiguiente, la fuerza necesaria para producir el desprendimiento es $F = 2 (2 \pi R \gamma)$, ya que el contacto entre el líquido y el anillo debe romperse en la circunferencia interior y en la exterior del mismo. Por su parte, este método requiere de un factor de corrección empírico f , que toma en cuenta la forma del líquido elevado por el anillo y el valor del diámetro del alambre ($2r$).

VIII.4 DETERMINACIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL DE SÓLIDOS

La determinación en forma absoluta de la tensión superficial de sólidos es dificultosa; sin embargo, resulta posible obtener una relación entre la tensión interfásica que presenta una gota de líquido sobre una superficie sólida y el ángulo de contacto entre ambas fases.

De este modo y para la hipótesis $\gamma_L > \gamma_S$, utilizando el principio de neutralización de Young y la ecuación de equilibrio deducida del diagrama vectorial aplicado en la interfase sólido-líquido en la que $\gamma_S = \gamma_{LS} + \gamma_L \cos \theta$, se obtiene una aproximación al valor de la tensión superficial del sólido a través de la siguiente expresión $\gamma_S \approx \gamma_L(1 + \cos \theta)/2$.

La Figura VIII.6 muestra el citado diagrama vectorial. Este desarrollo permite concluir que para superficies sólidas en las cuales el ángulo de contacto es de 90° , la tensión superficial del sólido presenta la mitad del valor de la tensión superficial del líquido; asimismo, para superficies lisas en las que el ángulo de contacto toma el valor 0° , la tensión superficial del sólido y del líquido exhiben el mismo valor (tensión superficial crítica del sólido).

Finalmente, cabe mencionar que las tensiones superficiales de los pigmentos oscilan entre 20 y 60 dina.cm⁻¹.

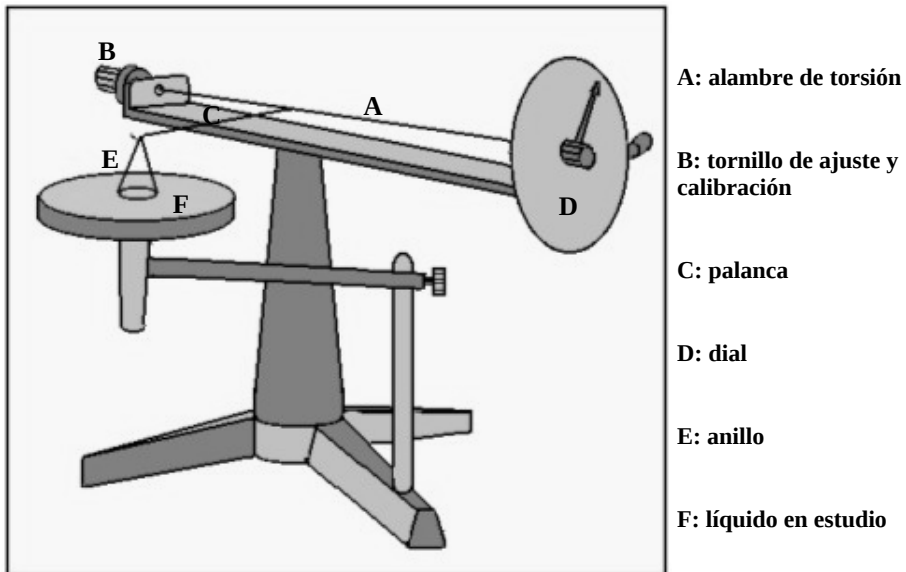


Figura VIII.5. Método del desprendimiento del anillo: Tensiómetro de Du Nöuy

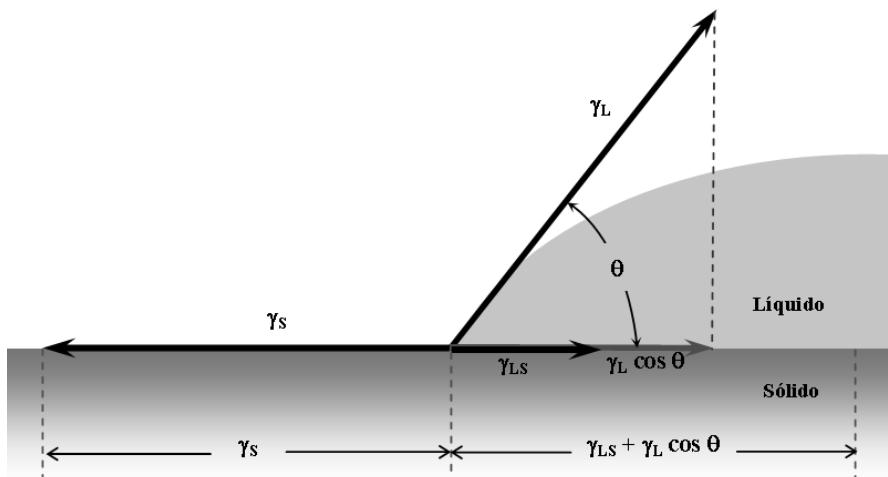


Figura VIII.6. Diagrama vectorial en la interfase sólido-líquido

VIII.5 EVALUACIÓN DE LA RUGOSIDAD DE SUPERFICIES SÓLIDAS

Uno de los métodos prácticos para cuantificar la rugosidad consiste en la determinación de los valores de los ángulos de contacto.

Para tal fin, en un sistema sólido-líquido de tensiones superficiales γ_S y γ_L respectivamente, se procede a obtener la relación entre el valor del coseno del ángulo que presenta la fase líquida dispuesta en forma de gota sobre la superficie sólida de rugosidad F y el citado valor para el mismo sistema pero con la superficie sólida totalmente lisa.

En aquellos casos en los que resulta imposible obtener una superficie con la particularidad mencionada, esta puede reemplazarse por otro material liso que ofrezca un contacto perfecto (como por ejemplo un líquido), de idéntica tensión superficial que γ_S .

Experimentalmente, se observa entonces que para el primer caso, el sistema correspondiente al sólido liso exhibe un ángulo θ mayor que aquel que presenta la gota sobre la superficie rugosa, es decir $\theta > \theta_F$, Figura VIII.7; en el otro extremo se obtiene $\theta < \theta_F$, Figura VIII.8.

De este modo se concluye que según el diagrama vectorial, el valor de la componente de la tensión superficial del líquido proyectada sobre el área del sólido es siempre mayor en valor absoluto cuando la superficie presenta cierta rugosidad.

Este concepto es fundamental en cuanto se deduce que el aumento de rugosidad debe favorecer la humectación en los casos en que θ_F es menor que 90° y promover el efecto opuesto cuando θ_F es mayor que dicho valor.

En consecuencia, se concluye que la relación entre las componentes $\gamma_L \cos \theta_F$ y $\gamma_L \cos \theta$ define el factor de rugosidad F , es decir $F = \cos \theta_F / \cos \theta$.

Los valores relativos de las tensiones superficiales determinan el tipo de perfil que adopta la gota.

En general, valores similares establecen ángulos de contacto cercanos a 0° y bajas tensiones interfasiales (buena humectación de la superficie sólida).

Por el contrario, si las tensiones superficiales son muy diferentes resultan ángulos cercanos a 180° y tensiones interfasiales altas (no existe humectación).

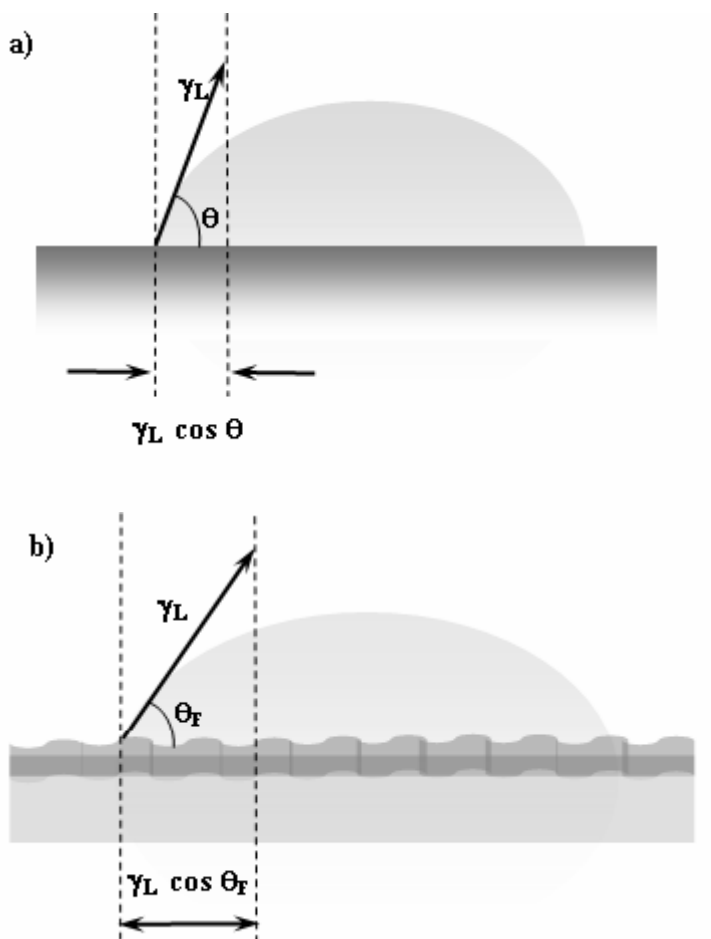


Figura VIII.7. Perfil de la gota para ángulos de contacto menores que 90°a) sobre sólidos lisos; b) en superficies rugosas

VIII.6 HUMECTACIÓN DE LAS PARTÍCULAS DE PIGMENTO

Durante la incorporación de pigmentos sobre la superficie libre de un vehículo, se observan tres etapas perfectamente diferenciadas:

VIII.6.1 Adhesión

La primera etapa se define como adhesión e involucra el contacto de las partículas asociadas del pigmento (aglomerados) de una determinada rugosidad superficial con el vehículo, Figura VIII.9. Considerando un área cuadrada de 10 mm de lado y antes que el

contacto se implemente, la energía libre superficial del líquido es la tensión superficial γ_L .

En lo referente al sólido, el área real de contacto depende de la rugosidad y en consecuencia para estimar la energía libre superficial debe contemplarse el factor de rugosidad F definido para este efecto como la relación entre el área real A_r y el área geométrica A_g ; así, la energía libre superficial y por lo tanto la tensión superficial corregida es $F \gamma_s$. La energía libre total antes del contacto es G_i y está dada por $\gamma_L + F \gamma_s$.

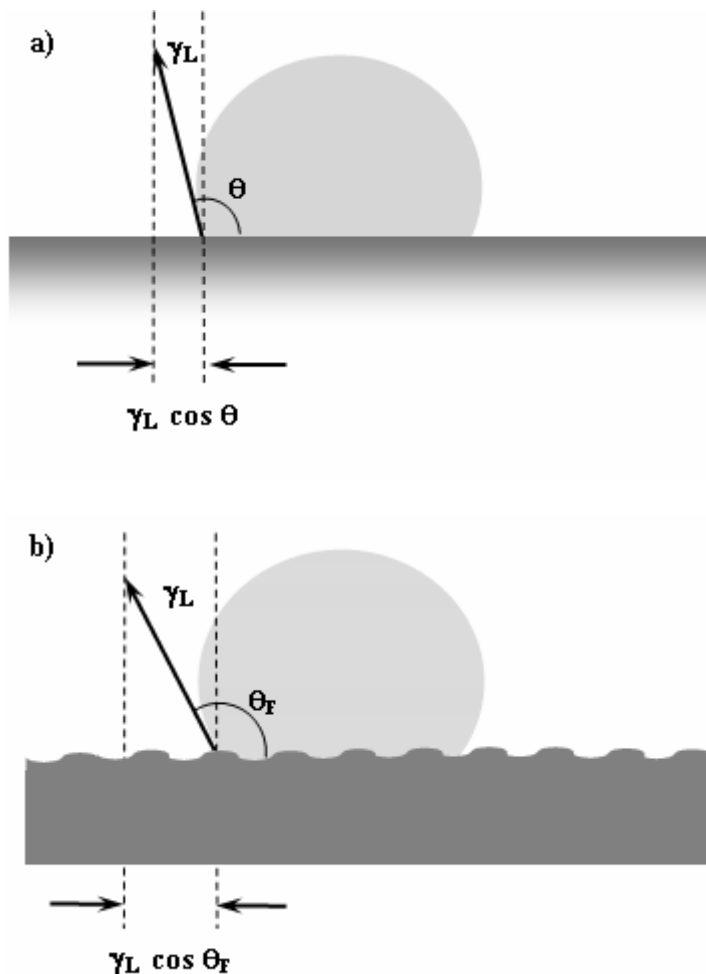


Figura VIII.8. Perfil de una gota para ángulos de contacto mayores que 90°: a) sobre sólidos lisos; b) en superficies rugosas

Una vez que el contacto entre las dos fases se ha producido (resulta oportuno mencionar que no toda el área real del sólido A_r está necesariamente involucrada), la superficie del líquido inicialmente de 100 mm^2 debe extenderse para humectar un área irregular del sólido ligeramente superior debido a su rugosidad.

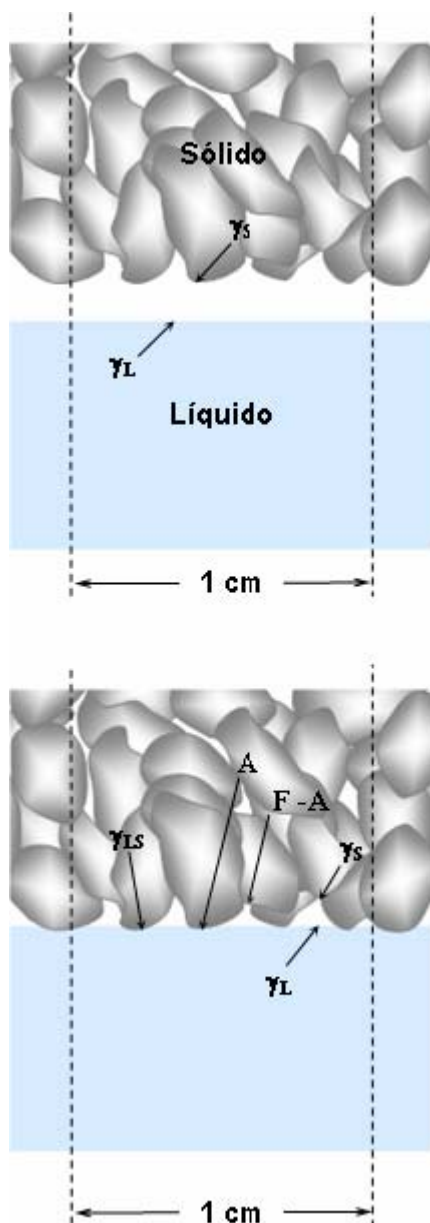


Figura VIII.9. Adhesión

Sea A la superficie del sólido efectivamente mojada por el líquido ($A \leq A_r$); para un contacto completo $A = A_r$ y por lo tanto $A = F$ ya que $A_g = 100 \text{ mm}^2$. En lo referente al líquido, la fracción del área de 100 mm^2 no extendida y que por lo tanto no entra en contacto con el sólido es $(F - A) / F$. Se observa que en la post-adhesión la energía libre superficial G_f es la siguiente:

$$G_f = \gamma_L (F - A) / F + \gamma_S (F - A) + \gamma_{LS} A$$

donde γ_{LS} es la tensión interfásica entre el líquido y el sólido. Se concluye que si $G_f < G_i$ resulta una adhesión espontánea mientras que en la situación inversa debe entregarse energía externa para promover la adhesión. La diferencia entre G_f y G_i es el llamado trabajo de adhesión W_A :

$$W_A = (-A / F) [(\gamma_S - \gamma_{LS}) F + \gamma_L]$$

Un análisis de la ecuación anterior permite concluir que se alcanza un valor negativo (proceso espontáneo) en aquellos casos en que $\gamma_S > \gamma_L$, dado que γ_{SL} es inferior a γ_S ; en el otro extremo, cuando $\gamma_L > \gamma_S$ no se puede realizar ninguna generalización con esta ecuación. En lo referente a la rugosidad del sólido, particularmente cuando el mojado es completo ($F = A$), esta actúa favoreciendo la adhesión por parte del líquido.

Un caso especial de adhesión se presenta cuando dos superficies del mismo líquido se ponen en contacto, obteniéndose una sola fase (ausencia de interfase). Este tipo de adhesión se conoce con el nombre de cohesión. Un análisis de este sistema indica que G_i es la suma de γ_L aportada por ambas superficies, es decir que $G_i = 2 \gamma_L$.

El estado final del sistema exhibe un valor $G_f = 0$; se concluye que la adhesión de dos superficies del mismo líquido es espontánea y que el trabajo de cohesión es igual a $-G_i$.

La dificultad para predecir la viabilidad de la humectación en los casos en que $\gamma_S < \gamma_L$ se subsana obteniendo la relación entre $(\gamma_S - \gamma_{SL})$ y ángulo θ .

Para tal fin, se utiliza la relación deducida del diagrama vectorial para el equilibrio sólido - líquido, en la cual $(\gamma_S - \gamma_{SL}) = \gamma_L \cos \theta$; reemplazando entonces esta expresión en la ecuación que proporciona el trabajo de adhesión para una superficie que se encuentra completamente humectada ($A = F$), se obtiene $W_A = - [\gamma_L (F \cos \theta + 1)]$, o bien utilizando la definición del factor de rugosidad F , se puede escribir también como $W_A = - [\gamma_L (\cos \theta_F + 1)]$.

Por consiguiente, el desarrollo permite inferir que la adhesión espontánea para el sistema $\gamma_s < \gamma_L$, ocurre para ángulos menores que 90° . Por otro lado, si la superficie es rugosa y el ángulo de contacto es mayor que 90° , la adhesión puede no ocurrir; en consecuencia, el aumento de la rugosidad en este caso convierte a la adhesión en un hecho menos probable.

Efectuando el mismo desarrollo para superficies planas completamente lisas, el trabajo de adhesión está dado por $W_A = -[\gamma_L(1+\cos\theta)]$. Se observa entonces, que para ángulos de contacto de 0° el trabajo de adhesión entre el sólido y el líquido es igual al trabajo de cohesión del líquido ($W = -2 \gamma_L$); por lo tanto, el líquido se adhiere espontáneamente sobre la superficie, ya que para el sistema es indiferente si el líquido se encuentra en contacto consigo mismo o con el sólido. Por otra parte, si $\theta = 180^\circ$ el líquido no moja ni se adhiere sobre el sólido.

VIII.6.2 Penetración

La etapa siguiente al proceso de humectación se llama penetración; en ella, el vehículo ingresa por capilaridad al interior de los poros de las partículas de pigmento o bien a los intersticios del conjunto de partículas o agregados, Figura VIII.10.

En este caso, la constitución de asociaciones de partículas disminuye el rendimiento de la penetración, ya que en un principio ésta sólo tiene lugar en la superficie externa; de este modo, el núcleo del conjunto permanece aislado (pigmento parcialmente humectado) debido a que el aire ocluido en los intersticios retarda el acceso del vehículo y por lo tanto la humectación interna.

La velocidad de penetración del vehículo en los intersticios o poros (capilares) de agregados de partículas de pigmento se cuantifica según la ecuación dada por $v = \frac{1}{4} (\gamma_L r \cos\theta / \mu L)$; se observa que la citada velocidad varía en forma directa con la tensión superficial del vehículo γ_L , el radio capilar r y el coseno del ángulo de contacto θ ; además es inversamente proporcional a la profundidad de penetración L y a la viscosidad del vehículo μ .

Por su parte, el análisis de la expresión revela que para asegurar la rápida penetración del vehículo es necesario un alto valor de la tensión superficial del mismo, así como también un muy bajo valor del ángulo de contacto; debido a que estas dos hipótesis son contradictorias, se concluye que para lograr un resultado efectivo el requisito fundamental es asegurar un ángulo de contacto cercano a 0° aún con valores moderados de la tensión superficial del vehículo.

Implementando un análisis similar al anteriormente realizado para la adhesión, se considera la energía libre total G_i presente en las superficies antes que la penetración tenga lugar y la energía libre total G_f que corresponde a las interfases luego de la penetración. En este caso:

$$G_i = \gamma_S F$$

$$G_f = \gamma_L (F - A) / F + \gamma_S (F - A) + \gamma_{LS} A$$

El trabajo de penetración (W_P) es igual a la diferencia entre G_f y G_i y por lo tanto se concluye que si el valor de G_f es inferior a G_i la penetración es espontánea; de este modo se obtiene:

$$W_P = (-A / F) [(\gamma_S - \gamma_{LS}) F - \gamma_L (F - A) / A]$$

Un desarrollo análogo al realizado en la ecuación que interpreta el trabajo de adhesión, permite concluir también que la penetración es espontánea cuando $\gamma_S > \gamma_L$ (y en consecuencia $\gamma_S > \gamma_{SL}$) y además, que el aumento de rugosidad promueve la penetración.

En cambio, puede ser espontáneo o no serlo en los casos en que $\gamma_S < \gamma_L$; del análisis de la ecuación que relaciona el trabajo en función del ángulo de contacto θ , dada por $W_P = - [\gamma_L (F \cos \theta)]$ o bien $W_P = - [\gamma_L (\cos \theta_F)]$, se deduce que la penetración espontánea solo ocurre para ángulos menores que 90° tanto en superficies lisas como rugosas; además, la rugosidad del sólido acentúa tanto la penetración como la acción repelente según el valor del ángulo de contacto.

VIII.6.3 Propagación

Finalmente, tiene lugar la propagación o extensión del proceso de humectación; en esta etapa el vehículo fluye sobre la superficie formando una película de reducido número de moléculas de espesor, Figura VIII.11. En este sistema se observan dos interfases perfectamente diferenciadas: líquido-sólido rugoso parcialmente humectado y líquido-aire.

La energía libre total inicial del sistema corresponde a la tensión superficial del sólido rugoso, es decir $G_i = \gamma_S F$; en cambio, la energía libre total final del sistema G_f está dada por la suma de la tensión superficial del sólido correspondiente al área sin humectar $\gamma_S(F-A)$, la tensión interfasial del sólido humectado ($\gamma_{LS} A$), la tensión superficial de la interfase líquido-aire (γ_L) y finalmente la tensión superficial del líquido

del área no extendida $\gamma_L (F-A) / F$; en consecuencia, la energía libre total final G_f es la siguiente:

$$G_f = \gamma_S (F-A) + \gamma_{LS} A + \gamma_L + \gamma_L (F - A) / A$$

De manera similar a las etapas anteriores, la propagación o extensión del proceso de humectación involucra un trabajo cuya magnitud es la diferencia entre G_f y G_i y se puede expresar como:

$$W_E = (-A / F) [(\gamma_S - \gamma_{LS}) F - \gamma_L (2 F - A) / A]$$

En este caso, para asegurar la espontaneidad del proceso no es suficiente que la tensión superficial del sólido sea mayor que la del líquido, sino que es necesario corroborar que $F (\gamma_S - \gamma_{LS}) > \gamma_L$ para superficies rugosas y que $(\gamma_S - \gamma_{LS}) > \gamma_L$ para superficies lisas.

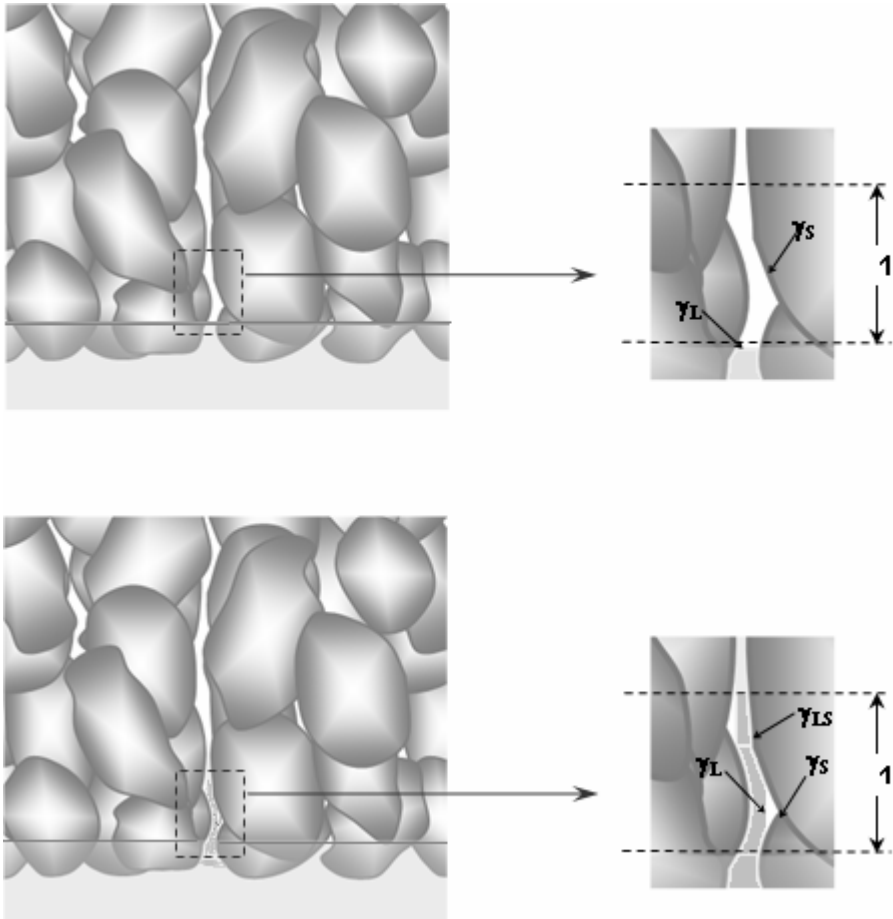


Figura VIII.10. Penetración

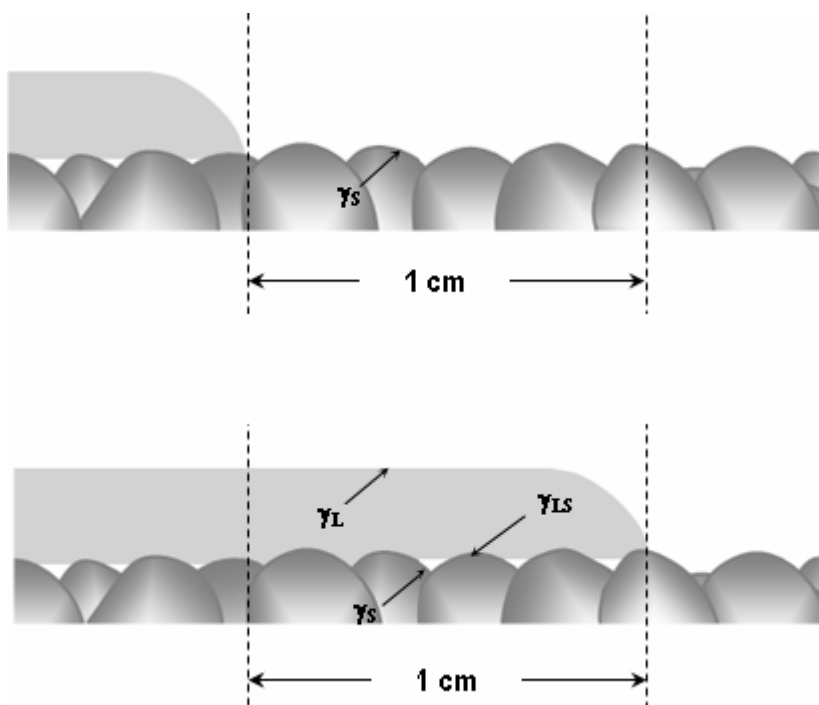


Figura VIII.11. Propagación

Para $\gamma_s < \gamma_L$, el trabajo de propagación sobre una superficie rugosa en función del ángulo de contacto θ se expresa a través de $W_E = - [\gamma_L(F\cos\theta-1)]$ o $W_E = - [\gamma_L(\cos\theta_F-1)]$; esto significa que para ángulos menores que 90° la propagación sólo se encuentra favorecida para altas rugosidades del sólido, es decir que el término $F \cos \theta$ debe ser mayor que 1; además, se observa que para ángulos mayores que 90° domina el trabajo de contracción.

Se concluye que para superficies sólidas completamente lisas y para cualquier valor del ángulo θ tiene lugar el trabajo de contracción W_C (no se verifica propagación).

VIII.7 TRABAJO DE HUMECTACIÓN

El trabajo de humectación (W_H) refiere en términos energéticos la inmersión de un cuerpo sólido en el seno de un líquido; además, considera el desarrollo del proceso de humectación en las tres etapas anteriormente mencionadas (adhesión, penetración y propagación o extensión).

Es posible arribar al mismo resultado (igual valor de W_H) solo teniendo en cuenta la energía libre inicial total (antes de la inmersión) y la

energía libre final total (sólido completamente sumergido), pero se debe poner atención a que ninguna de las etapas involucradas sea retardada o bloqueada, es decir por ejemplo que un agregado de partículas de pigmento que ha sido fácilmente penetrado por el vehículo luego presente resistencia a la inmersión completa, Figura VIII.12.

La ecuación que describe el trabajo de humectación de una partícula de pigmento de forma irregular está dada, como ya se mencionara, por la suma de los tres trabajos involucrados, es decir $W_H = W_A + W_P + W_E$. De este modo, para una superficie completamente humectada la expresión que describe el proceso es la siguiente

$$W_H = -(\gamma_S - \gamma_{LS}) F A_A - \gamma_L A_A - (\gamma_S - \gamma_{LS}) F A_P - (\gamma_S - \gamma_{LS}) F A_E + \gamma_L A_E$$

donde A_A , A_P y A_E son el área geométrica total de adhesión, de penetración y de propagación respectivamente.

Dado que para una partícula de forma irregular se puede lograr una aproximación al volumen real a través de la construcción de su cuerpo con infinitos prismas rectangulares, se deduce que para cada área geométrica de adhesión existe un área geométrica de propagación de iguales dimensiones.

Además, la suma de las tres áreas mencionadas multiplicadas por el factor de rugosidad F , da como resultado el área externa real del sólido, Figura VIII.13.

Consiguientemente, a través de la aplicación de estos conceptos a la ecuación que describe el trabajo de humectación, esta queda resumida según la expresión dada por $W_H = -FA_g(\gamma_S - \gamma_{LS})$.

Asimismo, utilizando el diagrama vectorial se puede formular dicho trabajo en función del ángulo de contacto θ , tal cual como indica la siguiente ecuación $W_H = -FA_g\gamma_L\cos\theta$.

De este modo, se observa que para el régimen $\gamma_S < \gamma_L$ y solo para superficies rugosas, (debido a que en superficies lisas la propagación no se lleva a cabo) el proceso de humectación se encuentra favorecido para ángulos de contacto menores que 90° .

Esto último sugiere la utilización de líquidos que posean tensiones superficiales relativamente bajas; así, por ejemplo, se prefiere el uso de solventes alifáticos en reemplazo de los aromáticos, ya que los primeros poseen menor tensión superficial y en consecuencia otorgan mejores resultados durante el proceso de humectación.

Por el contrario, en el caso de formulaciones con partículas de pigmento de alta tensión superficial (régimen $\gamma_s > \gamma_L$), la tensión superficial del vehículo admite ser maximizada; ello permite, por ejemplo, la utilización de solventes aromáticos.

Finalmente, la adición de agentes tensioactivos de alto rendimiento siempre favorece el proceso de humectación; estos pueden disminuir la tensión superficial de la fase líquida al ubicarse en la interfase en contacto con el aire, o adsorberse en la superficie de la partícula de pigmento provocando una reducción de la tensión interfasial.

En lo referente a la humectación de las partículas de pigmento precipitadas en fase acuosa o provistas de humedad durante el almacenamiento, el procedimiento usualmente empleado en la dispersión involucra la incorporación directa de las mismas en el vehículo sin realizar operaciones intermedias tales como secado y pulverización.

Como se mencionara anteriormente, la presencia de humedad en la superficie del pigmento es un factor determinante durante la humectación, ya que las fuerzas de acción capilar producen la atracción de las partículas obligándolas a conformarse en agregados.

No obstante, si las materias primas han sido adecuadamente seleccionadas y la composición correctamente formulada, las partículas de pigmento se rodean de manera preferencial de la fase no acuosa despojándose del agua previamente contenida; así, la energía implicada en este proceso se denomina *trabajo de transferencia*.

Por consiguiente es de sumo interés hallar los valores relativos de las tensiones superficiales para los cuales la operación de transferencia obtiene el máximo rendimiento.

Para efectuar el desarrollo se considera la hipótesis más general en la cual el valor de la tensión superficial del sólido (γ_s) es menor que la de la fase acuosa (γ_A) pero mayor que la tensión superficial del vehículo (γ_L).

El análisis contempla en la etapa inicial un sistema formado por una partícula irregular de pigmento rodeada por una capa mono molecular de agua, inmediatamente luego de haber sido sumergida en el vehículo para efectuar la correspondiente dispersión y la etapa final queda definida por la partícula sólida en el instante posterior al desprendimiento de la capa acuosa; para facilitar el desarrollo se toma como sistema un área cuadrada de 100 mm de lado, Figura VIII.14.

Aplicando un balance de energía libre en la etapa inicial, se obtiene que $G_i = \gamma_{AS}A_S + \gamma_{AL}A_A$, siendo A_S y A_A las áreas reales en la interfase entre la partícula sólida y la capa acuosa, y entre la zona acuosa y el vehículo respectivamente; debido a que la capa acuosa es de tamaño molecular y se ubica sobre la partícula de pigmento copiando la topografía de su superficie externa, se puede considerar que ambas áreas poseen iguales dimensiones.

Además, con la finalidad de simplificar los cálculos se ha tomado una porción de 100 mm^2 como área geométrica de referencia y en consecuencia A_S puede reemplazarse por el factor de rugosidad F .

La energía libre inicial queda entonces definida por $G_i = \gamma_{AS}F + \gamma_{AL}F$. Análogamente, la energía libre final está dada por $G_f = \gamma_{SL}F + \gamma_{AL}F$.

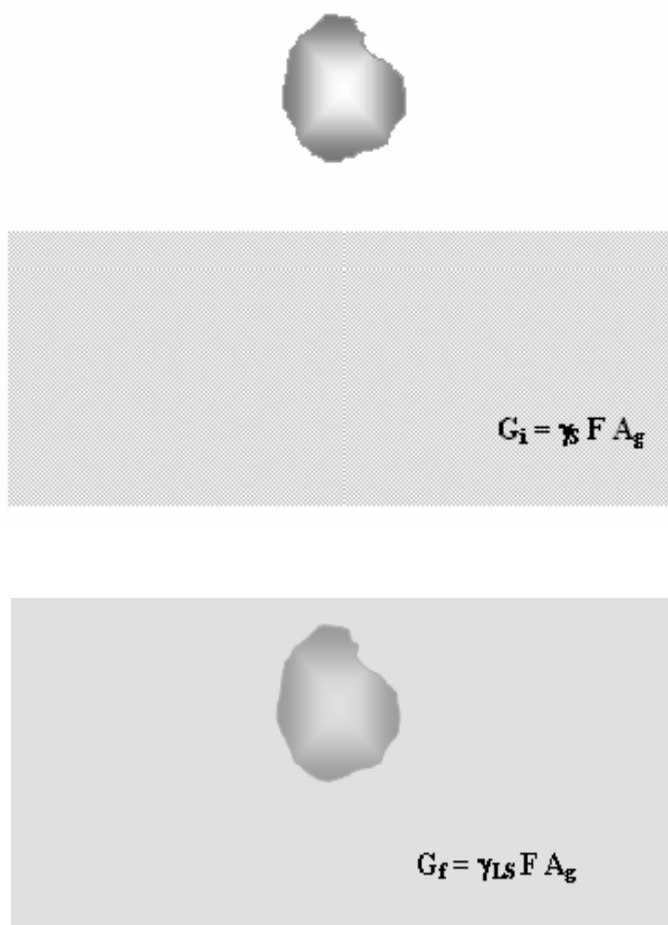


Figura VIII.12. Trabajo de humectación

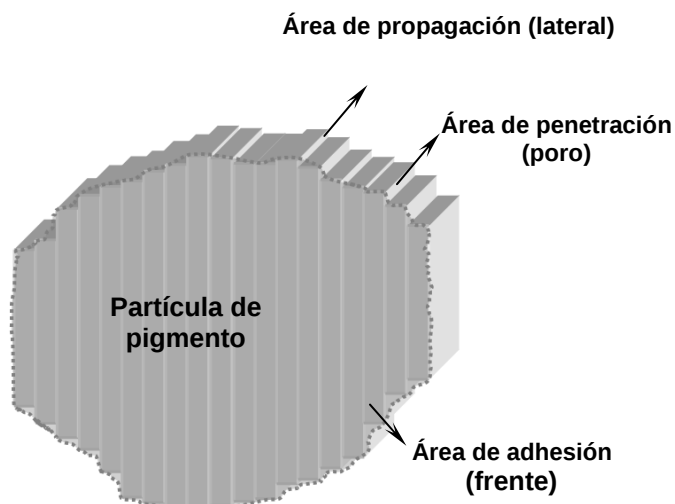


Figura VIII.13. Aproximación del área externa de una partícula de pigmento a través de prismas rectangulares

De este modo, el trabajo de transferencia (definido como la diferencia entre la energía libre final y la energía libre inicial) debe presentar, como ya se mencionara un valor negativo para asegurar la espontaneidad del proceso.

Aplicando el principio de neutralización de Young a las respectivas tensiones interfasiales, se obtiene entonces $W_T = 2F(\gamma_S - \gamma_A) + \gamma_A - \gamma_L$.

Se observa que en el caso extremo en el cual γ_S y γ_A son idénticos en magnitud, el trabajo de transferencia exhibe valores positivos; esto último permite afirmar que la partícula continúa rodeada de agua.

Si se efectúa un razonamiento similar para valores iguales de γ_S y γ_L , la ecuación anterior puede redefinirse como $W = (\gamma_S - \gamma_A)(2F-1)$; el análisis de esta expresión permite concluir para la hipótesis planteada, que el primer factor presenta siempre valores negativos mientras que el segundo exhibe valores positivos y consiguientemente, la partícula de pigmento está completamente rodeada de vehículo.

En consecuencia, los valores relativos de las energías superficiales conducen el proceso de desplazamiento de las partículas de pigmento; además, de ello se deduce que la transferencia se produce hacia la fase que posee el valor de tensión superficial más cercano a la del sólido.

VIII.8 TRABAJO DE FLOCULACIÓN

El concepto de floculación describe el proceso mediante el cual las partículas de pigmento que se encuentran aisladas en el seno del vehículo son inducidas a adherirse entre sí, ya sea como consecuencia de la naturaleza del vehículo, por las características del pigmento o por la presencia de agentes que favorezcan la atracción; como resultado de esta unión, las partículas se ordenan de manera similar a los eslabones de una cadena para constituir luego una estructura en forma de red.

Cabe mencionar que existe una diferencia fundamental entre la conformación de agregados y las formas floculares; en el primer caso, las partículas de pigmento sin humectar se mantienen unidas como consecuencia de sus propias fuerzas superficiales y los espacios interparticulares se encuentran ocupados por aire. Por el contrario, los flóculos se originan luego del proceso de humectación, es decir que los espacios entre las partículas están ocupados por vehículo, Figura VIII.15.

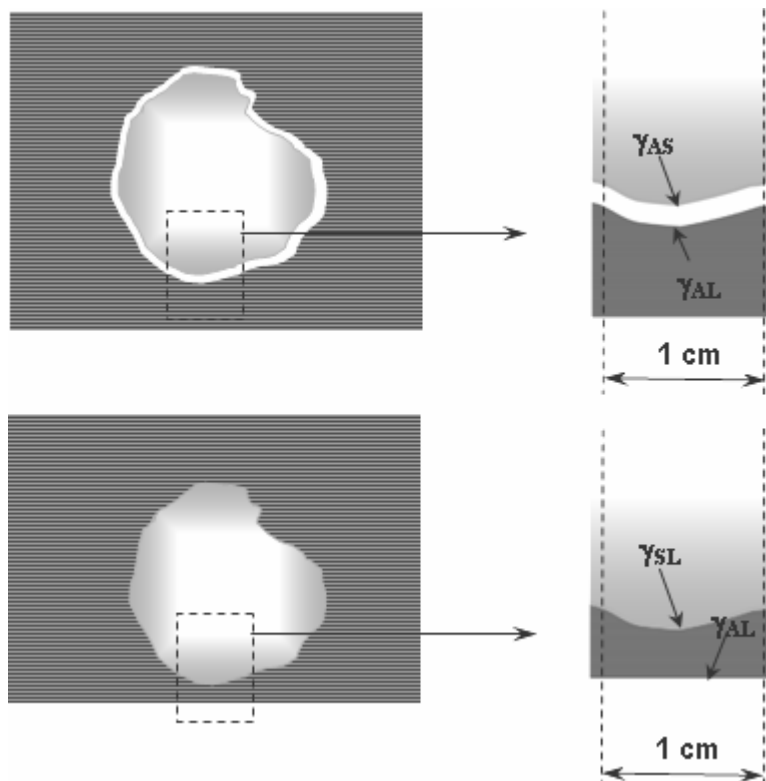


Figura VIII.14. Trabajo de transferencia

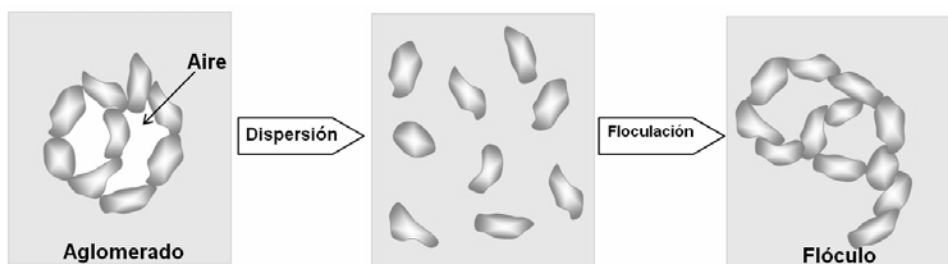


Figura VIII.15. Floculación de las partículas de pigmento

Con respecto a las causas que promueven la floculación, el hecho más común se presenta cuando el pigmento ya humectado posee áreas activas en su superficie que ejercen atracción sobre otras partículas cargadas en forma opuesta.

Por otra parte, la adsorción de humedad sobre áreas localizadas también origina la interacción entre las mismas. Según la magnitud de estas fuerzas, el grado de floculación varía desde la formación de moderados centros de floculación hasta la disposición de las partículas en una estructura cerrada.

Asimismo, la floculación también se puede describir desde el punto de vista de la energía superficial y es factible hallar los valores de las tensiones superficiales del sistema para los cuales la probabilidad de ocurrir sea mínima. De este modo, si se consideran dos partículas sólidas que se encuentran aisladas en el seno del vehículo, la energía libre total inicial es la suma de las tensiones interfasiales γ_{LS} , $G_i = 2 \gamma_{LS}$.

La energía libre total final luego del contacto entre sus caras es cero; por lo tanto el trabajo de floculación está dado por la magnitud de $-G_i$. Además, la aplicación del principio de neutralización permite obtener las ecuaciones que describen el trabajo de floculación para los distintos valores relativos de las tensiones superficiales, es decir que:

$$W_F = -2 (\gamma_L - \gamma_S) \text{ para } \gamma_L > \gamma_S, \text{ y } W_F = -2 (\gamma_S - \gamma_L) \text{ para } \gamma_S > \gamma_L$$

Finalmente, se concluye que la floculación no se produce si existe igualdad entre el valor de la tensión superficial de las partículas de pigmento y la tensión superficial del vehículo.

Asimismo, está demostrado experimentalmente que es óptimo reducir ligeramente el valor de la tensión superficial del vehículo por debajo del valor de la tensión superficial del pigmento, ya que no sólo se evita la

floculación sino que permite la humectación espontánea de las partículas.

VIII.9 REOLOGÍA DE LA DISPERSIÓN DE LOS PIGMENTOS

Los cambios más significativos en las características reológicas se observan para los valores de la PVC (concentración de pigmento en volumen en la película seca) elevados (superiores a 30/35%).

La evaluación de la viscosidad de la mezcla base a muy bajas velocidades de corte en función del tiempo de dispersión t_d en un equipo de baja eficiencia (por ejemplo, molino de bolas), permite obtener las Figuras VIII.16 y VIII.17.

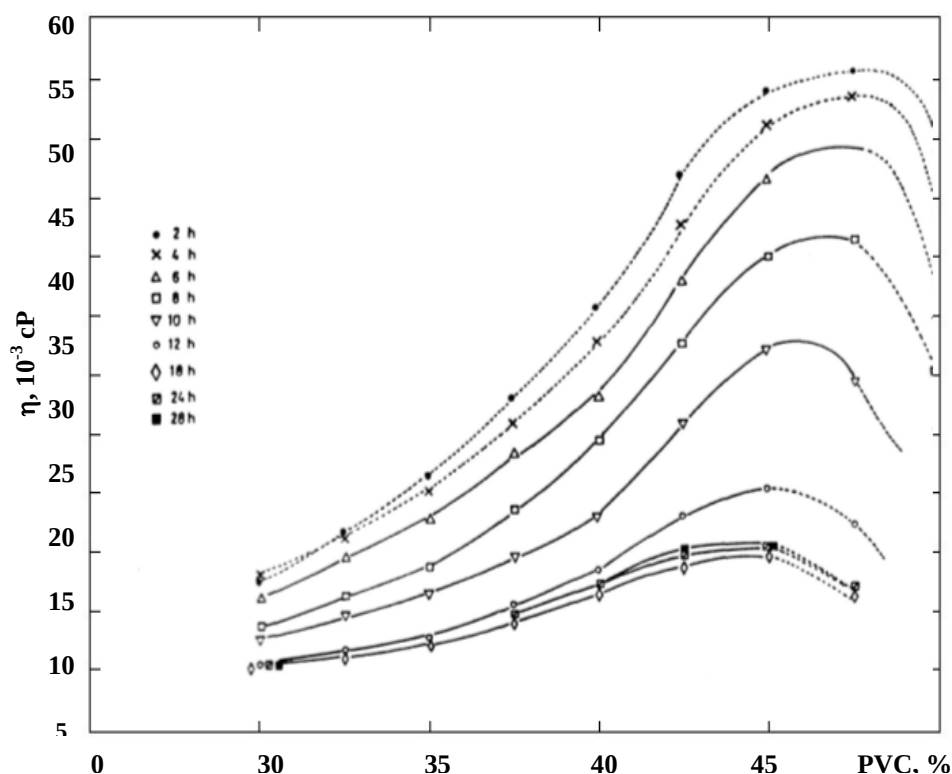


Figura VIII.16. Viscosidad vs. tiempo de dispersión para cada PVC considerada

De este modo, los ensayos experimentales indican que en la etapa inicial de la dispersión los cambios producidos resultan difíciles de evaluar reológicamente debido a la heterogeneidad del sistema.

Sin embargo, para valores crecientes (generalmente superiores a las dos horas, en un molino de bolas bajo adecuadas condiciones operativas) se detecta un ligero descenso de la viscosidad; la observación por microscopía óptica de películas extendidas sobre vidrios permite determinar una humectación parcial ya que el vehículo no penetra totalmente en el interior de los agregados.

Luego de la citada etapa inicial, el proceso de dispersión comienza a generar una disminución relativamente rápida de la viscosidad del sistema; la extensión de este lapso depende fundamentalmente de la composición de la mezcla base y es más prolongada con el aumento de la PVC.

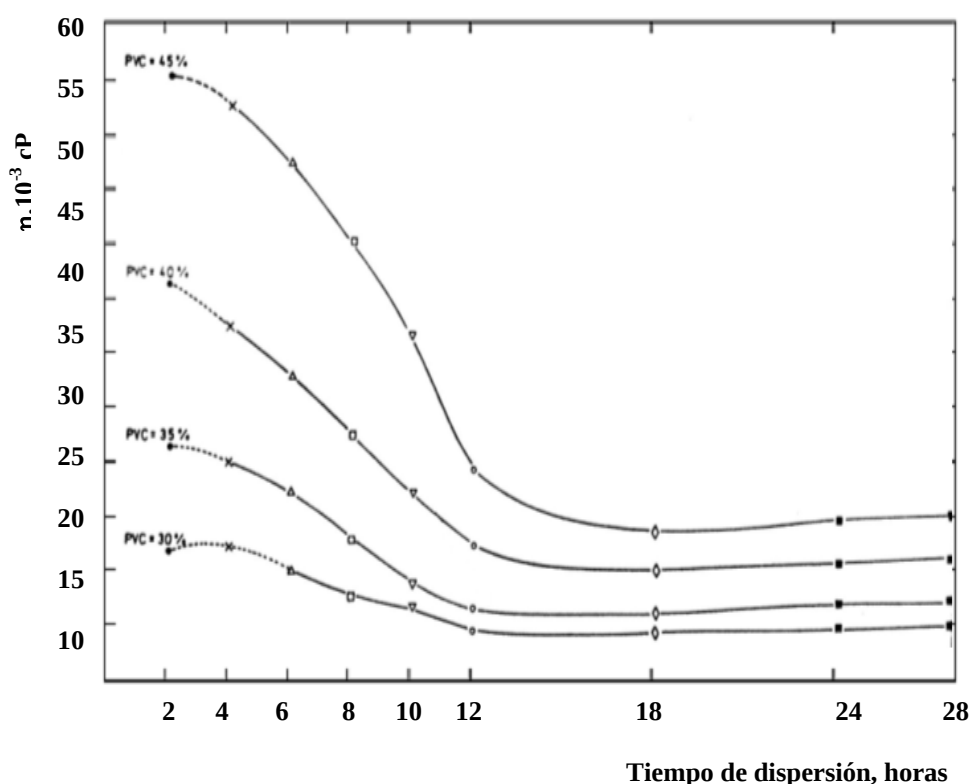


Figura VIII.17. Viscosidad vs. PVC, para cada tiempo de dispersión considerado

Durante esta etapa se visualiza, para una PVC dada, un descenso de la viscosidad a medida que evoluciona la dispersión (disminución del diámetro medio); de igual manera, se concluye que para un definido tiempo de dispersión, el mayor nivel de pigmento incrementa la viscosidad del sistema.

La tercera etapa, denominada estabilización de la dispersión, muestra generalmente un ligero aumento de la viscosidad o bien un valor constante; no se observa una significativa variación en el diámetro medio de las partículas asociadas.

En esta etapa generalmente el ligante del vehículo se adsorbe sobre las partículas, lo cual controla la atracción posterior y la consiguiente formación de flóculos en el envase. La adsorción del ligante explica el ligero aumento de viscosidad observado al final de la dispersión.

En la Figura VIII.17 se observa que la viscosidad aumenta con la PVC hasta alcanzar un máximo y luego declina abruptamente; esto se debe a que no se dispone de suficiente vehículo para satisfacer la demanda del pigmento permaneciendo intersticios ocupados por aire.

C. MANUFACTURA DE PINTURAS

Capítulo IX. Estabilidad de las dispersiones

CAPÍTULO IX. ESTABILIDAD DE LAS DISPERSIONES

IX.1 INTRODUCCIÓN

La adecuada humectación (adhesión, penetración y propagación) de las partículas del pigmento por parte del vehículo no es suficiente para generar una dispersión estable. La obtención de un producto con propiedades finales satisfactorias involucra conocer la interacción entre la superficie de las partículas de pigmento y los diferentes tipos de ligantes y solventes presentes en la formulación; además, la elección del dispersante adecuado es el paso fundamental para controlar la floculación (asociación de partículas del pigmento) de la fase dispersa.

En toda dispersión las partículas de pigmento micronizadas manifiestan un continuo movimiento errático que genera numerosas colisiones entre las mismas; en consecuencia, la preservación de la distancia de separación interparticular, ya sea por la adecuada selección de la viscosidad y densidad del vehículo, contribuye a evitar la formación de flóculos y la posterior sedimentación del pigmento.

La estabilidad está gobernada por el balance entre las fuerzas que actúan en los sistemas dispersos; las fuerzas atractivas o de van der Waals tienden a contrarrestar las fuerzas de repulsión proporcionadas por las cargas adsorbidas en la superficie de la partícula de pigmento (doble capa) y / o por el impedimento estérico (adsorción de polímeros en la interfase); en una dispersión insuficientemente estabilizada, las primeras son superiores en magnitud produciendo la floculación del sistema.

En este capítulo se estudian los requerimientos específicos que conducen a la obtención de una dispersión estable para el conjunto conformado por pigmento/vehículo/agente dispersante.

IX.2 ESTABILIDAD DE LAS DISPERSIONES

La teoría de la estabilidad de las dispersiones diferencia entre las *lío-fóbicas* (la fase dispersa y el medio dispersante no son afines) en las que las partículas dispersadas son altamente insolubles y las *lío-fílicas* (la fase dispersa y el medio dispersante son afines) en las que la superficie de las partículas interacciona favorablemente con el disolvente contribuyendo con la estabilidad de la dispersión.

En un sistema liofílico conformado por partículas de pigmento dispersadas en un vehículo, la fase dispersa y el medio dispersante poseen similar energía libre superficial (tensión superficial); en consecuencia, la humectación es adecuada y el trabajo de floculación es prácticamente nulo. Otra característica de importancia es la elevada

viscosidad que presenta debido al alto grado de interacción de las partículas de pigmento con la fase dispersante o vehículo. Por consiguiente, se concluye que los sistemas liofílicos tienen carácter estable.

Por su parte, las partículas de pigmento y el vehículo que constituyen un sistema liofóbico presentan una energía libre superficial marcadamente diferente; la humectación puede no ser espontánea (depende de los valores relativos de la tensión superficial y del ángulo de contacto) y además la floculación es en consecuencia posible.

La principal manifestación de inestabilidad de los sistemas liofóbicos comprende la sedimentación, la flotabilidad y la floculación de los pigmentos; cabe mencionar que estos cambios son normalmente reversibles, particularmente en la etapa inicial, es decir en los sistemas aún no envejecidos.

La ley de Stokes, definida por $V = \frac{d^2 \Delta \rho g}{18 \eta}$, donde V es velocidad de sedimentación, d es el diámetro de partícula, $\Delta \rho$ representa la diferencia de densidad entre el pigmento y el vehículo y η es la viscosidad de este último, si bien es aplicable a soluciones diluidas permite concluir que la estabilidad cinética de los sistemas liofóbicos puede ser alcanzada por:

- Reducción del tamaño de las partículas dispersadas a través del empleo de la cantidad adecuada del agente dispersante específico y / o por optimización de las condiciones operativas del molino.
- Disminución de la diferencia de densidad entre el pigmento y el vehículo.
- Incremento de la viscosidad del vehículo a través de la selección de un agente apropiado.

Un aspecto de importancia está relacionado con el movimiento que presentan las partículas micronizadas de pigmento dispersadas en el vehículo (movimiento browniano); su existencia fue demostrada teóricamente y observada en forma experimental y se pone de manifiesto debido a la energía cinética o de movimiento de las partículas la cual es directamente proporcional a la temperatura. De este modo, el mencionado estado no estacionario de la fase dispersa conduce a violentas colisiones que pueden afectar de manera significativa la estabilidad de la dispersión.

En consecuencia, teniendo en cuenta que la velocidad de floculación es inversamente proporcional a la viscosidad del sistema, se debe procurar que esta última sea lo suficientemente elevada a la velocidad involucrada en el movimiento browniano.

Sin embargo, el control de la viscosidad es insuficiente para asegurar una efectiva estabilidad de la dispersión por lo que se requiere el estudio detallado de las fuerzas que intervienen en el sistema.

IX.3 FUERZAS DE ATRACCIÓN Y DE REPULSIÓN EN LOS SISTEMAS DISPERSOS

La estabilidad de la dispersión depende fuertemente del tipo de fuerzas que se manifiestan entre las partículas del pigmento. Éstas pueden clasificarse en atractivas y en repulsivas.

- Fuerzas de van der Waals o electromagnéticas

Estas fuerzas son siempre *atractivas* y actúan entre las partículas del pigmento particularmente micronizado; además, son idénticas a las que interaccionan entre átomos, moléculas e iones.

La observación de sistemas pigmento-vehículo eficientemente dispersados confirma la existencia de asociaciones conformadas por decenas de partículas individuales; consecuentemente, la magnitud total de la fuerza de atracción resulta significativa y puede manifestarse a las distancias presentes en la citada dispersión.

Estas fuerzas comprenden tres tipos de interacción: dipolo-dipolo (Keeson), dipolo-dipolo inducido (Debye) y distribución fluctuante de la densidad electrónica (London).

En el caso de las partículas polares, es decir en las que los centros de las cargas eléctricas positivas y negativas no coinciden, la interacción se debe a la presencia de los dipolos que generan la atracción de cargas eléctricas opuestas. De este modo, la magnitud del momento dipolar permanente es el producto de la carga eléctrica por el desplazamiento relativo.

La presencia de partículas polares (dipolos permanentes) puede producir en otras partículas inicialmente no polares un desplazamiento de los centros de cargas eléctricas positivos y negativos generando dipolos inducidos.

Para partículas no polares el origen de las fuerzas de atracción se debe a que la nube electrónica está sometida a una oscilación relativa con respecto al núcleo positivo dando lugar a la formación de un dipolo oscilante; asimismo, se puede establecer para partículas polares que la fuerza total de atracción es la resultante de la generada por los propios dipolos permanentes y los oscilantes.

Finalmente, la fuerza de atracción entre partículas depende de la distancia que las separa (concentración de pigmento en la pintura) y de su naturaleza química y/o tratamiento superficial.

Cabe mencionar, que a los fines de comparar la energía potencial de atracción electromagnética con la energía cinética de las partículas (representada por KT), se ha desarrollado la expresión dada por $(V_A / KT) \approx A (d / S)$, donde K es la constante molecular de los gases, T es la temperatura, d es el diámetro de la partícula, S es la distancia de separación y A representa la constante de Hamaker cuyo valor para sistemas no acuosos es aproximadamente 0,12.

- Fuerzas electrostáticas: formación de la doble capa

Las fuerzas electrostáticas o culómbicas actúan entre especies cargadas y su magnitud es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia entre las mismas; además, pueden ser de naturaleza atractiva o repulsiva dependiendo del signo de la carga neta superficial presente.

En los sistemas bajo estudio, estas fuerzas son las responsables de la adsorción de iones en la superficie de la partícula de pigmento y la atracción de otros que se disponen en el medio dispersante favoreciendo la formación de la doble capa de cargas en la interfase; esta última actúa impidiendo el acercamiento entre partículas a través de las fuerzas de repulsión generadas por las cargas del mismo signo.

En el caso más simple, una doble capa de cargas está constituida en la interfase pigmento/vehículo; esta se forma debido a la carga superficial neta sobre la partícula que atrae a los iones de carga opuesta presentes en la solución.

De este modo, las cargas tienden a ordenarse a ambos lados de la interfase de forma similar a un capacitor de placas planas paralelas, Figura IX.1.

No obstante, la interacción de las fuerzas electrostáticas genera en la solución una distribución de cargas solvatadas (rodeadas de moléculas del solvente) en forma difusa y decreciente hacia el seno de la solución; en consecuencia, la doble capa total contiene una compacta (iones específicamente adsorbidos, sustancias orgánicas y gases disueltos) y otra difusa conformada por aniones y cationes solvatados, Figura IX.2 y Figura IX.3.

En los casos en que la interfase sólida cargada positivamente posee una capa adsorbida negativa pero insuficiente para asegurar la electroneutralidad, la capa difusa aporta la carga negativa complementaria, Figura IX.4.

Por otra parte, si la carga negativa en la solución excede la carga positiva en la superficie del sólido la capa difusa posee una capa neta positiva, Figura IX.5.

Sin embargo, si la superficie sólida está cargada negativamente el defecto o exceso de cargas en la solución con respecto a la superficie del sólido depende de las fuerzas que determinan la adsorción de los iones, Figura IX.6.

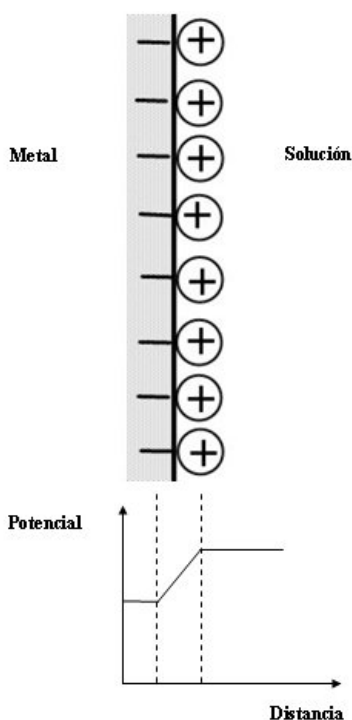


Figura IX.1. Formación de la doble capa de cargas en la interfase

- Fuerzas de atracción y repulsión combinadas

Derjaguin y Landau en Rusia y Verwey y Overbeek en Holanda propusieron independientemente una interpretación de la estabilidad de los coloides; en su honor se llamó a dicha teoría DLVO.

Esta teoría considera que durante el acercamiento de dos interfases, la fuerza resultante es la combinación de las fuerzas atractivas de van der Waals y las de atracción / repulsión electrostáticas; si bien se aplica a

coloides también puede extrapolarse cualitativamente al campo de las dispersiones microscópicas.

El diagrama de energía potencial suma obtenido de la interacción entre dos partículas indica que a distancias de separación relativamente grandes predomina el efecto de atracción.

Sin embargo, a distancias menores que las correspondientes al mínimo de la curva prevalece el efecto de repulsión ya que durante el acercamiento de las partículas las capas adsorbidas se interpenetran produciendo una alta repulsión electrostática o culómbica que contribuye con la estabilidad de la dispersión (mecanismo de estabilización electrostática o por carga).

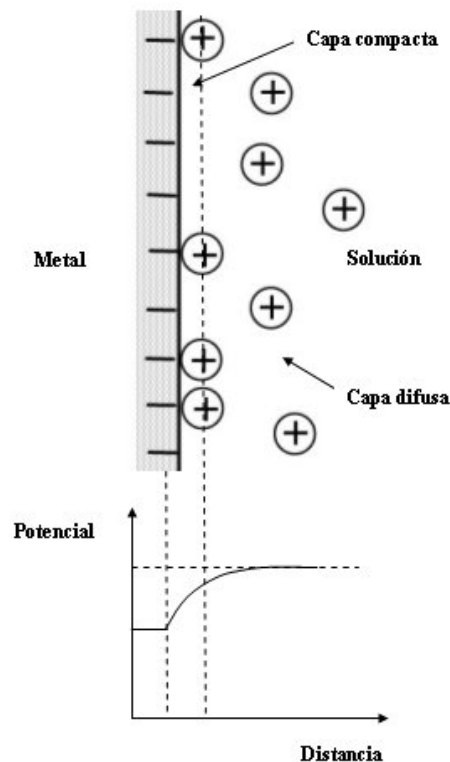


Figura IX.2. Distribución de cargas solvatadas en forma difusa y decreciente hacia el seno de la solución

No obstante, si las partículas poseen suficiente energía cinética (movimiento browniano) para lograr un acercamiento aún mayor, la barrera de repulsión resulta vencida poniéndose de manifiesto las fuerzas atractivas de van der Waals que conducen a la floculación irreversible.

La Figura IX.7 indica un sistema de fuerzas de atracción y repulsión en función de la distancia entre las partículas; se observa que a distancias muy pequeñas (en general inferiores a $0,03\ \mu\text{m}$ para partículas de diámetro aproximado a $1\ \mu\text{m}$ y decrecientes para aquellas aún más pequeñas) las fuerzas de atracción resultan nuevamente las predominantes.

Algunos de los factores que pueden modificar la barrera energética de repulsión corresponden a cambios en la atmósfera iónica, ya sea por modificación del valor del pH, por el agregado de compuestos que afecten la carga superficial de la partícula (por ejemplo en la etapa de ajuste del contenido de sólidos), por alteración de la temperatura que incide sobre la energía cinética, etc.

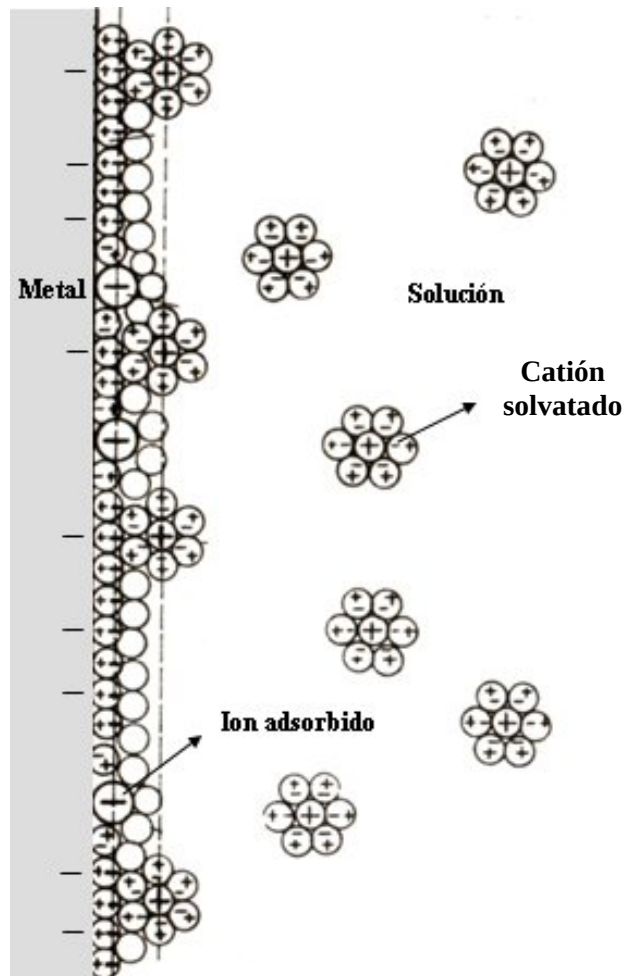


Figura IX.3. Distribución de cargas solvatadas en forma difusa y decreciente hacia el seno de la solución

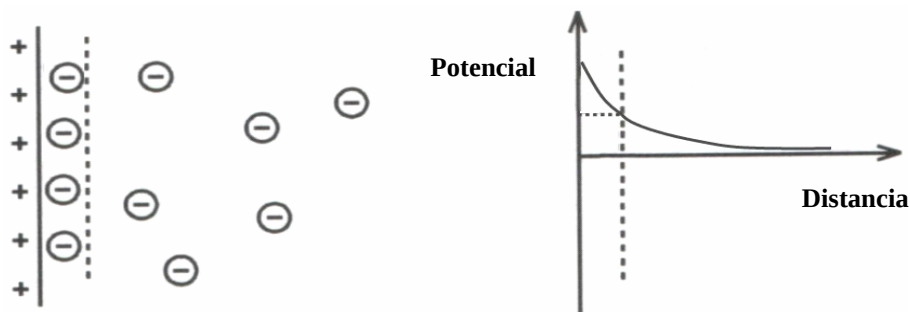


Figura IX.4. Capa adsorbida negativa insuficiente para asegurar la electroneutralidad

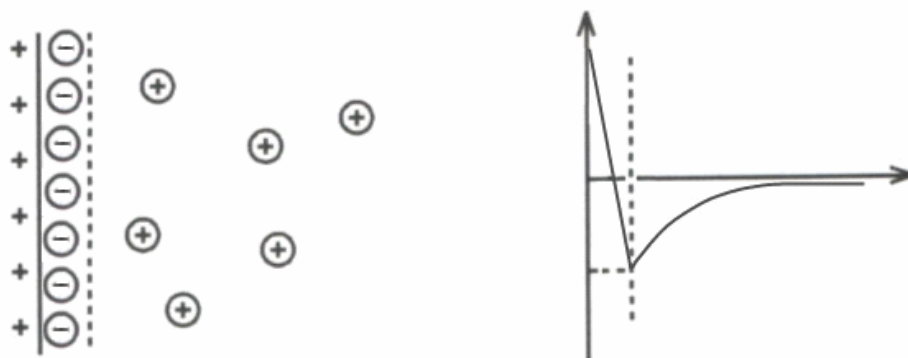


Figura IX. 5. Capa difusa cargada positivamente

IX.4 ESTABILIZACIÓN DE LA DISPERSIÓN

- Estabilización electrostática

Como se mencionara en el Capítulo IV, los agentes surfactantes son compuestos de naturaleza orgánica, en los que una parte de la estructura molecular es hidrofílica (polar, permanece en la fase acuosa) y la otra hidrofóbica (no polar, interacciona con la parte oleosa de la suciedad no soluble en agua), facilitando la humectación, la penetración y la propagación del agente de limpieza en los contaminantes dispuestos sobre la superficie y también en los eventuales poros del sustrato.

Los agentes tensioactivos pueden ser **iónicos** (*catiónicos*, con carga positiva sobre la parte más voluminosa de su estructura; *aniónicos*, con carga negativa sobre esta última y *anfóteros*, que se comportan como

catiónicos a valores de pH ácidos o aniónicos en la zona alcalina) y **no iónicos** (se disocian en solución en partículas no cargadas eléctricamente).

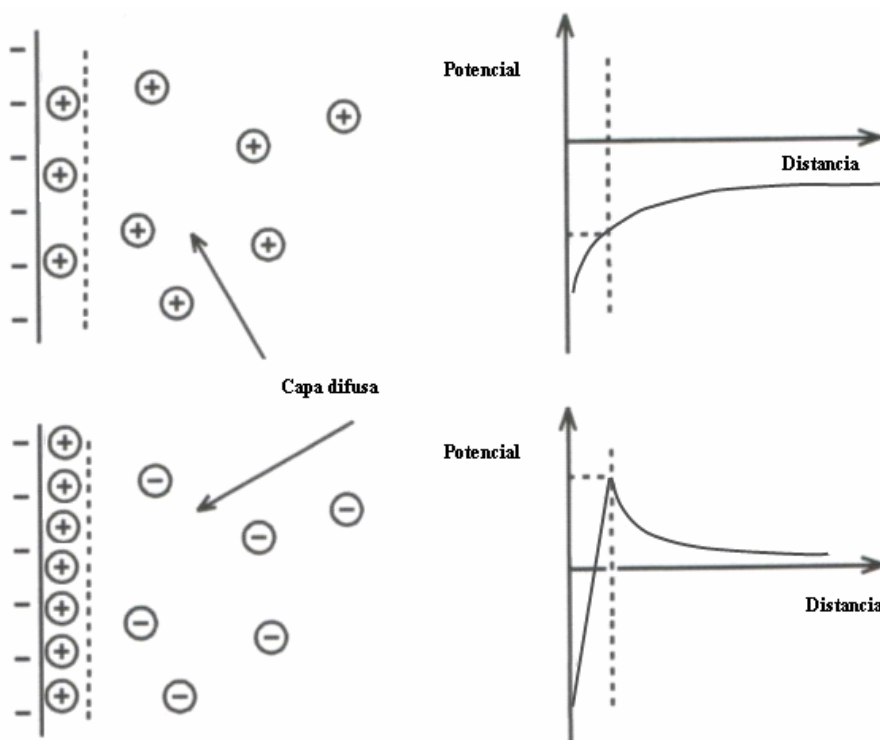


Figura IX.6. Superficie sólida cargada negativamente

Los agentes tensioactivos catiónicos y aniónicos no pueden emplearse conjuntamente dado que forman rápidamente un precipitado.

Por su parte, los catiónicos son de menor interés en la industria de la pintura que los agentes aniónicos y no-iónicos; generalmente se incluye una mezcla de surfactantes aniónicos y no iónicos para alcanzar la mejor eficiencia.

El mecanismo de estabilización electrostática presenta la mayor eficiencia para altos espesores de la doble capa de cargas.

El citado espesor δ se define arbitrariamente como la distancia donde el potencial en el seno del vehículo alcanza el 37% del valor existente sobre la superficie de la partícula (δ puede tomar valores alrededor de 600-700 Å); además, es directamente proporcional a la constante dieléctrica D del vehículo e inversamente proporcional a la valencia del electrolito z y a su concentración M , es decir $\delta = (0,34 / z) (D / M)^{0,5}$.

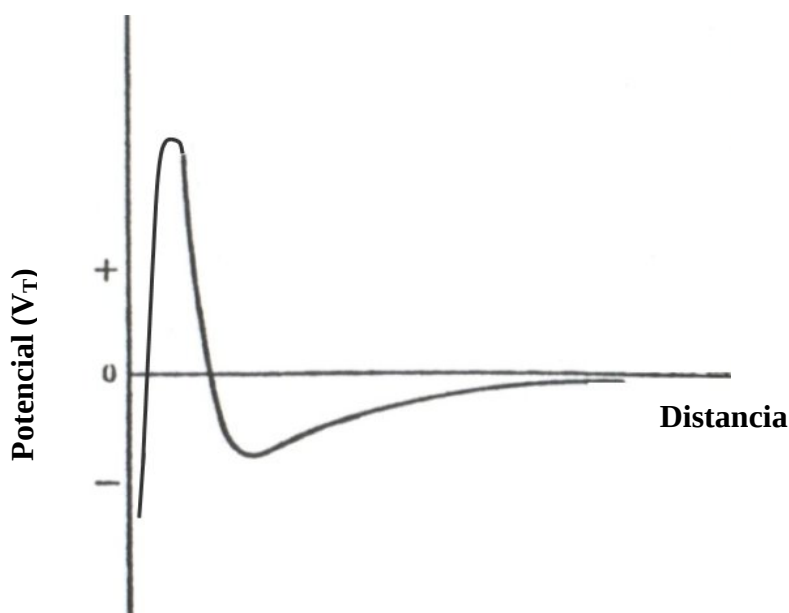


Figura IX.7. Diagrama de energía potencial total en función de la distancia de separación entre dos partículas

Como se mencionara, la conformación de la doble capa alrededor de la partícula cargada produce un perfil de potencial eléctrico que exhibe su máximo valor en la superficie y varía gradualmente aproximándose a cero fuera de la capa difusa.

Un punto de particular importancia presente en el citado perfil es el denominado *potencial Z*; este se define como el potencial en el cual la velocidad relativa de desplazamiento de los iones con respecto a la partícula deja de ser nula, o más precisamente, corresponde al potencial en la superficie de cizallamiento incipiente, Figura IX.8.

En general, la superficie de cizalla puede no ser coincidente con la interfase física entre la zona compacta y difusa, siendo esta condición una característica específica de cada tipo de sistema.

Se ha observado que los iones de una o ambas zonas pueden encontrarse ligados o adsorbidos en la interfase y además presentar moléculas de solvente adheridas a su estructura (solvatación). En consecuencia, el potencial *Z* suele ser inferior en magnitud que el potencial en el límite de la capa compacta.

Según se ha observado anteriormente, existen factores que producen la disminución del espesor de la doble capa de cargas y en consecuencia la reducción del valor del potencial *Z*; en general, la caída de potencial

es más significativa en la zona inmóvil o compacta y se ha comprobado que valores por debajo de 15 ó 20 mV favorecen el acercamiento de las partículas e incrementan el número de colisiones promoviendo la floculación de la fase dispersa.

El análisis electroforético de un sistema (movimiento de las partículas cargadas en el seno de un líquido al cual se le aplica un gradiente de potencial) es una herramienta válida para predecir la estabilidad de la dispersión.

De este modo, si la partícula colocada en el campo eléctrico no experimenta movimiento hacia el cátodo o ánodo se debe a que el potencial Z es nulo y el sistema se encuentra en el estado definido como isoeléctrico; dicho estado se caracteriza por la ausencia de las fuerzas de repulsión que evitan la floculación y presenta una significativa dependencia con el pH del sistema. Por lo tanto, para restablecer la doble capa de cargas que provee el efecto repulsivo es necesario un ajuste del pH de la dispersión lejos del que presenta en el punto isoeléctrico.

El mecanismo de estabilización por carga define el potencial de repulsión V_R relativo a la energía cinética (movimiento browniano) a través de la expresión:

$$(V_R / KT) = 0,01 D d Z^2 \ln [1 + \exp(- S / \delta)]$$

donde D es la constante dieléctrica del vehículo (cuyo valor para el aire es 1,00; para el agua 80 y para una resina alquídica en solución es 4,00); d representa el diámetro de la partícula en μm , Z es el potencial zeta o de cizallamiento en mV, S es la distancia entre partículas en $\text{\AA}$ y δ es el espesor de la doble capa en $\text{\AA}$.

De este modo, se puede observar que la repulsión entre dos partículas aumenta con el valor de la constante dieléctrica (20 veces menor en una resina alquídica que en emulsiones acuosas), con el potencial zeta de la doble capa, con una menor relación separación de partículas / espesor de doble capa y con el tamaño de la partícula.

Se puede concluir que tanto el aumento de concentración de las partículas de pigmento como la incorporación de sólo trazas de un electrolito reducen el espesor de la doble capa y por lo tanto disminuyen la estabilidad de la dispersión.

Además, el aumento de la valencia del electrolito produce un efecto floculante mayor (generalmente iones trivalentes poseen una eficiencia mil veces superior que los univalentes, regla de Schultze-Hardy). En resumen, las dispersiones estabilizadas por doble capa pueden ser floculadas por la adición de un electrolito.

Sin embargo, se debe establecer una diferencia de comportamiento entre los sistemas liofóbicos y liofílicos frente a la adición de pequeñas cantidades de electrolito; no obstante ambos sistemas presentan doble capa, los sistemas liofóbicos son sensibles al aumento de concentración de iones de carga opuesta y evolucionan reduciendo el espesor de la misma con el riesgo de conducir el sistema a la floculación.

Por el contrario, en los sistemas liofílicos si bien se produce la disminución del potencial Z y un descenso notable de la viscosidad (efecto electroviscoso), este hecho no afecta notablemente la estabilidad de la dispersión, es decir que resulta posible obtener estos sistemas aún en el punto isoeléctrico sin que se produzca floculación.

Por otra parte, grandes cantidades de electrolito deshidratan la fase dispersa liofílica y producen la desestabilización del sistema como consecuencia de la competencia entre la partícula y el electrolito por el medio dispersante (salificación).

Un modo de asegurar la estabilidad de la dispersión consiste en procurar que la relación V_{total} / KT , siendo el potencial total la suma de los potenciales de repulsión y de atracción, sea superior a 10. Se debe tener en cuenta que en el movimiento browniano el parámetro KT es un promedio de todas las partículas y por lo tanto algunas de ellas pueden presentar un valor superior excediendo el potencial de repulsión.

En resumen, la estabilidad de un sistema disperso se debe a la presencia de las capas eléctricas dobles que rodean a todas las partículas; la repulsión mutua de estas capas impide la floculación.

Cuando la partícula adsorbe un ion de carga opuesta, el potencial electrocinético de la doble capa disminuye y el resultado obtenido es que la repulsión entre las partículas decrece y por lo tanto se adhieren entre sí facilitando la floculación.

Un ion polivalente hace descender el potencial Z más significativamente que un ion con una sola carga; en consecuencia, su efecto floculante es mayor en igual concentración.

Se concluye que con valores de potencial Z negativos se deben seleccionar agentes dispersantes/estabilizantes aniónicos mientras que para valores positivos del potencial electrocinético es conveniente emplear surfactantes del tipo catiónico.

La cuidadosa selección del surfactante adecuado para cada tipo de formulación es un aspecto importante ya que la estructura química (bajo peso molecular) puede causar defectos tales como sensibilidad al agua, formación de espuma e interferencia en la adhesión entre capas.

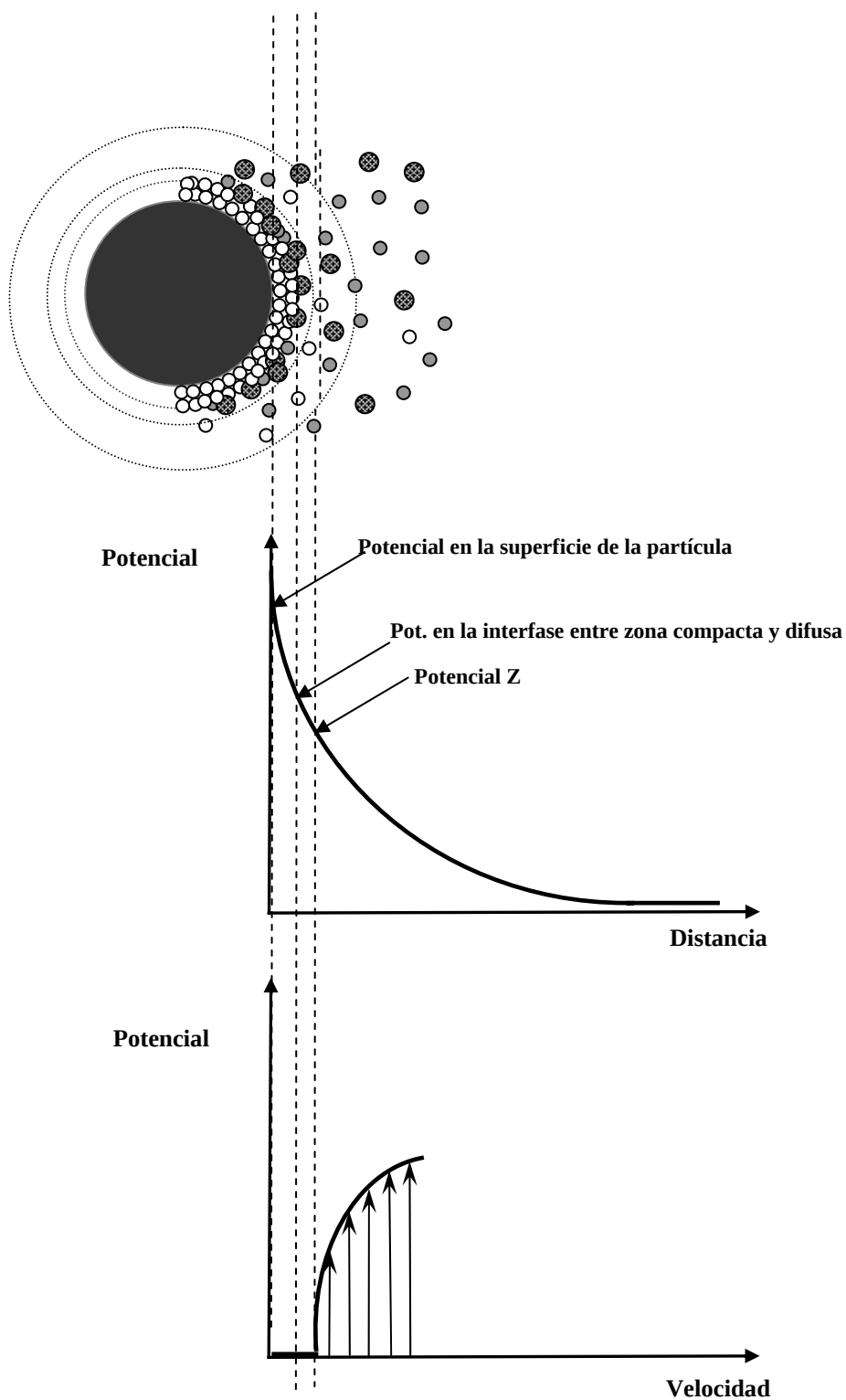


Figura IX.8. Potencial Z

- Estabilización por repulsión estérica o espacial

La floculación de los pigmentos está basada en que la aproximación de una partícula a otra, promovida por la acción de las fuerzas de van der Waals, electrostáticas y del movimiento browniano; esta puede impedirse construyendo una barrera física a través de la adsorción de un material polimérico en la superficie de las mismas.

La estabilización estérica es efectiva para dispersiones acuosas y no acuosas aunque se suele usar preferentemente en medios no polares donde la estabilidad electrostática o por carga es muy difícil de alcanzar.

Asimismo, la eficiencia de la estabilización estérica está regida por la estructura de la especie adsorbida, por el espesor de la capa adsorbida y por el segmento preferentemente adsorbido y su densidad de adsorción.

La clasificación de los agentes estabilizantes los agrupa en dos grandes conjuntos según el tamaño molecular: polímeros de alto peso molecular (polímeros surfactantes) y macromoléculas de peso molecular relativamente bajo (surfactantes no iónicos). En el Capítulo IV se describen los citados estabilizantes poliméricos.

IX.5 CONSIDERACIONES SOBRE EL AGENTE DISPERSANTE

La selección del agente dispersante requiere el estudio detallado del tipo de formulación, la evaluación del nivel óptimo para lograr una dispersión eficiente y la estimación de la cantidad adecuada para alcanzar la estabilidad en el envase; esta última es generalmente mayor que la primera.

- Selección del agente dispersante

Para la estabilización por carga, generalmente, en pinturas base solvente pero también en pinturas al látex, el surfactante se selecciona considerando que la tensión superficial del pigmento debe ser igual o ligeramente superior a la del vehículo con el fin de asegurar una buena humectación y controlar la floculación del pigmento en el envase.

Sin embargo, para medios acuosos se ha desarrollado un método que consiste en equiparar el HLB (balance lipofílico/hidrofílico) del surfactante con el del pigmento a dispersar.

La expresión para calcular el valor HLB del surfactante está dada por la ecuación:

$$HLB = 7 + \Sigma H - \Sigma L$$

donde H y L son números asignados representativamente para los grupos hidrofílicos y lipofílicos respectivamente; algunos valores de H y L para las especies más comunes son mostrados en las Tablas IX.I y IX.II.

Por su parte, los valores de HLB para surfactantes del tipo éster se calculan más confiablemente con la expresión $HLB = 20(1-S/A)$, donde S es el número de saponificación del éster y A es el número ácido del ácido que forma el éster.

Para surfactantes hidrofílicos basados en óxido de etileno, los valores de HLB solo se pueden calcular con la expresión dada por $HLB = 20 W$, donde W es la fracción en peso del polioxetileno.

Tabla IX.I. Valores de H para los grupos más representativos	
Grupos hidrofílicos	Valor H
-(CH₂-CH₂O)-	0,36
-O-	1,3
(HO)-	1,9
-COOH	2,1
-COONa	19,0
-COOK	21,0
(NaSO₄)-	39,0

En aquellos sistemas en los que resulta imposible el cálculo del valor HLB del surfactante, este último se puede estimar mezclando una pequeña porción con agua, observando el comportamiento de la dispersión y calificándolo según la Tabla IX.III.

Se concluye que las mezclas de surfactantes proveen mejor estabilidad que uno individual (similares HLB); el HLB de una mezcla de surfactantes se determina promediando los HLB individuales en proporción a sus contribuciones en peso.

Se debe tener en cuenta que los resultados experimentales definen qué sistema de surfactantes con igual HLB es el más eficiente.

Tabla IX.II. Valores de L para los grupos más representativos	
Grupos lipofílicos	Valor L
-CH₂-	0,47
=CH-	0,47
-CH₃	0,47

Tabla IX.III. Valores de HLB según la naturaleza de la dispersión	
HLB	Tipo de dispersión
1-4	Inmiscible
5-6	Pobre
7-8	Lechosa luego agitación
9-10	Lechosa estable
11-13	Ligeramente traslúcida
>13	Solución clara

- Cantidad de agente dispersante

Por su parte, en la estabilización estérica, generalmente el nivel adecuado puede estimarse considerando la cantidad propuesta por el fabricante en función del área del pigmento; por ejemplo, si el valor sugerido es 2 mg.m⁻² y el área del pigmento es 70 mg.m⁻², se requieren 14 g de agente dispersante por cada 100 g de pigmento.

Luego de realizado el cálculo, el contenido óptimo se determina evaluando la eficiencia de la dispersión inmediatamente luego de finalizado el proceso y el grado de estabilización en el envase a lo largo del tiempo de almacenamiento.

En general, la cantidad de surfactante obtenida mediante cálculos no es suficiente para alcanzar una adecuada estabilización; esto significa que

la demanda total puede aún ser mayor cuando se le incorporan otros componentes al sistema (adelgazamiento, emulsión, etc.).

De este modo, la evaluación de la cantidad óptima es comúnmente realizada determinando el volumen de pigmento sedimentado y la viscosidad a baja velocidad de corte; otros métodos incluyen el brillo y el poder tintóreo, ya que el nivel adecuado de surfactante conduce a valores máximos.

La determinación del volumen de pigmento sedimentado se fundamenta en que las partículas bien dispersadas y estabilizadas sedimentan por gravitación individualmente y en el caso contrario, lo hacen floculadas generando un depósito voluminoso.

La evaluación consiste en comparar el volumen final del sedimento con respecto al volumen del pigmento seco; se ha observado que esta relación es hasta 30 veces superior cuando no se emplea un surfactante eficiente.

Con respecto a la viscosidad, ésta disminuye con cantidades crecientes de un surfactante adecuado hasta alcanzar un mínimo y luego puede mantenerse aproximadamente constante o inclusive incrementarse.

Finalmente, se debe recordar que un exceso de surfactante puede generar defectos en la película seca, tales como pérdida de adhesión, dureza, sensibilidad al agua, etc.

C. MANUFACTURA DE PINTURAS

Capítulo X. Molinos para la dispersión de los pigmentos

CAPÍTULO X. MOLINOS PARA LA DISPERSIÓN DE LOS PIGMENTOS

X.1 INTRODUCCIÓN

La manufactura de pinturas y revestimientos incluye, como etapa fundamental de la tecnología de elaboración, la dispersión de los pigmentos funcionales y pigmentos extendedores en un medio líquido, comúnmente conformado por una solución del material formador de película en la mezcla solvente seleccionada o bien en agua con un conjunto de aditivos y eventualmente biocidas (pinturas base solvente orgánico y látices, respectivamente).

El proceso de dispersión se encarga de la separación de las partículas que se encuentran asociadas formando aglomerados en otras de menor cantidad y por lo tanto de menor diámetro medio: los equipos de dispersión empleados en la industria de la pintura, por razones técnico-económicas, logran en el mejor de los casos, partículas finales con algunas pocas decenas de partículas individuales (“ultimate particle”).

El objetivo de la dispersión es lograr una rápida, eficaz y estable dispersión del pigmento con una mínima aplicación de energía.

Erróneamente como sinónimo de dispersión se utiliza la palabra molienda, razón por la cual es que los equipos que se utilizan con este fin son llamados usualmente molinos; sin embargo, durante la dispersión de las partículas no se observa, al menos en forma significativa, la rotura de partículas individuales es decir que desde un punto de vista mecánico no hay fractura de las mismas.

X.2 SELECCIÓN DE MOLINOS

Los factores involucrados en la selección del molino adecuado para fabricar cada producto en particular son muy variados. Estos factores permiten optimizar la producción, ya que influyen sobre la eficiencia, velocidad y estabilidad de la dispersión.

Un adecuado grado de dispersión mejora el brillo, la textura, el poder cubritivo (opacidad) de los pigmentos blancos, la capacidad de teñido de los colorantes, la flotación de la partícula, las propiedades reológicas, la adhesión, etc. Por lo tanto, la apropiada selección del molino es fundamental para la alta performance del producto final.

Resulta, en principio, esencial definir las propiedades que se desean obtener del producto a fabricar. La correcta selección de los componentes permite variar dentro de un amplio rango las

características finales del producto, particularmente el material formador de película por su influencia sobre la durabilidad en las condiciones operativas del sustrato / película de pintura. Los principales factores a considerar son los siguientes:

Tipo de producto

Las características intrínsecas de los componentes y la relación cuantitativa entre ellos deben contemplarse con el objetivo de alcanzar los requerimientos del producto pre-establecidos en la especificación correspondiente.

Las variables mencionadas permiten obtener pinturas y recubrimientos con diferentes propiedades físicas y químicas, tanto en forma de sistema líquido o en polvo como de la película seca.

Los principales aspectos a considerar son las características de los pigmentos (color; índice de refracción; forma, tamaño y distribución de tamaño de las partículas; área específica; tensión superficial; índice de absorción de aceite; densidad; composición; resistencia a los solventes, ácidos, álcalis, luz, calor, etc.) y de los vehículos (tipo y cantidad del material formador de película; peso molecular del polímero y su distribución; composición de la mezcla solvente; viscosidad; tensión superficial; plastificantes externos; naturaleza y contenido de aditivos; contenido de sólidos; índice de acidez; etc.).

Método de manufactura

Las consideraciones más importantes a contemplar para la selección del método más adecuado, desde un punto de vista fisicoquímico, son las etapas elaboración del medio dispersante (vehículo, pinturas base solvente orgánico; base acuosa con algunos aditivos y biocidas, látices); premezclado; dispersión y estabilización de los pigmentos funcionales y pigmentos extendedores; filtración; ajuste de color y de contenido de sólidos; envasado; control de viscosidad y/o perfil reológico según el método de aplicación sugerido para el producto y control de calidad en laboratorio de la pintura líquida y de la película seca.

Paralelamente, se debe realizar para la selección del equipo de dispersión más conveniente un enfoque productivo, el cual incluye una programación de fabricación que incluye el volumen de stock por tipo de producto, por color o bien por necesidad de entrega según contratos de ventas.

Los aspectos arriba citados permiten definir el sistema de elaboración, es decir tipo “batch” o continuo y el espacio físico necesario.

Otros aspectos

También resulta muy importante el impacto ambiental generado por cada uno de los métodos de producción alternativos (cantidad y naturaleza de los residuos generados; ruido; etc.).

Obviamente la variable económica, como en toda empresa, resulta altamente significativa para definir el costo final del producto y la rentabilidad del mismo (horas hombre directas o indirectas por litro elaborado; facilidad y precio de la limpieza; costos de los seguros según los riesgos de producción; gastos para el tratamiento de los residuos; potencia necesaria; mantenimiento y amortización de los equipos; etc.).

X.3 MOLINO DE CILINDROS O DE TRES RODILLOS

- Características fundamentales y forma operativa

Los molinos de cilindros o de tres rodillos se emplean para dispersar eficientemente pastas de alta viscosidad, conformadas por ejemplo por pigmentos, lápiz de labios, pinturas y todo tipo de material que presente como requisito fundamental un alto grado de dispersión al final del proceso (pequeño diámetro medio equivalente de las partículas asociadas).

La dispersión requiere previamente la elaboración de una pasta de elevada viscosidad (determinada a baja velocidad de corte), conformada por la mezcla de todos los pigmentos funcionales y extendedores y sólo por parte del vehículo de la formulación.

El molino, en forma esquemática, tiene generalmente tres rodillos que giran según su eje axial paralelamente entre sí; la alimentación de la pasta se realiza por la parte superior entre el rodillo de alimentación ubicado en uno de los extremos y el central; ambos giran en sentido opuesto (hacia adentro), a diferentes velocidades para favorecer el proceso dispersivo: relación 2:1 a 3:1 (en general el primero gira a 40/45 rpm y el central lo hace a 120/130 rpm).

Dispositivos especialmente diseñados, ubicados en los extremos longitudinales, evitan que la pasta se propague hacia el exterior del equipo; además, resulta oportuno mencionar que los rodillos disponen de un sistema de refrigeración con agua que circula por el interior de los mismos con el fin de termostatar el sistema y evitar así un calentamiento de la pasta por disipación de la energía térmica generada por fricción.

El funcionamiento de los rodillos a diferente velocidad y en sentido inverso permite que se desarrolle el proceso de dispersión: la pasta es

impulsada hacia la zona más estrecha entre ellos, en donde se registra una ligera acción de mezclado pero fundamentalmente un elevado esfuerzo de corte generado por el efecto de compresión en la zona dispuesta entre los rodillos (luz regulable).

Los aglomerados de mayor tamaño y con alta fuerza de atracción entre las partículas (mayor resistencia a la dispersión) son recirculados hacia la parte superior entre ambos rodillos, debido a la diferente velocidad de rotación de los mismos, para luego retornar a la zona de separación más delgada.

Finalmente, dichas asociaciones de partículas atraviesan en forma descendente el estrecho paso entre los dos primeros rodillos en forma desagregada (partículas con sólo muy pocas decenas de partículas individuales); en esta posición, la pasta se divide: una parte retorna adherida al primer rodillo hacia la zona de alimentación y la restante se dirige, también adherida en la superficie inferior del segundo rodillo hacia el tercero, hasta alcanzar por ascensión la zona de separación más pequeña donde el esfuerzo de corte es más significativo.

Se concluye que este tercer rodillo gira a su vez en sentido inverso al segundo, es decir igual al primero; a este último se lo llama de descarga o de salida y rota aproximadamente a 350/400 rpm.

La descarga se realiza mediante un rascador o cuchilla que se le aplica al último rodillo; allí la pasta se divide nuevamente en dos: una de ellas se desplaza por la parte superior de la cuchilla hacia la zona de envase si alcanzó el grado de dispersión requerido y la restante, adherida a la parte inferior del rodillo final, retorna a la zona entre el segundo y el tercer rodillo en forma ascendente; allí vuelve a separarse en dos, una se dirige hacia la cuchilla de descarga y la remanente es transportada por la parte superior nuevamente al área de los dos primeros rodillos. La recirculación se reinicia desde la zona de alimentación.

- Tipos de molinos de uso más frecuente

Estos equipos que basan su funcionamiento básicamente en la fricción, se fabrican con dos tres, cuatro y a veces hasta con cinco rodillos; los tricilíndricos, como se indicara anteriormente, son los más empleados en la industria de la pintura.

Las elevadas fuerzas de fricción involucradas durante el proceso requieren equipos correctamente diseñados, lo cual conduce a molinos usualmente muy robustos y con ejes y superficies perfectamente rectificadas.

El ajuste de las condiciones operativas (luz de separación) depende del molino tricilíndrico considerado; generalmente se diseñan tres tipos: uno convencional (los dos externos son ajustables y el central fijo); otro con un rodillo central flotante y los dos de los extremos respectivamente ajustable y fijo, y finalmente el restante que funciona con el principio de cuña (los dos externos fijos y el central ajustable en forma vertical).

- Ventajas y desventajas

Las ventajas no son muchas desde un punto de vista cuantitativo. Sin embargo, entre ellas se pueden mencionar dos altamente significativas desde un aspecto técnico-económico: permiten la dispersión de pigmentos duros y/o con tamaño de partícula grande y procesar además sistemas de alta viscosidad, es decir pastas altamente concentradas (mediana a baja productividad); esto último obliga a que los productos obtenidos mediante este tipo de molinos deben ser posteriormente adelgazados mediante el agregado de mezcla solvente o bien completados por incorporación bajo agitación del vehículo remanente.

Las principales desventajas que presentan estos equipos fundamentalmente están basadas en la baja capacidad de producción, la necesidad de realizar previamente un premezclado, la elevada atención requerida por parte del operario a cargo del equipo y la elevada pérdida de volátiles por evaporación.

Los factores físicos que influyen sobre su eficiencia son las propias características del molino (el número, la velocidad de rotación absoluta y la relativa (al girar a diferentes velocidades, el de más alta velocidad tangencial transfiere mayor cantidad de molienda), el diámetro y el largo de los rodillos); los operativos, particularmente la luz de separación y la presión entre los rodillos y la temperatura del proceso (aproximadamente 60°C) y finalmente las propiedades de la base de molienda tales como la viscosidad al esfuerzo de corte y temperatura sometida durante la dispersión (mayor viscosidad requiere menor luz de separación entre los rodillos), la densidad y la composición del sistema.

X.4 MOLINO DE BOLAS

- Características fundamentales y forma operativa

Este tipo de molino esencialmente consta de un recipiente de forma cilíndrica, generalmente de acero o de porcelana; en funcionamiento se dispone en forma horizontal con elementos molturantes esféricos en su interior, los que son responsables del proceso de dispersión.

En primera instancia se carga el vehículo y sobre este último se incorporan los pigmentos funcionales y los pigmentos extendedores. Este agregado se puede realizar en general tanto en una sola etapa como en forma secuencial; no se requiere en este último caso ninguna consideración previa sobre las características del material particulado (índice de absorción de aceite, dureza, tamaño y distribución de tamaño, etc.).

En algunos casos puntuales, algún pigmento se adiciona luego de comenzado el proceso para ajustar con el tiempo de dispersión el diámetro medio de la partícula deseado (por ejemplo, óxido de hierro micáceo en pinturas anticorrosivas o de terminación), para controlar reacciones químicas no deseadas (dismutación del óxido cuproso en cobre metálico y óxido cúprico en pinturas antiincrustantes de matriz soluble), etc.

La dispersión más eficiente se produce durante la rotación de la jarra, en posición axial como se mencionara, a una velocidad en que las bolas rueden, se deslicen y caigan formando una cascada.

Se observa que el efecto mencionado se alcanza a una velocidad suficiente para elevar las bolas sobre la cara ascendente según su sentido de giro (fuerza de atrición, es decir efecto de rotación sobre el propio eje de las bolas y fuerza de corte o de fricción por deslizamiento relativo entre ellas y con la cara del molino) para luego trasladarse sobre la superficie libre (plano inclinado de aproximadamente $45/50^\circ$) y caer en forma de cascada (fuerzas de impacto sobre la base de molienda al final del citado desplazamiento).

La separación de partículas del agregado se produce por la sumatoria de las fuerzas antes citadas; sin embargo, la de mayor significación sobre la eficiencia del proceso fundamentalmente se debe al efecto cascada.

Al incrementarse la velocidad de rotación ligeramente sobre el valor óptimo, las bolas tienden a ser arrojadas sobre el volumen libre (espacio de aire) para luego caer hacia la parte inferior con menores puntos de contacto entre sí, generando el llamado efecto catarata.

Una excesiva velocidad de rotación conduce a que las bolas permanezcan adheridas a la cara interior del molino por la fuerza centrífuga generada, por lo que no se producen los efectos deseados de atrición, fricción e impacto. El efecto catarata y el centrífugo se deben evitar con el fin de alcanzar la máxima eficiencia.

Por otro lado, una velocidad inferior a la óptima no conduce a un proceso eficiente ya que las fuerzas involucradas para la dispersión de los pigmentos no son significativas.

La viscosidad de la base de molienda a medida que el tiempo de dispersión transcurre (menor tamaño medio de partícula de los pigmentos) presenta un perfil que indica un descenso de la misma; por ello, modernos molinos permiten modificar la velocidad de rotación para alcanzar una elevada eficiencia (humectación, rotura de los aglomerados y estabilización), es decir fundamentalmente un efecto cascada durante todo el proceso (la velocidad óptima disminuye con el descenso de la viscosidad del sistema).

El molino cargado con un volumen aparente de bolas del 50% del total del equipo conduce a la absorción óptima por parte de la base de molienda de la potencia transmitida por el efecto cascada, ya que el recorrido de las bolas sobre la superficie libre es máximo precisamente cuando este es igual al diámetro del molino.

Una modificación en el volumen de carga aparente de bolas produce un correlativo cambio en el rendimiento del molino; la curva potencia absorbida en función de la carga de bolas del molino prácticamente presenta una campana simétrica, con su máximo en el valor del 50% ya indicado.

- Tipos de molinos y características de la base de molienda

Los molinos se pueden clasificar arbitrariamente según la capacidad del cilindro: escala de laboratorio (generalmente de 1 a 3 litros de volumen total), planta piloto (usualmente entre 20 y 100 litros) e industrial (a partir de 1000 litros), Figura X.1 y Figura X.2.

Los primeros tradicionalmente se construyen en porcelana y se emplean para proyectos de investigación, desarrollo y/o innovación tecnológica. La carga de la base de molienda y la descarga del producto final se realizan por una boca provista de tapa y junta en un extremo de la jarra.

Por su parte, los de mayor tamaño son preferentemente de acero; estos en muchos casos (particularmente para elaborar pinturas y revestimientos claros) están revestidos interiormente con material cerámico para evitar la incorporación de óxidos de hierro generados por corrosión que eventualmente pueden colorear el producto final.

En ellos, la carga se produce por una boca dispuesta en la cara cilíndrica mientras que la descarga a través de una válvula ubicada en posición diametralmente opuesta ya que se requiere la apertura de la boca para esta etapa del proceso.

Los elementos molturantes pueden ser de diferente naturaleza. Los medios naturales y cerámicos son los más usados; entre ellos se

encuentra el denominado canto rodado (densidad $2,6 \text{ g.cm}^{-3}$) y la porcelana (densidad $2,3 \text{ g.cm}^{-3}$), Figura X.3.

La diferencia entre ellas es que la primera posee alta dureza y larga duración, pero su forma imperfecta dificulta la limpieza y suelen perder su color afectando las composiciones de los colores claros. Las segundas en cambio son blancas, de forma regular (esféricas), nitrificadas, resistentes al desgaste y ruptura. El canto rodado pierde entre el 0,3 y el 0,5% de su peso cada 100 horas de uso mientras que para la porcelana en ese lapso la pérdida se eleva al 2-3%.

Los medios metálicos permiten proporcionar mayor rapidez de dispersión en diámetros menores por su mayor densidad (aproximada entre $7,8$ y $7,9 \text{ g.cm}^{-3}$).

La principal desventaja de estos es que el producto sufre contaminación metálica y demandan además mayor resistencia a la fricción en los materiales constituyentes del molino; además, también requieren motores de mayor potencia, razón por la cual en algunos casos se opta por disminuir la carga de bolas. La pérdida de material oscila entre el 0,1-0,3% hasta 0,3-0,7% de su peso cada 100 horas de dispersión.

La naturaleza química del elemento molturante escogido debe ser igual a la del molino para evitar problemas a futuro y un gasto económico innecesario (bolas de mayor resistencia al desgaste disminuyen la vida útil del molino).

Las bolas de porcelana comerciales tienen un diámetro que oscilan entre 0,5 y 10,0 cm. Las de acero, por su parte, tienen tamaños menores ya que su mayor densidad le confiere un excelente poder dispersivo; el rango generalmente se encuentra entre 0,2 y 3,0 cm.

El tamaño de las bolas molturantes debe ser el menor posible pero lo suficientemente apto como para proporcionar el efecto cascada que conduzca a un proceso dispersivo eficiente.

Generalmente, las bolas esféricas de igual diámetro (sin efecto de borde importante, es decir con una relación diámetro de molino/diámetro de bolas significativo como para que la capacidad de empaquetamiento de estas últimas no se encuentre afectado), generan un espacio intersticial aproximado al 47,6 y 26,0% en volumen, suponiendo respectivamente una distribución cúbica y tetraédrica.

Resulta oportuno mencionar que las bolas de menor diámetro permiten un mayor número de impactos, máximo en un volumen espacial dado; es decir que estas proveen un área máxima de dispersión que incrementa, como se mencionara, la fuerza de atrición y la fuerza de corte o de fricción por deslizamiento relativo entre ellas y con la cara del

molino. Sin embargo, dado que la fuerza de impacto es directamente proporcional al peso de la bola, para una densidad dada, las de mayor tamaño incrementan la eficiencia de la dispersión por ser esta la componente más importante de la eficiencia del proceso.

En función de lo arriba mencionado, desde un punto de vista teórico-práctico se prefiere el empleo de mezclas de bolas de diferente tamaño, generalmente de la misma naturaleza química.

El espacio intersticial así se reduce ligeramente dado que las más pequeñas ocupan los huecos generados por las mayores.

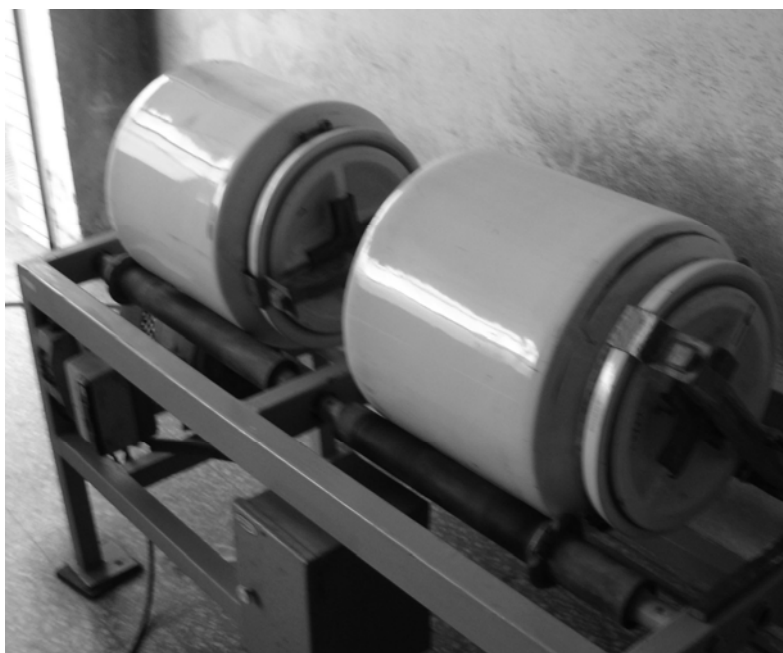


Figura X.1. Molinos de bolas, con jarras de porcelana, de 28 litros de capacidad total

Además, las bolas deben tener una densidad mayor que la de la base de molienda (efecto boyante) para generar una adecuada fuerza de impacto; una diferencia excesiva de densidades produce un desgaste más rápido de los elementos molturantes y un gasto innecesario de energía.

En lo referente a la forma de las bolas, cabe mencionar que estas afectan la distribución de tamaño de las partículas de los pigmentos.

Así, las esféricas conducen a una mayor distribución del diámetro medio, seguidas por las nodulares y finalmente las cilíndricas: al

incrementarse el apartamiento de la esfericidad disminuyen los puntos de contacto.

La carga del molino, en lo referente a la base de molienda, debe ocupar todos los intersticios generados por la mezcla de elementos molturantes seleccionados (en general resulta un valor medio del 20% del volumen total del molino) más un exceso de aproximadamente 5-10%; sobre este volumen, dispuesto en posición horizontal al pie del plano inclinado que forman las bolas durante la rotación, se produce la fuerza de impacto (efecto cascada) mayoritariamente responsable de la dispersión y estabilización de la misma.



Figura X.2. Molinos de bolas de 400 litros de capacidad total

Un exceso de carga de molienda disminuye la eficiencia del proceso aunque este se prolongue indefinidamente; por otro lado, un defecto en la cantidad de producto a procesar genera un desgaste prematuro del elemento molturante y del propio molino, sin avance significativo de la dispersión (solo se desarrollan las etapas de atrición y fricción).

Finalmente se concluye que en un molino de bolas operando en forma óptima, la carga de la base de molienda oscila entre el 25 y el 30% del volumen total del molino.

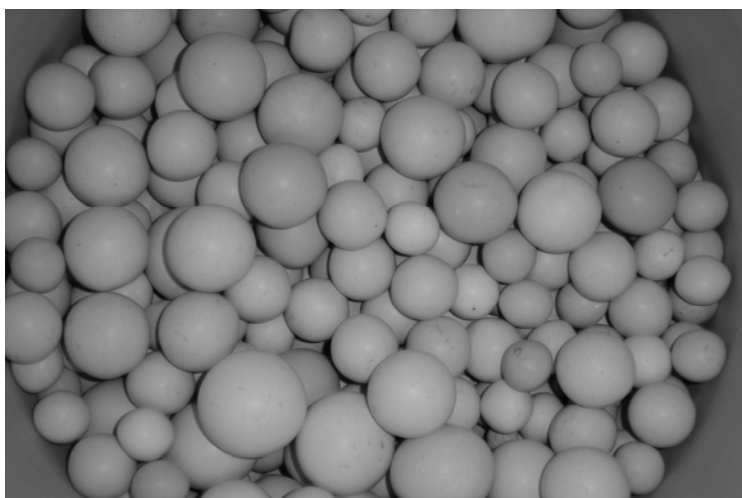


Figura X.3. Elementos molturantes esféricos de porcelana

La limpieza del molino debe realizarse con pequeñas cantidades de solvente, en reiteradas oportunidades hasta alcanzar el grado deseado; se recomienda hacerlo a bajas velocidades de rotación (no más de 30 rpm) para evitar un excesivo desgaste de los materiales.

Usualmente estos solventes se emplean posteriormente para preparar los vehículos de formulaciones similares.

- Ventajas y desventajas

Las ventajas de estos equipos se sustentan fundamentalmente en que no necesitan un premezclado de los pigmentos con el vehículo, en que no requieren una exhaustiva supervisión durante la dispersión, en que muestran una mínima pérdida de materiales volátiles por ser un sistema cerrado y en que presentan muy bajo costo de mantenimiento.

Las desventajas esenciales están dadas por la dificultad en el vaciado total de cilindro cuando las dispersiones exhiben una elevada viscosidad a bajas velocidades de corte, en que deben funcionar largos períodos de tiempo para obtener el grado de dispersión deseado (generalmente 24 horas), en que el volumen de la carga está totalmente limitado por el tamaño del molino y en que en algunas formulaciones pueden presentar un riesgo potencial por la eliminación de gases formados por evaporación de algún componente de la mezcla solvente.

Los factores físicos que pueden afectar su eficiencia están relacionados con el propio molino (tipo de material del cilindro, tamaño, velocidad de rotación, etc.), con los elementos molturantes seleccionados (tamaño y distribución de tamaño, forma, densidad, volumen, etc.) y con la base de molienda (densidad, volumen, relación pigmento/ligante, facilidad de humectación de los pigmentos por parte del vehículo, evolución de la viscosidad durante el avance del proceso dispersivo, etc.).

X.5 MOLINO DE ARENA O DE PERLAS

- Características fundamentales y forma operativa

Este tipo de molino presenta un principio de funcionamiento comparable con el molino de bolas, en el que, como se mencionara, se emplean elementos molturantes para desarrollar el proceso dispersivo; el nombre hace referencia a bolillas generalmente esféricas de pequeñas dimensiones (generalmente con un diámetro entre 0,1 y 5 mm, según el tamaño de la cuba), construidas en diferentes materiales tales como arena, acero, vidrio, zirconio y otros, inclusive de naturaleza sintética.

Los primeros molinos de arena fueron diseñados para operar en forma vertical y a cielo abierto (presión atmosférica); la condición operativa era exclusivamente en forma discontinua ("batch").

Luego, se introdujeron dos cambios tecnológicos fundamentales: la salida fue cerrada, conformando así una cámara presurizada, que permite la dispersión de productos de alta viscosidad (particularmente de tipo pseudoplástico y tixotrópico) y el diseño fue modificado para operar también en forma continua.

Los molinos citados están constituidos por una cámara cilíndrica vertical (parte estacionaria) provista de una doble camisa para refrigeración con agua y un eje rotacional dispuesto axialmente en su interior (parte móvil), dotado de una serie de discos anulares distribuidos equidistantemente entre sí que giran a elevadas velocidades periféricas ($10/12 \text{ m.seg}^{-1}$); los elementos molturantes obviamente están ubicados en el interior de la cuba.

La capacidad nominal de esta última generalmente oscila entre 10 y 250 litros y contiene aproximadamente un 80% (volumen aparente) de las citadas bolillas, en cuyos intersticios se ubica el producto bajo procesamiento. Un volumen mayor de bolillas produce un desgaste excesivo del equipo mientras que valores inferiores conducen a procesos menos eficientes.

El fondo de la cámara cilíndrica posee una válvula de entrada de la base de molienda, la cual debe ser empastada previamente por agitación hasta alcanzar una mezcla homogénea; por su parte, la salida se localiza en la parte superior, la cual está provista de una malla de retención de las bolillas molturantes, Figura X.4.

Este es un molino que opera generalmente en forma continua (los hay también de tipo “batch”) con un flujo del producto en etapa de procesamiento que se desplaza en forma ascendente (las bolillas, de mayor densidad, tienden a descender por la acción gravitatoria); para ello se emplean bombas de diferente tipo, pero por razones de seguridad y técnico-económicas se prefieren las del tipo neumático.

Resulta oportuno mencionar que en algunos casos la forma de operación es por acción gravitatoria, por lo que la alimentación de la mezcla homogénea se produce por la parte superior y la descarga por la base; en estos casos, en ese lugar precisamente se colocan los sistemas de tamices para retener las bolillas en el interior de la cuba.

Generalmente estos molinos son menos eficientes que los que operan por bombeo, ya que no permiten regular el tiempo de residencia en el interior de la cámara de dispersión y por ende el grado de dispersión en un ciclo para cada requerimiento específico.

El proceso de dispersión en sus tres etapas (humectación, separación de las partículas agregadas y estabilización) está basado en el elevado esfuerzo de corte o cizallamiento a la que están sometidos los aglomerados entre las bolillas molturantes, las que se desplazan por el movimiento circular del eje con sus discos anulares; en adecuadas condiciones operativas, las fuerzas de atrición y de impacto son de menor significación en estos equipos.

El recorrido típico de la base de molienda consiste en dos flujos circulares entre cada par de los discos anulares que posee el molino: la cara inferior del disco superior impulsa en un plano radial un movimiento circular en sentido horario mientras que la superficie superior del disco inferior lo hace en forma contraria a las de las agujas de un reloj; durante el citado flujo circular, con “capas” que se desplazan a diferentes velocidades, se produce el esfuerzo de corte responsable de la dispersión. El resultado neto global, por la acción de la bomba impulsora, es un flujo ascendente.

Finalmente, resulta importante remarcar que el material molturante, acorde con el diámetro de las bolillas y su capacidad de empaquetamiento, actúa como un verdadero tamiz para los aglomerados de mayor tamaño; esto último resulta altamente beneficioso ya que para ellos el tiempo de residencia particularmente se incrementa favoreciendo así la eficiencia del proceso dispersivo.



Figura X.4. Malla de retención de las bolillas molturantes y boca de descarga en un molino de perlas

- Molinos horizontales

Otra posterior innovación tecnológica condujo al diseño de molinos de perlas con la cuba dispuesta horizontalmente, obviamente con el eje impulsor provisto de los discos anulares en la misma posición. También poseen una camisa para la circulación de agua y una bomba para recircular la base de molienda en tratamiento, Figura X.5.

Estos molinos trabajan con mayor carga de bolillas (aproximadamente un 85% del volumen aparente de la cuba); además, la selección de estas últimas también puede contemplar bolillas de mayor densidad pero de menor diámetro que las empleadas para operar en molinos verticales con el fin de favorecer el esfuerzo de corte o sea la eficiencia de la dispersión.

Sin embargo, la operación de retención de las perlas en la etapa de descarga resulta más dificultosa a medida que disminuye el tamaño de las citadas bolillas; se debe encontrar una condición operativa óptima para cada equipo en función del tipo de producto que se procesa. Estos molinos operan también generalmente en forma continua.



Figura X.5. Molino horizontal de perlas, escala de laboratorio

- Elementos molturantes

Las principales variables a considerar están relacionadas con el tamaño, la densidad, la naturaleza química y obviamente el costo de las pequeñas esferas. Se deben siempre emplear bolillas de características idénticas en cada proceso.

En lo referente al diámetro y dado el mecanismo fundamental de dispersión de estos equipos (fuerzas de cizallamiento), para procesar aglomerados con fuerzas débiles de atracción (pigmentos “blandos”) y/o de pequeño tamaño es posible emplear bolillas de diámetro reducido y

por el contrario asociaciones de partículas fuertemente vinculadas entre sí (pigmentos “duros”) y/o de gran tamaño se requieren elementos molturantes mayores para alcanzar una satisfactoria eficiencia.

Para una pigmentación dada, bolillas más grandes dado que presentan menor área específica requieren más tiempo de residencia en el interior de la cuba (menor caudal).

Experimentalmente se observa que la relación tamaño de perlas/diámetro medio de aglomerados debe ser como mínimo 10 veces para alcanzar una buena eficiencia.

Por su parte, la densidad de las bolillas debe ser la más baja posible para cada formulación, compatible con una adecuada dispersión; de esta manera se reduce la potencia requerida, el desgaste del equipo, la posibilidad de ensuciamiento del color, la sedimentación en molinos verticales, etc.

A medida que la densidad se aleja del valor óptimo, aparecen los siguientes problemas: valor reducido implica baja eficiencia mientras que uno elevado conduce a un excesivo desgaste; para cada densidad de bolillas, el control de la viscosidad de la base de molienda es fundamental.

La composición química es importante a la hora de supervisar el proceso. Los medios molturantes deben ser resistentes a la abrasión y al impacto; la presencia de perlas rotas indica un mal funcionamiento del molino.

Las arenas son de baja densidad ($2,60 \text{ g.cm}^{-3}$), no abrasivas, no causan un desgaste importante del molino y generan restos invisibles e inocuos que se incorporaran al producto final.

Por su parte, los molturantes de densidad media son las bolillas de vidrio ($2,75 \text{ g.cm}^{-3}$) y los pellets de cerámica ($2,85 \text{ g.cm}^{-3}$); estos muestran moderada resistencia a la abrasión y producen restos invisibles (vidrio) y opacos (cerámica).

En lo que respecta a los productos de alta densidad, los óxidos de aluminio y de zirconio como así también algunos vidrios (entre 3 a 5 g.cm^{-3}) son los más representativos; resulta importante mencionar que los óxidos citados generan productos de desgaste que afectan el aspecto de la película.

Finalmente, los de muy alta densidad son los metálicos (por ejemplo, acero inoxidable); ellos son moderadamente abrasivos y colorean la base de la carga.

En resumen, un medio molturante adecuado para la base de carga a dispersar se caracteriza por presentar los valores más bajos posibles de tamaño, densidad y costo. Los elementos molturantes deben tener además una distribución estrecha de tamaño, un alto porcentaje de forma esférica, una baja abrasividad y generar residuos de desgaste que no afecten el aspecto ni el comportamiento del producto final.

- Modos de operación

La eficiencia de la dispersión y la estabilidad de la misma en el envase dependen fuertemente del tiempo de residencia medio de la base de molienda en el interior del molino.

Para ello, la operación puede realizarse en una sola pasada; la base es pre-dispersada en un tanque agitado, luego impulsada por una bomba desde el fondo del tanque al interior del molino de perlas y finalmente descargada en un segundo tanque. Este método se aplica a formulaciones fácilmente dispersables.

En otros casos se especifica una operación de recirculación que consiste generalmente en pasadas múltiples; igualmente necesita una base pre-dispersada en un tanque de alimentación desde donde se bombea al interior del molino y luego se recircula ya sea directamente desde la salida del molino o bien desde un segundo tanque de descarga al primero. Válvulas adecuadas permiten regular los caudales de recirculación. Este método se emplea para formulaciones con un gran requerimiento de acabado final de película.

También resulta frecuente el diseño de plantas que involucran molinos en serie; ello permite la selección de diferentes elementos molturantes en cada uno de ellos con el fin de lograr el grado de dispersión deseado.

Asimismo incluyen los dos tanques que desempeñan las funciones arriba descritas. Se especifica para productos de difícil dispersabilidad.

- Ventajas y desventajas

Las ventajas más significativas de estos molinos es que no requieren una supervisión permanente pero exigen una atención técnica especializada, acceden al procesamiento de sistemas de características tixotrópicas, admiten la dispersión de sistemas conformados por pigmentos “duros”, permiten procesar en pocos minutos grandes volúmenes de producto, presentan una limpieza sencilla y requieren un bajo costo de mantenimiento.

Por su parte, entre las desventajas más importantes se pueden citar los requerimientos de un pre-dispersado y una asignación de molinos por color. Los productos de comportamiento newtoniano y los plásticos de Bingham presentan problemas de descarga (viscosidad elevada cuando cesa la perturbación o “shear rate” sobre el sistema; por su parte, los dilatantes se dispersan muy pobremente en estos equipos.

Los principales factores físicos que pueden afectar la eficiencia de los molinos de perlas están vinculados al propio molino (capacidad de la cuba; cantidad, tamaño y distancia de separación entre los discos anulares y velocidad periférica de rotación), a los elementos molturantes (tamaño, densidad, naturaleza química y relación volumétrica con la cuba) y las características de la base de molienda (perfil reológico, densidad, tipo de pigmentación, etc.).

X.6 DISPERSORAS DE ALTA VELOCIDAD

- Características fundamentales y forma operativa

Estos equipos compactos se empleaban, hace ya muchos años atrás, generalmente sólo en el premezclado de las materias primas, es decir para alimentar los molinos de perlas. Sin embargo, la actual disponibilidad de pigmentos fácilmente dispersables permite que en ellos se preparen el vehículo, se dispersen los pigmentos funcionales y extendedores y finalmente se adelgace, en etapas secuenciales, en el interior de la misma cuba.

Básicamente están conformados por un motor generalmente trifásico dispuesto en la parte superior, por un sistema que transmite y permite regular simultáneamente la velocidad de rotación de un eje provisto de un agitador (“impeller”) ubicado en su extremo inferior, por un cilindro hidráulico o por un sistema eléctrico que permite el desplazamiento vertical del agitador y por una cuba de doble pared para refrigeración con agua. Operan en forma discontinua (“batch”) sin ningún elemento molturante, Figura X.6 y Figura X.7.

El disco dispersor consiste esencialmente de una estructura circular de acero cuyos bordes tienen forma de dientes de sierra; usualmente operan a velocidades periféricas del orden de los 2000/2500 cm.seg⁻¹ para obtener una elevada eficiencia dispersiva y a valores ligeramente menores para las otras etapas arriba citadas; esto implica, en un diseño adecuado del equipo, que en aquellos de escala industrial la velocidad tangencial alcance valores de 1000 rpm mientras que en los de escala de laboratorio lo hagan hasta aproximadamente las 4500 rpm.

Así, se confiere al sistema bajo procesamiento una enorme energía cinética que permite realizar el proceso dispersivo en forma muy rápida

por las fuerzas de cizallamiento entre los propios aglomerados, Figura X.8.

El diseño del equipo esta directamente relacionado con las características del dispersor, particularmente de su diámetro D . Así, por ejemplo, el diámetro de la cuba debe oscilar entre 2,8 a 4,0 veces D , la distancia dispersor-fondo de la cuba se debe ubicar aproximadamente entre 0,5 y 1,0 de D y la carga de la base de molienda en reposo debe alcanzar una altura que oscila entre 1,0 a 2,0 de D .

El “impeller” debe sumergirse y elevarse siempre en movimiento, a bajas velocidades de rotación para evitar salpicaduras. Una operación óptima genera movimientos circulares y con la formación de un vórtice en cuyo centro debe visualizarse parte de la zona plana del dispersor sujeta al eje.

La base de molienda es impulsada por la fuerza centrífuga hacia las paredes de la cuba en forma radial. Allí parte de esa masa asciende hasta alcanzar la altura máxima contra la cara interna del recipiente y luego desciende hacia el centro del vórtice.



**Figura X.6. Dispersora de alta velocidad,
escala de laboratorio**

Por otro lado, la masa remanente es impulsada hacia el fondo de la cuba y desde allí completa un movimiento circular hacia el centro del sistema en forma ascendente; estos dos movimientos circulares se repiten a través de todo el proceso dispersivo hasta alcanzar por fricción el grado de finura deseado. El “batch” debe estar libre de “baffles” y ángulos muertos, tener el fondo cóncavo y cantos biselados.

La carga del pigmento sobre el vehículo en movimiento por acción del “impeller” debe realizarse a bajas rpm para evitar que el material particulado se proyecte a la atmósfera; además esta debe llevarse a cabo siempre en el centro de la cuba.

Resulta importante mencionar que en algunos casos se prefiere descentrar el eje que soporta el dispersor durante la carga y luego centrarlo nuevamente durante la operación.

Se debe controlar constantemente la viscosidad del sistema ya que esta se incrementa a medida que en contenido de sólidos también aumenta; luego de una completa humectación, la velocidad se debe incrementar hasta alcanzar las condiciones operativas ya descritas.

- Tipos de flujo y número de Reynolds

Los fluidos se pueden desplazar en forma laminar, inestable o turbulenta; a partir de la ecuación de movimientos de fluidos, Reynolds determinó que el pasaje de uno a otro régimen depende de un valor crítico dado por un número adimensional definido por la ecuación $Re = (\rho \cdot v \cdot L) / \eta$, donde ρ es la densidad (g.cm^{-3}), v la velocidad (cm.seg^{-1}), L una longitud característica (cm) y finalmente η la viscosidad (poise). En tuberías, el término L representa su diámetro mientras que en un dispersor de alta velocidad es la distancia del disco al fondo del tanque agitado.

El flujo laminar se caracteriza por un número de Reynolds inferior a 2000; entre 2000 y 3000 el régimen es inestable mientras que para valores superiores a 3000 el flujo es turbulento.

El análisis de la ecuación de Reynolds demuestra que esta tiene un componente cinético ($\rho v L$) que tiende a producir turbulencia y otro viscoso (η) que tiende a generar flujo laminar.

Desde un punto de vista fluido-dinámico, la condición operativa óptima para la dispersión se alcanza cuando el flujo es laminar. Un flujo de este tipo se logra aplicando un esfuerzo de corte adecuado (“shear stress”) que produce una velocidad de cizallamiento (“shear rate”) suficiente como para que las capas de líquido se deslicen una sobre otra de manera ordenada, con un gradiente de velocidad descendente desde

las superficie del “impeller” hacia las paredes de la cuba; sobre esta superficie la velocidad de corte es nula.

La clave para obtener este último en un dispersor de alta velocidad es aumentar el componente viscoso y disminuir el cinético.

En resumen, para que haya dispersión las teóricas capas o láminas del sistema deben desplazarse paralelamente entre sí, a velocidades diferentes como se mencionara, para generar por fricción la desaglomeración o separación de las partículas asociadas de pigmento.

La citada fricción conduce a un incremento de temperatura (en general, si el sistema no está refrigerado este valor está cercano a los 10°C) lo cual es un claro indicio que el proceso dispersivo se desarrolla convenientemente.

En un proceso no termostatzado, el incremento de la temperatura durante la dispersión influye adversamente sobre la eficiencia ya que reduce la viscosidad y el flujo podría transformarse en turbulento.

Un esfuerzo de corte que supera un punto crítico (característico de cada sistema, según la ecuación de Reynolds) conduce al citado flujo turbulento; este es excelente para mezclar aunque en diferentes lugares de la base de carga se originan generalmente bolsones en los que el proceso de mezclado resulta dificultoso.

Un flujo turbulento no produce un proceso dispersivo y puede incorporar a su vez aire generador de espuma; esta disminuye el efecto dispersivo ya que actúa como amortiguadora de las fuerzas de fricción.

Por otro lado, un esfuerzo de corte reducido prolonga innecesariamente el tiempo de dispersión, alcanzando además un grado de finura compatible con la energía absorbida por el sistema.

En consecuencia, en estas condiciones operativas la productividad del equipo no es la óptima; el producto final puede presentar además una pobre estabilización de la dispersión que conduce en el envase a un proceso de floculación.

En lo referente a la influencia de la viscosidad sobre el tipo de flujo, ella se debe analizar en términos de la acción de la velocidad de corte ejercida por el disco dispersor; se insiste que esta desciende desde centro de la base de molienda hasta convertirse en nula sobre las paredes de la cuba. La citada caída de viscosidad en función del aumento de la velocidad de dispersión se observa en sistemas de características pseudoplásticas (η se reduce con la velocidad de corte) y tixotrópicas (η decrece además con el tiempo que se ejerce la perturbación).

En resumen, se genera un descenso de la viscosidad desde el centro hacia las paredes de la cuba, según aumenta la velocidad periférica, con lo cual en esas condiciones la energía cinética sólo se consume en hacer girar el disco dispersor alrededor de su eje sin acción dispersiva efectiva.

Este fenómeno no deseado puede superarse ya sea incorporando un aditivo reológico en forma de pregel a medida que la viscosidad desciende por el avance del grado de dispersión o bien formulando una base de comportamiento dilatante (η aumenta con la velocidad de corte), lo cual generalmente se logra empleando una alta carga de pigmento en la pasta base.

Los sistemas de comportamiento newtoniano, en los que la viscosidad permanece constante independientemente de la velocidad de corte, no presentan mayores inconvenientes en diseñar las operaciones operativas que conlleven a un flujo laminar.



**Figura X.7. Dispersora de alta velocidad,
escala semi-industrial**

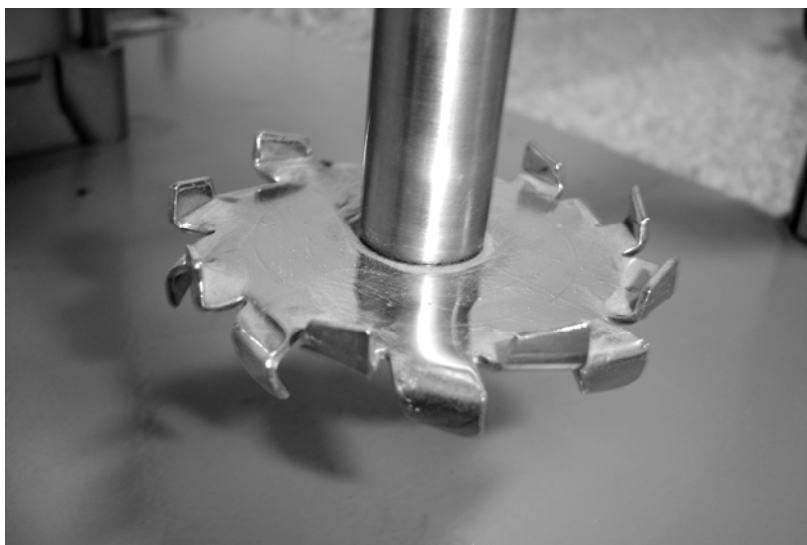


Figura X.8. Impeller para dispersora de alta velocidad

- Ventajas y desventajas

Entre las primeras merecen ser mencionadas la elevada flexibilidad de los tiempos de carga de los pigmentos y de la dispersión, el alto nivel de concentración de pigmentos en la base de molienda y por lo tanto de la productividad, la facilidad operativa y de limpieza, el reducido costo de mantenimiento, etc.

Las desventajas más significativas consisten en que el grado de la dispersión de pigmentos “duros” y/o de tamaño grande generalmente es pobre y en que además requieren un contralor constante de un operador especializado en tecnología de pinturas.

Luego de la dispersión y de manera similar a los productos elaborados en molino de bolas, se debe filtrar el producto final antes del envasado.

La Figura X.9 muestra una zaranda vibratoria, la cual permite intercambiar la malla según los requerimientos del producto.

Los principales factores físicos que pueden afectar la eficiencia de los molinos de alta velocidad están vinculados al propio equipo (capacidad de la cuba; posición y tamaño relativo del “impeller” y velocidad periférica de rotación), a las características de la base de molienda (perfil reológico, densidad, tipo y concentración de pigmentos, etc.) y a la temperatura operativa.



La Figura X.9. Zaranda vibratoria con malla intercambiable y descarga por la parte inferior

C. MANUFACTURA DE PINTURAS

Capítulo XI. Control y prevención de la contaminación del medio ambiente en la producción de pinturas

CAPÍTULO XI. CONTROL Y PREVENCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN DEL MEDIO AMBIENTE EN LA PRODUCCIÓN DE PINTURAS

XI.1 DISEÑO DE PROYECTO DE INGENIERÍA AMBIENTAL

La aplicación de los conocimientos en la ingeniería ambiental resulta esencial para la protección del medio ambiente y la adecuada gestión de los recursos; las principales especialidades, entre otras, están vinculadas a la manipulación de las materias primas e insumos, a la optimización de los procesos industriales y a los tratamientos de los diferentes tipos de residuos.

El control y la prevención de la contaminación requieren, en una primera etapa, la diagramación de un proyecto y la posterior gestión del mismo, es decir la utilización de todos los recursos disponibles para alcanzar los objetivos propuestos.

Generalmente se designa un director de proyecto, que por definición es la persona que supervisa los aspectos técnicos, planifica y organiza el equipo de trabajo, controla el presupuesto y ejerce la dirección financiera; en muchos casos participa y colabora en la asistencia comercial.

La reducción de la contaminación ambiental puede implementarse en el *origen*, por *reciclado* y/o *tratamiento de los residuos remanentes*.

Un programa de reducción de los efectos contaminantes debe contemplar todas las variables involucradas con el fin de alcanzar paralelamente una mejora en la eficiencia de la producción.

En una primera etapa, se debe **diseñar el proyecto** (aceptación del compromiso por parte de las autoridades de la empresa; selección de los responsables; definición de los objetivos; identificación de las fuentes o áreas de contaminación; difusión de la cultura de controlar la polución; etc.).

Posteriormente se debe **analizar la factibilidad del programa** (análisis técnico; evaluación económica; obtención de fuentes de financiación, etc.) y finalmente se debe **instrumentar la aplicación** (redacción de un manual de operaciones y mantenimiento; formación de recursos humanos; relevamiento de los datos de las principales variables contaminantes; revisiones periódicas de las operaciones; interpretación de la información, etc.).

Un aspecto importante en el diseño del proyecto es **contemplar situaciones de emergencia** tales como rotura de tuberías, tanques y bombas, fallas de funcionamiento de equipos y derrames.

XI.2 LA EVOLUCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN AMBIENTAL

El origen de la generación de los residuos industriales se remonta a varios siglos; el ser humano confiaba en la capacidad de procesamiento de la naturaleza en esta etapa de incipiente actividad industrial, utilizando como disposición final, el suelo, los ríos, los lagos e inclusive el océano.

Resulta oportuno mencionar que los signos de contaminación progresaron lentamente a través de los siglos con consecuencias para el medio ambiente y los seres humanos prácticamente despreciables.

Sin embargo, en el presente las áreas contaminadas debido a la intensa actividad industrial no pueden renovarse pese a sus complejas defensas naturales y en consecuencia se observa la contaminación del medio ambiente, particularmente debido a la generación de residuos peligrosos.

XI.3 CLASIFICACIÓN DE LOS RESIDUOS INDUSTRIALES

Los residuos industriales, según su peligrosidad para la salud de los seres humanos y el medio ambiente, se clasifican en tres categorías: Peligrosos (Clase 1, generan agresiones a la naturaleza, es decir al medio ambiente y al ser humano); No Peligrosos (Clase 2, solo producen efectos moderados sobre el ecosistema) e Inertes (Clase 3, no provocan impacto ambiental de significación).

En lo referente al concepto de peligrosidad, este se define considerando las siguientes propiedades:

- **Inflamabilidad:** líquidos con punto de inflamación inferior a 60°C; sólidos o lodos que en condiciones normales de presión y temperatura se inflaman espontáneamente por absorción de energía y/o humedad del medio ambiente, etc.; materiales que liberan oxígeno gaseoso por reacciones espontáneas, etc.
- **Reactividad:** materiales que generan gases y humos en contacto con agua o bien que producen reacciones violentas por acción térmica o cualquier otra forma de energía absorbida.
- **Corrosividad:** sustancias que poseen pH fuertemente ácidos o alcalinos en medio acuoso (corrosión electroquímica) o bien materiales que debido a su elevada energía libre presentan inestabilidad, generalmente a alta temperatura (corrosión química).
- **Toxicidad:** productos que generan consecuencias tales como mortalidad, irritación de la piel y mucosas, asfixia, alergia, etc. en

animales experimentales de laboratorio, ya sea por ingestión, inhalación, contacto directo, etc.

- **Patogenia:** residuos que están contaminados con microorganismos, que directa o indirectamente a través de los desechos de su metabolismo, exhiben la propiedad de producir enfermedades.

XI.4 GENERACIÓN DE RESIDUOS EN LA INDUSTRIA DE LA PINTURA

Las sustancias contaminantes se pueden clasificar en tres categorías: líquidas (acuosos y orgánicos), sólidas (polvos, envases y contenedores, lodos, etc.) y polulantes atmosféricos (material particulado en suspensión, compuestos orgánicos volátiles, etc.).

- **Residuos líquidos.** La mayor significación, desde un análisis cuantitativo, es generalmente de base acuosa; sin embargo, el principal residuo líquido, desde un punto de vista de su peligrosidad, es de naturaleza orgánica.

El origen de estos residuos líquidos se debe fundamentalmente a la operación de lavado de los equipos de producción (molinos de dispersión, reactores para la fabricación de resinas, etc.), de almacenamiento (tanques de concentrados, de adelgazamiento, de tratamientos para el control de la contaminación, etc.) y de transporte de materias primas y productos terminados (tuberías, bombas, etc.).

Estos residuos líquidos, los que conforman junto con los contaminantes atmosféricos el mayor problema en la emisión en la industria de la pintura, presentan sustancias orgánicas (solventes, aceites y grasas, hidrocarburos, biocidas, detergentes, etc.), metales pesados (presentes en algunos pigmentos, en agentes secantes, etc.) y productos de naturaleza variada (fosfatos, sulfatos, etc.).

Los ensayos, usualmente implementados para caracterizar los residuos líquidos, determinan generalmente en forma potenciométrica los valores del **pH** y del **pHs** (aguas saturadas con carbonato de calcio); **sólidos totales** (peso de las materias en suspensión y disueltas no volátiles calentadas a 105°C); **sólidos fijos** (parte del residuo total de un líquido, no volátil a 600°C); **sólidos volátiles** (diferencia entre los sólidos totales y los sólidos fijos; estos últimos corresponden a las sustancias minerales mientras que los volátiles a la materia orgánica); **sólidos sedimentables** (fracción suspendida que sedimenta en condiciones especiales luego de agitar la muestra); **sólidos suspendidos** (sustancias insolubles, susceptibles de ser retenidas por filtración); **turbidez** (presencia de arcilla, materia orgánica finamente dividida, microorganismos, etc. que reflejan, refractan y absorben parte

de la luz incidente); **color** (sustancias en solución y/o en suspensión de origen mineral u orgánico); **olor** (presencia de materia orgánica en descomposición, gases, microorganismos, etc.); **demanda química de oxígeno** (DQO, mide la cantidad de materia orgánica susceptible de ser oxidada por medios químicos; puede haber interferencias debido a la presencia de sustancias inorgánicas); **demanda bioquímica de oxígeno** (DBO, cantidad de oxígeno necesaria para descomponer la materia orgánica por acción microbiana aeróbica en la oscuridad, a 20°C y generalmente durante 5 días); **oxígeno disuelto** (método de Winkler, fijación por precipitación del hidróxido manganoso, liberación de yodo en presencia de yoduro y posterior valoración con tiosulfato de sodio).

Otras determinaciones frecuentes incluyen el nitrógeno total, nitrógeno amoniacal, nitrógeno orgánico, sustancias solubles en éter etílico, hidrocarburos totales, cationes pesados (cromo total, níquel, zinc, cadmio, mercurio, cobre, plomo, etc.), fósforo total, sustancias fenólicas, sulfuros, etc.

Para residuos líquidos originales como así también aquellos emergentes de los tratamientos específicos aplicados según el tipo de contaminantes, resulta oportuno mencionar que la normativa vigente fija límites máximos admisibles, para cada uno de los ensayos mencionados, según el destino final de la descarga (colectora cloacal, cuerpo de agua superficial y suelo absorbente).

- **Residuos sólidos.** Los residuos sólidos en la industria de la pintura están constituidos fundamentalmente por las materias primas remanentes en sus envases originales luego de la descarga en los equipos de producción, por los propios contenedores de los citados componentes (cajas de cartón, bolsas de papel o plástico correspondientes a pigmentos, resinas y eventualmente aditivos), productos fuera de especificación, materiales vencidos y deteriorados, derrames por descargas accidentales, material de limpieza, cartuchos de los equipos de filtrado que retienen partículas extrañas y la fracción de pigmentos mal dispersados y tapas y recipientes dañados o con defectos de fabricación para el envasado de los productos finales.

- **Contaminantes atmosféricos.** Las emisiones atmosféricas están conformadas por sustancias que alteran la composición del aire. Estas están identificadas fundamentalmente por los compuestos orgánicos volátiles provenientes de la evaporación de los disolventes y diluyentes empleados en la elaboración de vehículos de las pinturas, ya sea en la etapa del propio proceso (tanques agitados para la preparación de los vehículos a cielo abierto) o bien en la correspondiente a la limpieza (recipientes de almacenamiento y/o decantación empleados en una etapa previa al tratamiento de recuperación).

El principal efecto de los solventes usualmente empleados en la elaboración de pinturas es la transformación de la materia orgánica por absorción mientras que los clorados producen cloro atómico que destruye la capa de ozono.

Igualmente significativo para la contaminación atmosférica resulta el material particulado en suspensión proveniente fundamentalmente de los pigmentos en polvo y de algunas resinas. Estos deterioran la vida útil de los materiales particularmente los metálicos por procesos de corrosión como así también se depositan en los pulmones generando diferentes enfermedades.

Usualmente, respecto a las emanaciones de solventes, se emplean normativas que rigen las condiciones sanitarias y ambientales en los lugares de trabajo y que definen límites máximos permisibles.

XI.5 FABRICACIÓN DE PINTURAS Y ETAPAS DE GENERACIÓN DE RESIDUOS

- **Productos base solvente.** Los equipos seleccionados para el proceso de producción y consecuentemente las diferentes etapas involucradas dependen fundamentalmente del tipo de pintura y de la productividad deseada.

El sistema convencional de elaboración de pinturas incluye, en una primera etapa, la preparación del vehículo (mezcla solvente, aditivos y el material formador de película) en un tanque agitado, con el fin de obtener una solución (dispersión molecular). Posteriormente, se incorpora gradualmente el pigmento y las cargas de la formulación.

Finalizada la etapa preliminar de la humectación correspondiente al proceso de producción (adhesión), la suspensión se bombea al molino seleccionado para llevar a cabo las restantes etapas del proceso dispersivo (penetración y propagación) hasta alcanzar el tamaño de partícula aconsejable según el tipo de producto (pinturas de fondo, intermedias y de terminación).

Finalmente, el material se lo envía al tanque de adelgazado con el fin de ajustar la viscosidad y el contenido de sólidos con la cantidad necesaria de mezcla solvente, aditivos y en algunos casos el material formador de película remanente; se filtra el material terminado y se envasa. Un diagrama de proceso tradicional se muestra en la Figura XI.1.

Actualmente, en el proceso de producción de pinturas base solvente se emplean concentrados de color (pasta de aproximadamente 45% de sólidos); estos concentrados son preparados, en algunos casos, por el

propio fabricante de la pinturas o, como ocurre generalmente, incorporados como insumo. El proceso de producción se inicia preparando en un tanque agitado la base blanca, conformada por el vehículo de la pintura por un lado y por las cargas y el pigmento en forma de pasta (aproximadamente 30% de sólidos) por el otro.

En una etapa posterior se ajusta el color con los concentrados de color; luego se ajusta la viscosidad y el contenido de sólidos con la cantidad necesaria de solvente y aditivo reológico. Se filtra el material terminado y se envasa.

- **Productos tipo emulsión.** Para la fabricación de pinturas al látex, actualmente prevalece el empleo de los “dissolvers”, los que constan de un recipiente de pared lisa (generalmente provistos de una camisa de refrigeración), en cuyo interior giran uno o varios ejes de agitación dispuestos en forma céntrica y/o excéntrica con uno o varios discos dispersores.

En primer lugar, se coloca en el recipiente una gran parte del agua de la formulación y la totalidad o parte de los agentes dispersantes, biocidas, regulador de pH y aditivos reológicos; la agitación se lleva a cabo a bajas revoluciones. Luego, en esas condiciones operativas, se incorporan los pigmentos y las cargas; se incrementa la velocidad de agitación hasta alcanzar el efecto “doughnut” para implementar el proceso de dispersión.

Finalmente, nuevamente a baja velocidad de agitación, se incorporan la emulsión y los agentes restantes. Se ajusta la concentración de sólidos y la viscosidad; se filtra para proceder al envasado.

Otra alternativa en constante evolución para la preparación de pinturas al látex, también consiste en el empleo de concentrados de color. En este caso, las etapas involucradas son similares a las descriptas para las pinturas base solvente.

- **Generación de residuos.** Básicamente, en los distintos procesos de producción de pinturas de base solvente y tipo emulsión, se distinguen las siguientes etapas de generación de residuos:

Elaboración de concentrados: vapores de solventes, material particulado, latas, bolsas, cajas, trapos de limpieza, residuos de lavado, etc.

Preparación del medio de dispersión: vapores de solvente, derrames, bolsas, cajas, residuos de lavado, etc.

Dispersión de los pigmentos y cargas: material particulado, residuos de lavado, bolsas, cajas, etc.

Recipiente de adelgazado: vapores de solvente, derrames, etc.

Filtrado: cartuchos de los equipos de filtrado, solvente de limpieza, etc.

Envasado: derrames, cajas, latas, adhesivos, solvente de limpieza, etc.

XI.6 PREVENCIÓN Y CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN DURANTE EL PROCESO

Previamente a considerar el tratamiento correspondiente a cada residuo en particular, resulta fundamental aplicar una serie de premisas que resultan útiles para el correcto manejo de la gestión ambiental.

En primera instancia se debe tener en cuenta la importancia de *reducir* en la fuente la generación de los residuos a través de la optimización del proceso de producción y de la mejora en el manejo de los materiales.

También resulta prioritario *reutilizar* cualquier insumo o materia prima vinculada al proceso con el fin de lograr la máxima disminución de los desperdicios. Otra técnica a aplicar consiste en *reciclar* los residuos finales para lograr una nueva puesta en valor del material y posteriormente implementar su reutilización.

Por otro lado, también debe contemplarse la posibilidad de sustitución de las materias primas que generan residuos peligrosos durante el proceso de producción, modificando las formulaciones para obtener un producto de idéntico desempeño en servicio pero elaborado con materias primas de bajo o nulo impacto ambiental.

Las mejoras de las operaciones incluyen políticas de concientización del personal, de modificación en los procedimientos y también de prevención de pérdidas; de esta manera, la mitigación del impacto ambiental permite establecer paralelamente, en base a una mejor gestión, importantes ahorros en materias primas e insumos.

La prevención y el control de la contaminación requieren en primera instancia contemplar los siguientes tópicos:

- **Redactar una guía preliminar de trabajo para el diseño del proyecto.** Tiene como objetivo definir un marco operativo de todo el proceso para tornarlo más eficiente y disminuir las pérdidas; la implementación de este tipo de gestión resulta oportuno sustentarla en

las Normas ISO 9000 (aseguramiento de calidad) e ISO 14000 (gestión ambiental).

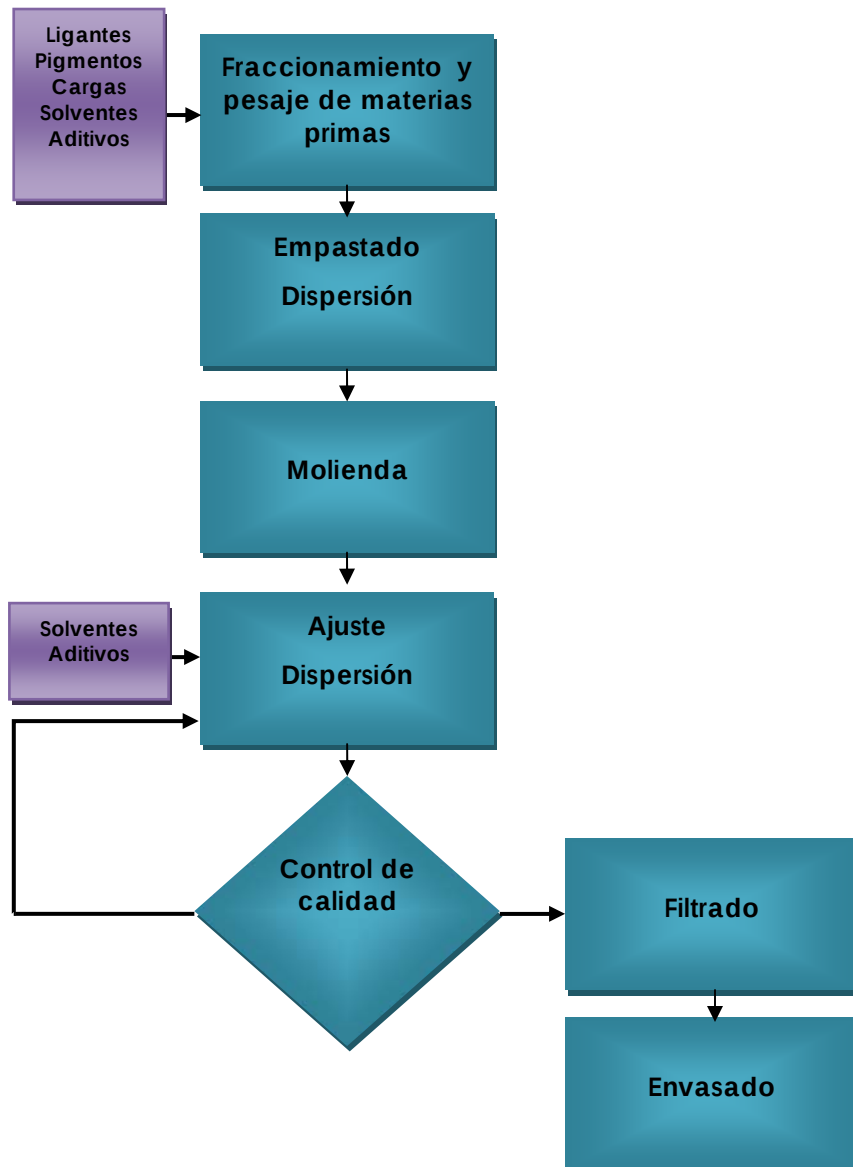


Figura XI.1. Diagrama del proceso tradicional de fabricación de pinturas

- **Capacitar al personal en actividades que involucran la reducción de residuos.** Posee como objetivo difundir los procedimientos y políticas organizacionales destinadas específicamente a la

implementación de condiciones operativas técnica y ambientalmente confiables, al funcionamiento óptimo de los equipos bajo condiciones de seguridad y a la adecuada manipulación de las materias primas, insumos y productos.

Los **cambios en los procesos**, contemplados en el proyecto preliminar, generalmente involucran la modificación de las prácticas operativas, la reducción de los solventes de limpieza, el reemplazo de materias primas e insumos y finalmente la adopción de nuevas tecnologías.

XI.6.1 Prácticas operativas

Los aspectos de mayor significación son los siguientes:

- **Estudiar, evaluar y optimizar el manejo de las materias primas e insumos.** Contempla el riesgo emergente de cada material; el control de calidad implementado; el tipo y la cantidad almacenada; la fecha de vencimiento; la ubicación del depósito, el lugar de empleo y el medio de transporte en la planta; la forma de manipulación; etc. Incluye la verificación y/o confección de inventarios.

- **Analizar las condiciones operativas de los equipos de producción y de las tareas de mantenimiento.** Involucra las diferentes etapas del proceso global y cada uno de los equipos en particular con el fin de disminuir los costos; conferir mayor seguridad; evitar o reducir el número de accidentes, situaciones de emergencia y derrames; prever potenciales fallas en equipos y accesorios (tanques de almacenamiento, cañerías, bombas, válvulas, filtros, etc.); diseñar un plan de mantenimiento; etc.

- **Programar la producción.** Implica la elaboración de un cronograma, para cada equipo en particular y en forma integrada para todos aquellos que conforman el proceso, con el fin de verificar la disponibilidad en depósito de los materiales necesarios y prever su adquisición, mejorar la productividad, reducir las pérdidas, controlar la calidad de los productos y brindar en tiempo y forma respuesta adecuada a la demanda.

- **Planificar la limpieza.** Permite, al llevarse a cabo en forma inmediata a la finalización del proceso, disminuir el volumen de las soluciones y solventes de limpieza y en consecuencia el número y capacidad de los tanques de almacenamiento.

Resulta recomendable que los solventes, en aquellos casos que técnicamente resulten viables, reutilizarlos en lugar del solvente virgen;

este mismo criterio debe ser aplicado en la producción de pinturas tipo emulsión.

- **Definir previamente la disposición de los residuos.** Favorece la implementación de las medidas adecuadas, en lo referente a su manipulación y traslado dentro o fuera de la planta como así también para la adecuada clasificación y posterior separación de los residuos peligrosos de los no peligrosos, con el fin de especificar su posterior reciclado, selección del lugar de la disposición final o definición del tratamiento más conveniente desde un punto de vista técnico-económico.

- **Redactar manuales de operaciones y procedimientos.** Tiene por objetivo definir y/o modificar las operaciones del proceso luego de cumplimentar todas las tareas incluidas en el proyecto. Resulta oportuno mencionar que los contenidos de estos manuales, debido a los constantes cambios tecnológicos y al empleo de nuevos materiales, deben ser actualizados en forma permanente.

XI.6.2 Metodología para la limpieza de los equipos y accesorios.

Los siguientes aspectos resultan fundamentales:

- **Pinturas tipo emulsión.** El agua de lavado resulta una fuente más significativa de generación de residuos que las propias operaciones asociadas con la manufactura. Usualmente se emplea agua o bien una solución cáustica o con detergentes en su composición; resulta oportuno mencionar que la remoción de la pintura secada y coalescida en los diferentes equipos es imposible con agua, es decir que se presenta la necesidad en los citados casos de emplear una solución alcalina.

El agua de lavado se puede reutilizar para la elaboración de composiciones compatibles, luego de la separación de los eventuales residuos sólidos. En lo referente a las soluciones alcalinas, estas últimas se emplean mientras mantienen su capacidad de limpieza; luego se disponen en tambores o recipientes en los que se separan los residuos sólidos por sedimentación de los líquidos.

- **Pinturas base solvente orgánico.** En este caso se seleccionan usualmente solventes orgánicos del tipo de los empleados en la formulación y también soluciones alcalinas.

En el primer caso, pueden ser destinados como carga compatible para una elaboración posterior de productos formulados con similar material de película o bien dispuestos en recipientes para la separación de los sólidos y reutilización del sobrenadante como mezcla solvente; en otros casos esta última puede ser destilada para su recuperación en la propia

fábrica o en plantas de terceros. Con respecto a las soluciones alcalinas, es válida la mención antes realizada para pinturas tipo emulsión.

En todos los casos, los residuos líquidos y sólidos deben finalmente ser tratados.

El volumen de solvente generado en la etapa de limpieza depende esencialmente del tipo de proceso (continuo y discontinuo), del método empleado (manual, pulverizadores, etc.) y características de las superficies a limpiar (tensión superficial, forma y tamaño, diseño, etc.).

Una parte importante en el proceso de producción de las pinturas, tanto para las acuosas como para las de base solvente es la etapa de filtrado que tiene por objetivo remover grandes aglomerados de pigmento antes de envasar el producto.

Desde un punto de vista económico y ambiental, es importante en este paso reducir las pérdidas de pintura que queda adherida al material filtrante así como también el mismo filtro; dado lo anteriormente mencionado, resulta una práctica conveniente mejorar la etapa de dispersión del pigmento.

Otra alternativa es el empleo de filtros que puedan ser reutilizados luego de su lavado como son los filtros de mangas y los filtros de mallas metálicas. De este modo, se obtendrá como residuo el líquido de lavado que será posteriormente tratado o enviado para su recuperación.

XI.6.3 Sustitución de materias primas e insumos en el proceso de producción

Las innovaciones que se realizan sobre la formulación del producto involucran el empleo de materia prima alternativa la cual no modifica las propiedades finales del producto y no contribuye a la contaminación. Los mencionados cambios son llevados a cabo por el formulador con el propósito de reducir los residuos desde la producción (reducción en la fuente), la aplicación y la disposición final del producto.

XI.6.3.1 Pigmentos

En lo referente a los pigmentos, en las últimas décadas la industria de la pintura ha procurado eliminar paulatinamente el empleo de aquellos que debido a su toxicidad presentan riesgo para el medio ambiente y para el ser humano. La toxicidad de la mayoría de los pigmentos tradicionales y las restricciones legales impuestas a su empleo han

llevado a la búsqueda de nuevos productos que presenten elevada eficiencia y bajo impacto ambiental. No obstante, existen aún en el mercado pigmentos tales como los cromatos y molibdatos que requieren especial cuidado tanto en la manipulación como en la disposición final de sus envases, ya que son considerados como residuos especiales o peligrosos.

Los nuevos pigmentos anticorrosivos han surgido como una alternativa para reemplazar a aquellos que contienen metales pesados en su composición, tales como el cromo y el plomo.

Actualmente, los denominados green-pigments sustituyen con la misma eficiencia al cromato de zinc y al rojo de plomo que por su elevada toxicidad presentan el mayor impacto ambiental negativo; estos green-pigments abarcan una amplia gama de compuestos, entre los que se pueden mencionar los fosfatos metálicos (fosfato de zinc, fosfato ácido de calcio, etc.), los polifosfatos (tripolifosfato de aluminio, tripolifosfato de calcio), los benzoatos metálicos (benzoato férrico) y los pigmentos a base de ferritas (ferrita de zinc y ferrita de magnesio).

Con respecto a los pigmentos empleados en pinturas antiincrustantes para cascos de embarcaciones, la adopción de la legislación vigente en materia de medioambiente obliga a eliminar progresivamente los compuestos organometálicos (tributilestaño y los de base mercurio y plomo) y organoestánnicos (óxido de tributilo, tributilitinafluoridina, trifeniilfluoritina, etc.) utilizados como pigmentos biocidas en los sistemas antifouling.

Por otro lado, si bien las pinturas a base de óxido cuproso son menos tóxicas en un medio acuático que las de tributilestaño, su color rojo limita la coloración del recubrimiento en especial cuando se desea una pintura de otro color. Los últimos avances en el campo de este tipo de recubrimientos han logrado el desarrollo de pinturas antiadherentes que no contienen biocidas, las cuales son una muy buena alternativa para mitigar el daño al medioambiente.

En el caso de aquellos pigmentos cuya función es impartir color al recubrimiento, puede mencionarse brevemente que se han desarrollado interesantes opciones para reemplazar los pigmentos convencionales a base de cromo, plomo, cadmio y cobalto por pigmentos libres de metales pesados basados en itrio y compuestos de tierras raras.

Otro inconveniente presente en esta industria es la polución que genera el material particulado. El empleo de pigmentos en pasta en reemplazo de los pigmentos secos (polvos finos y nanopigmentos) es una metodología apta para reducir las probabilidades de derrame y generación de polvo, no solo en las etapas de almacenamiento y manipulación sino también durante el proceso de producción.

Además, otra ventaja es que en general los pigmentos en pasta se suministran en tambores que pueden ser reciclados o reutilizados, evitando de este modo la generación de embalajes vacíos como residuos.

El desafío de reemplazar los compuestos contaminantes por nuevos pigmentos se basa en obtener un desempeño del producto muy similar al elaborado con materias primas convencionales pero con un menor impacto medioambiental; por supuesto, además debe implicar costos de producción compatibles.

XI.6.3.2 Aditivos

El uso de aditivos en la industria de pinturas es imprescindible ya que de ellos depende el buen comportamiento de la pintura en el estado líquido y en servicio. Estos resultan necesarios en el proceso de producción (dispersantes, humectantes, antiespumantes, espesantes, modificadores reológicos, etc.), durante el almacenamiento (conservantes, agentes antipiel, antisedimentantes, etc.), en el proceso de formación de película (secantes) y en la película aplicada (biocidas).

Los biocidas son específicos para controlar el crecimiento de algas (algicidas), de hongos (fungicidas), o de bacterias (bactericidas) y preservan la pintura en el envase durante el período de almacenamiento y transporte y posteriormente en la película seca. Se emplean en las formulaciones de pinturas base agua donde los materiales formadores de película son fuente de alimento para los microorganismos.

Dado que actualmente las pinturas al látex dominan el 80% del mercado de recubrimientos arquitectónicos, el aumento del empleo de los biocidas contribuye proporcionalmente al incremento de volumen de residuos peligrosos de esta industria.

Un modo de minimizar este impacto negativo consiste en reemplazar los biocidas en base a mercurio o estaño (acetato fenilmercúrico, oleato fenilmercúrico, álcalis de mercurio, óxido de tributil estaño, etc.) por otro tipo de preservantes tales como los derivados de la isotiazolina (CIT, MIT, BIT, OIT, etc.), que además son productos libres de compuestos orgánicos volátiles y compuestos orgánicos halogenados absorbibles.

En lo referente a los catalizadores empleados para acelerar el proceso de formación de película, en general se emplean octoatos de cobalto y de plomo que resultan muy nocivos para el medioambiente.

Los secantes a base de zirconio, combinado con cobalto, manganeso y/o calcio resultan muy eficientes como secantes auxiliares en reemplazo de los de plomo.

Considerando el proceso discontinuo o tipo “batch” de fabricación de pinturas, la limpieza de los tanques de dispersión y molinos debe realizarse previamente a comenzar con la elaboración de cada lote, principalmente cuando la siguiente formulación es de diferente color.

Los residuos líquidos provenientes de esta limpieza contienen concentraciones de contaminantes superiores a los límites permitidos por las normativas ambientales.

Por consiguiente, las elevadas concentraciones de mercurio, plomo y otras sustancias sólidas hacen inaceptable la descarga de estos residuos líquidos de lavado en desagües fluviales sin la aplicación de un tratamiento previo.

XI.6.3.3 Solventes

Muchas de las mezclas solventes que se utilizan actualmente en la industria de la pintura han sido clasificadas por la inflamabilidad, la peligrosidad, la toxicidad y el impacto medioambiental negativo que generan.

Entre los solventes mayormente empleados se encuentran los alifáticos (aguarrás), los aromáticos (xileno y tolueno), alcoholes (metanol y etanol), cetonas (MIK y MEK) y ésteres (acetato de etilo); todos ellos por sí mismos, como así también las mezclas especificadas para cada una de las formulaciones de recubrimientos contribuyen a generar las denominadas emisiones gaseosas de compuestos orgánicos volátiles (COVs).

Estas emisiones no solo se producen durante cada etapa en la fabricación de las pinturas sino también en la aplicación de las mismas y en el proceso de formación de película.

Estas sustancias, además de ser nocivas para la atmósfera por contribuir a la formación de fotooxidantes, presentan perjuicios para el ser humano por su efecto dañino sobre la salud.

Otra inconveniente adicional se presenta durante la etapa de almacenamiento y manipulación ya que por pertenecer estas al grupo de materiales inflamables se deben tomar precauciones especiales para evitar los riesgos de incendio y de explosión.

Las características anteriormente mencionadas condujeron a la promulgación de normas muy estrictas para el sector suscitando la rápida respuesta de la industria, no solo buscando disminuir el impacto

ocasionado en el ambiente de los procesos de fabricación sino también la reducción de las consecuencias inherentes a los productos.

Bajo este esquema surgieron opciones ambientalmente amigables, tales como los disolventes denominados alternativos o nuevos disolventes, que permiten reducir el impacto ocasionado por el uso de los disolventes orgánicos convencionales.

Entre estos nuevos productos se encuentran principalmente los solventes renovables (obtenidos a partir de materia prima renovable, también denominados biosolventes), solventes fluorados (conformado por cadenas fluorocarbonadas), los fluidos supercríticos (el agua supercrítica y el dióxido de carbono supercrítico en reemplazo de los solventes halogenados), los líquidos iónicos o sales fundidas (compuestos iónicos de muy baja volatilidad a temperatura ambiente formados por la combinación de un catión y un anión).

En esta clasificación se ha omitido el agua por ser un disolvente empleado ya desde hace varios años por la industria de pinturas en emulsión.

En aquellos casos en los que el reemplazo de la mezcla solvente en la formulación conduzca a inconvenientes en la aplicación o en el proceso de formación de película, se puede optar por productos alternativos como son los recubrimientos de tipo no volátil, las pinturas con alto contenido de sólidos (bajas en solvente), los sustitutos basados en agua o los recubrimientos más concentrados.

Estos productos además de cumplir con las normativas vigentes no necesitan de materias primas especiales ni equipos de fabricación sofisticados.

Los recubrimientos de tipo no volátil contienen muy baja cantidad de solvente o están exentos del mismo. Dentro de este grupo pueden mencionarse las pinturas en polvo, las pinturas catalizadas y las pinturas curadas por radiación.

Además, una característica sustancial es que esta clase de productos generan un muy bajo nivel de residuos que posteriormente pueden ser recuperados y reciclados, reduciendo de este modo los costos para su disposición; además, no presentan toxicidad ni son inflamables, solo exhiben problemas de partículas de polvo en suspensión.

Las pinturas en polvo se componen de una mezcla pulverulenta de resinas y pigmentos; estas pinturas se aplican en seco con un equipo de aspersión electrostática que permite que las partículas cargadas se adhieran a la superficie de la pieza a proteger y luego se someten a un

tratamiento térmico en horno para acelerar la polimerización del material formador de película.

Por otro lado, las pinturas curadas por radiación se aplican en seco y luego se irradian con luz ultravioleta para endurecer y polimerizar las resinas. Las pinturas catalizadas corresponden a dos tipos de resinas que se mezclan justo antes de aplicarlas sobre un objeto, polimerizando posteriormente sin requerir ningún tratamiento adicional.

Finalmente, las pinturas de alto nivel de sólidos son pinturas basadas en solventes pero que contienen más de 60% de sólidos en volumen; se formulan con polímeros de bajo peso molecular y con sitios altamente reactivos para lograr la polimerización del producto.

XI.6.4 Sustituciones o modificaciones en la tecnología del proceso

Las modificaciones realizadas sobre el proceso de producción incluyen todas las consideraciones que tienden a minimizar o controlar la generación de residuos y/o contaminantes.

Esto se logra a través de la selección adecuada del equipamiento directamente vinculado al proceso, de la implementación de sistemas de control y de todas las prácticas de operación que resulten oportunas para mitigar la contaminación ambiental.

XI.6.4.1 Disminución de las emisiones atmosféricas

Si bien actualmente a nivel mundial se continúa en la investigación y el desarrollo de recubrimientos con bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles, aún no se ha logrado obtener en la industria de la pintura emisiones de COVs nulas.

Dado lo anteriormente mencionado, un aspecto relevante es la implementación en el proceso de un método de control de las emisiones hacia la atmósfera originadas por los solventes, diluyentes y aditivos.

Otro tipo de fuente de contaminación que también resulta necesario controlar es la que genera el material particulado proveniente de pigmentos y resinas en polvo.

El material particulado es un contaminante de naturaleza compleja no solo por sus características físicas (masa, densidad, etc.) o por sus características químicas (puede contener compuestos orgánicos e inorgánicos, metales pesados, etc.) sino también porque puede presentar tamaños de partícula entre 0,001 y 50 μm .

Esto último favorece la penetración de las sustancias en el organismo, produciendo efectos críticos sobre la salud humana principalmente a nivel del sistema respiratorio.

Un sistema de control eficiente involucra la instalación de equipamiento específico (filtros, campanas de extracción, etc.) que eviten la contaminación del medio ambiente y por otro lado, implica la adopción de metodologías de operación que enfatizan el cuidado de la salud de los operadores.

El control debe llevarse a cabo rigurosamente en cada una de las zonas que conforman la planta debido a que continuamente se presentan emisiones en cada instancia del proceso de producción, por ejemplo desde los almacenes, luego durante la manipulación y el transporte, en el proceso de dispersión y de molienda y también en la etapa de control de calidad tanto de las materias primas como de los productos en proceso y terminados.

En el almacenamiento de materias primas, el empleo de tanques con tapas adecuadas es un requisito mínimo para evitar la volatilización de los solventes y diluyentes; además, una práctica habitual en muchas fábricas de pinturas es el acopio de solventes adquiridos a granel (tolueno, xileno, aguarrás, etc.) en tanques subterráneos o la disposición de aquellos de menor uso (MEK, MIBK, etc.) en tambores sobre suelo impermeabilizado; en general, la impermeabilización del piso de los depósitos permite una rápida limpieza frente a un derrame y evita los riesgos de incendio y de explosión.

Usualmente, algunas resinas, cargas y pigmentos se reciben en bolsas que se almacenan en estantes; el acopio en forma separada de los materiales de diferente naturaleza impide la mezcla entre ellos y permite una mejor reutilización de los mismos minimizando las pérdidas de material de alto costo.

En las operaciones de fraccionamiento de las materias primas, de pesaje y de empastado se generan polvos y material particulado; estos últimos deben ser capturados por alguna clase adecuada de extracción localizada (extractores, campanas, ciclones, torres de lavado, etc.) y posteriormente deben ser conducidos hacia un sistema de filtro de manga. Los sólidos obtenidos son enviados a incineración y los efluentes gaseosos residuales son incorporados a la atmósfera.

En esta etapa, los sistemas automáticos de carga y descarga de materiales son muy útiles para minimizar la exposición de los trabajadores en zonas de contaminación localizada.

Algunas prácticas habituales para disminuir la polución son el empleo de pigmentos en forma de pasta o la utilización de bolsas solubles que

se incorporan directamente al tanque de dispersión evitando la polución de material particulado.

Los vapores generados por los solventes y los diluyentes en las operaciones de dispersión, de molienda, de control de calidad y de envasado también deben ser captados por extracciones localizadas.

Existen además emisiones difusas de vapores de los solventes que se producen en las operaciones de limpieza de equipos y sobre los recipientes para productos intermedios; estas emisiones que se incorporan al ambiente de trabajo deben extraerse por convección forzada.

XI.6.4.2 Sustitución de envases

Los pigmentos y algunos aditivos que no se comercializan en estado líquido son usualmente transportados en sacos o bolsas. La disposición final de este embalaje involucra problemas, sobre todo en aquellos casos en los que contienen materias primas con sustancias tóxicas en su composición.

Un modo de mitigar este tipo de polución es a través del mencionado empleo de bolsas solubles, que en el caso de las pinturas en emulsión, son incorporadas directamente al proceso de producción.

Sin embargo, para formulaciones muy exigentes en las que se requiere la formación de una película de alta calidad estética no resulta aconsejable su utilización. Por otro lado, cabe mencionar que la presencia de este material podría también incrementar la carga residual en el sistema de filtrado.

La disposición de los contenedores de emulsiones y de solventes presenta este mismo inconveniente. Los tanques o bidones que contienen estas materias primas líquidas constituyen residuos peligrosos, por lo que resulta una práctica aconsejable el empleo de tambores enjuagables o reciclables; de este modo se logra la limpieza y el reciclaje del material remanente con el fin de recuperar la materia prima original.

XI.6.5 Implementación de metodologías de reciclaje y de reutilización

La importancia de las operaciones de reciclaje se evidencia en la puesta en valor de un residuo, es decir en la recuperación, la transformación y la elaboración de un nuevo material a partir de desechos. Responde a las diversas actividades que se llevan a cabo

sobre los flujos de residuos para aprovechar total o parcialmente el material ya sea para el mismo uso o para otra aplicación.

XI.6.5.1 Manejo de materiales

Previamente a tener en cuenta la posibilidad de realizar operaciones de reciclaje, se debe poner énfasis en el correcto manejo de materiales. En el momento de recepción de las materias primas, estas deben someterse a un exhaustivo control de calidad y su ordenamiento debe realizarse teniendo en cuenta la fecha de entrada a la fábrica.

Para evitar la obsolescencia de los materiales, también se debe llevar a cabo una cuidadosa gestión de “stocks”, es decir elaborar registros estadísticos de consumo de materia prima por unidad de tiempo, con el fin de tener presentes las fluctuaciones de la demanda respecto al aumento o disminución de las ventas; de este modo se logran obtener márgenes confiables de consumo que establezcan los volúmenes de materia prima que se necesitan adquirir con la seguridad de que no se alcance su vencimiento o su degradación.

Otro inconveniente que se presenta usualmente es el acopio de productos elaborados obsoletos o próximos a vencer; este problema surge a partir de pronósticos o estimaciones de la demanda que no se han realizado con precisión o debido a las fluctuaciones de la misma que consecuentemente generaron un exceso en la cantidad elaborada de producto que no pudo ser absorbido por el mercado consumidor. En este caso, algunos productos próximos a vencer y también aquellos fuera de especificación pueden ser empleados en la elaboración de una nueva formulación.

En lo referente a los envases residuales, los tambores vacíos de materias primas pueden ser enviados a un tercero para el lavado, el reacondicionamiento y la posterior reutilización.

Las latas que contienen pintura fuera de especificación pueden ser tratadas por industrias criogénicas; el proceso criogénico (congelamiento con nitrógeno líquido) permite reducir la pintura a pequeñas partículas permitiendo de este modo que se desprenda del envase de hojalata; en este caso, las latas se pueden reciclar mientras que los restos de pintura solidificada van a incineración. Esta misma metodología también puede aplicarse a contenedores de aceites.

En el caso de los solventes de desecho, una práctica de reciclaje muy común consiste en almacenarlos en tambores hasta que posteriormente puedan ser retirados por una empresa encargada de la recuperación a través de un proceso de destilación. El solvente

recuperado vuelve a la empresa y las colas de destilación son incineradas.

XI.6.5.2 Proceso de producción

Durante el proceso de producción es muy común que los derrames de líquidos ocurran por descargas accidentales durante las operaciones de transferencia y también por fallas ocurridas en los equipos.

Para controlar los posibles derrames, se debe contar al menos con el siguiente equipo de seguridad: extinguidores de fuego (tipo A, B, C); alarmas manuales cerca de los extinguidores; materiales adsorbentes (arcillas, arena y agentes neutralizantes); pala; escobas; recipientes vacíos para almacenar los contaminantes de los recipientes con fugas y equipo y ropa de protección personal.

En principio, los derrames son recuperados en forma manual para luego ser reutilizados. Solo los remanentes residuales después de la recuperación son objeto de limpieza en seco usando los adsorbentes comerciales mencionados.

Se debe distinguir entre los derrames de materiales de base acuosa y los de base solvente. Los primeros se envían directamente a una unidad de tratamiento de efluentes líquidos, mientras que los derrames orgánicos son tratados en la misma fábrica para recuperar el solvente y opcionalmente almacenados en tambores para enviarlos a tratamientos realizados por terceros.

Con respecto al material en polvo, este debe disponerse en contenedores especiales para asegurar su empleo sin riesgo de pérdidas y de derrames.

En caso de ocurrir un imprevisto, la metodología de recuperación consiste en cubrir o aislar la zona para evitar que el polvo sea extendido por corrientes de aire, recoger el derrame con pala y posteriormente almacenarlo en tambores limpios y secos.

XI.6.5.3 Operaciones de limpieza

En principio debe distinguirse entre los efluentes líquidos provenientes de la limpieza de los equipos de elaboración de pinturas en emulsión y los efluentes resultantes del lavado del equipamiento destinado a las pinturas base solvente.

En el caso de las operaciones de limpieza aplicadas al equipamiento de elaboración de pinturas al látex, una primera alternativa para la

reutilización del agua de limpieza consiste en flocular los sólidos presentes con el fin de generar un líquido final clarificado que pueda descargarse al sistema fluvial o disponerse también nuevamente como agua de lavado.

Los sólidos floculados deben ser filtrados para disminuir el contenido de humedad con el fin de optimizar su posterior tratamiento o disposición.

Para las pinturas base solvente, los disolventes de limpieza son usados varias veces para remover los restos de pintura adheridos a los equipos y además esta operación es acompañada por una cuidadosa limpieza mecánica que se aplica a los molinos, los tanques y los conductos.

Esto último asegura que la cantidad total de disolvente utilizada para limpieza sea la mínima posible.

Si el solvente de enjuague se considera agotado, se envía a un proceso de destilación en la propia planta o realizada por terceros y una vez destilado es incluido nuevamente en la operación de limpieza.

Resulta obvio que en aquellos casos en los que el solvente es recuperado en la misma planta, se logra un mayor control sobre la pureza del mismo, aunque se incurren en costos de inversión y de operación adicionales.

Las operaciones de filtrado de producto son muy importantes en esta industria; para evitar una acumulación excesiva de sólidos en los equipos de filtrado se sugiere mejorar la dispersión de pigmentos, hecho que además aumenta la vida útil del sistema de filtrado disminuyendo los costos.

Finalmente, se debe procurar la separación y control de todos los residuos generados durante el proceso de producción y el seguimiento a través de un riguroso registro de los mismos.

XI.7 TRATAMIENTOS Y TECNOLOGÍAS ANTICONTAMINANTES

XI.7.1 Tratamiento de residuos líquidos

Las aguas industriales poseen un contenido de contaminantes muy variable y dependiente del proceso productivo, hecho que impide su generalización en cuanto a tratamiento.

No obstante, los tratamientos de efluentes líquidos incluyen generalmente tres categorías: tratamiento primario o físico, tratamiento secundario o biológico y/o tratamiento terciario o químico, Figura XI. 2.

Por razones técnicas y económicas, los tratamientos fisicoquímicos son aplicados en aguas con contaminantes inorgánicos, sólidos suspendidos o con materia orgánica no biodegradable, mientras que los secundarios se utilizan cuando los principales contaminantes son biodegradables.

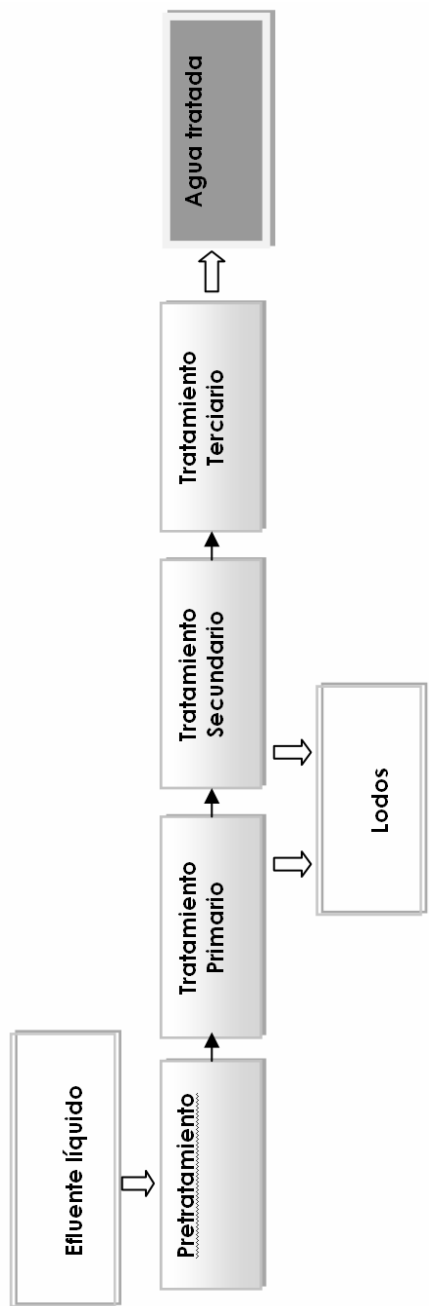


Figura XI.2. Esquema general de una planta de tratamiento de aguas residuales industriales

La selección de los tipos de tratamiento para los efluentes líquidos depende de varios factores, entre los cuales pueden mencionarse las características del agua residual (DBO, DQO, materia en suspensión, pH, productos tóxicos, etc.), la calidad requerida del efluente de salida y el costo y la disponibilidad de superficie con destino a emplazar la zona de tratamiento.

En general, los niveles de remoción de contaminantes se incrementan a medida que se aplican sobre el efluente cada uno de los tratamientos mencionados. Por ejemplo, la realización de un tratamiento primario puede llegar a remover aproximadamente el 30% de la DBO y la DQO y hasta un 60% de los sólidos en suspensión; el tratamiento secundario puede alcanzar hasta un 90% de la remoción de los mencionados contaminantes y el terciario los elimina casi en su totalidad.

Antes de comenzar con la descripción de cada uno de los tratamientos, debe considerarse que en algunos casos resulta necesario realizar *pretratamientos* sobre los efluentes con el fin de convertir en compatibles las corrientes a tratar.

En el caso de las industrias, los tratamientos preliminares son muy variados y dependen del rubro en el cual se desempeñan. Por ejemplo, las operaciones de desarenado solo se realizan en algunos casos particulares y el desaceitado se utiliza con bastante frecuencia.

También se prevé usualmente la regulación del caudal hidráulico y de la carga contaminante para no perjudicar el funcionamiento de la línea de depuración; esta operación se lleva a cabo en depósitos de homogenización en los que se almacenan la totalidad de los efluentes y además el agua de lluvia con el fin de evitar que la línea de tratamiento deba dimensionarse en función de los picos excepcionales (máximos y mínimos) de caudal. Es indispensable prever la agitación de estos depósitos.

Algunas veces se realizan operaciones previas de neutralización, de oxidación y de reducción, para tratar los efluentes muy concentrados o los tóxicos.

- **Tratamiento físico-químico.** Este tipo de tratamiento se realiza previamente al tratamiento biológico y consiste en la separación de material insoluble. El tratamiento físico-químico es más efectivo que el biológico para la remoción de la demanda química de oxígeno (DQO) y de fósforo, pero es menos efectivo para la remoción de la demanda biológica de oxígeno (DBO) y del nitrógeno amoniacal.

Por lo tanto, el tratamiento fisicoquímico por sí solo es insuficiente para la mayoría de los efluentes industriales. Algunos de los ejemplos de

este tipo de tratamiento son la sedimentación, la neutralización y la precipitación.

- **Tratamiento secundario.** La aplicación de un tratamiento secundario reduce la DBO de los efluentes líquidos a través de mecanismos biológicos. Los mencionados mecanismos consisten en la asimilación de la materia orgánica degradable biológicamente a través de los microorganismos.

Estos sistemas están conformados por diversas bacterias que normalmente presentan bajas velocidades específicas de crecimiento y que son las encargadas de tratar un sustrato heterogéneo en grandes volúmenes de operación.

La tasa de degradación de materia orgánica depende de la biodegradabilidad del efluente. La biodegradabilidad se define como la capacidad que presenta un efluente para su degradación (oxidación) por medio de un proceso bacteriano.

La razón de $DBO \times 100 / DQO$ expresa la cantidad porcentual de tratamiento biológico que puede aplicarse a un efluente. Las aguas de desecho industrial tienen por lo común bajos valores de dicha razón.

Dependiendo si estos procesos ocurren en presencia o ausencia de oxígeno, los tratamientos biológicos se pueden clasificar en aerobios o anaerobios, respectivamente. Para la remoción de la DBO, los residuos líquidos de la industria de pintura son tratados con oxidación aeróbica principalmente.

- **Tratamiento terciario.** Este tipo de tratamiento se aplica para la eliminación de contaminantes concretos, que no han sido eliminados en el tratamiento primario ni en el secundario (por ejemplo, el nitrógeno y el fósforo), como también en el caso de efluentes que, aún después del tratamiento secundario, siguen presentando elevados niveles de DQO y de DBO. La intensidad del tratamiento terciario es función de la utilización final del efluente.

Dentro de los tratamientos terciarios de tipo biológico, la eliminación del nitrógeno es uno de los que reviste la mayor importancia ya que la nitrificación-denitrificación presenta una mínima producción de lodos, una eliminación eficaz de los contaminantes y un costo relativamente bajo.

XI.7.2 Tratamiento de emisiones a la atmósfera

Debe considerarse que la reducción en la generación de contaminantes hacia la atmósfera debe realizarse en primera instancia aplicando una

mejora en el proceso de producción y en el manejo y transporte de los materiales; es decir que en principio resulta fundamental minimizar en la fuente las emisiones perjudiciales para el medioambiente optimizando la metodología de producción.

El estudio de emisiones atmosféricas lleva implícito un arduo control del proceso ya que se deben identificar los focos de contaminación, caracterizar las corrientes gaseosas y las de material particulado, cuantificar los contaminantes, etc.

En aquellos casos en que se ha agotado esta instancia, las emisiones atmosféricas deben ser tratadas para cumplir con los correspondientes límites máximos permisibles estipulados por la legislación vigente, es decir con los estándares de calidad ambiental del aire.

Para llevar a cabo el tratamiento de efluentes gaseosos contaminados se emplea la solubilización y la absorción, mediante reacción química bajo la lluvia de un líquido de composición química adecuada.

De este modo se eliminan los gases ácidos, las fugas de cloro, los compuestos orgánicos volátiles, los óxidos de nitrógeno, los olores y el material particulado (este último se separa por acción física).

Los equipos más utilizados para el tratamiento de los gases son las torres lavadoras en cuyo interior los contaminantes se transforman en residuos líquidos.

Los lavadores más comunes son los de torres rellenas en las cuales los gases pasan a través de un lecho constituido por un material granulado o fibroso, que aumenta la superficie de contacto gas-líquido, en contracorriente al líquido lavador que cae en forma de lluvia.

La separación del material particulado se realiza en equipos retenedores de partículas. Los equipos habitualmente empleados son los ciclones que emplean la fuerza centrífuga para la eliminación de las partículas, los filtros que poseen mayor eficacia que los anteriores para la eliminación de partículas de tamaño menor y los precipitadores electrostáticos que presentan una elevada eficiencia en la captura de partículas inferiores a 1 μm , (son adecuados para el polvo excepcionalmente fino, los humos ligeros y las impurezas micro-atmosféricas).

XI.7.3 Tecnologías de tratamiento de residuos sólidos

Posteriormente a la depuración de las aguas residuales y el tratamiento de las emisiones atmosféricas se genera como producto de estos

tratamientos lodos y polvos que se suman a los residuos sólidos característicos de cada industria.

Las técnicas más comunes de tratamiento de los residuos sólidos son la incineración y la disposición de los mismos en rellenos sanitarios (residuos inertes) o en rellenos de seguridad (residuos peligrosos).

XI.7.3.1 Incineradores

La incineración consiste en la combustión en un horno de los residuos sólidos. Esta alternativa resulta atractiva debido a que el calor liberado puede ser aprovechado para generar energía.

Sin embargo, se debe poner de manifiesto que la incineración es un proceso incompleto de eliminación ya que origina dos tipos de corrientes residuales: una gaseosa formada por los gases de combustión y otra sólida de menor volumen a la original compuesta por ceniza y por escorias.

Con el fin de realizar un correcto tratamiento de los residuos, resulta fundamental conocer la composición del material que ingresa al incinerador, ya que según las características y las propiedades de este último se puede establecer la composición de los productos de la combustión.

Se debe establecer especial cuidado si los materiales que ingresan al incinerador generan en sus productos de combustión gases corrosivos.

Estas sustancias, tales como el ácido clorhídrico y los óxidos de azufre y de nitrógeno, dañan los equipos y contribuyen a la lluvia ácida; por ejemplo en el caso del tratamiento de los compuestos nitrogenados se requiere una segunda cámara de combustión para reducir sus óxidos a nitrógeno molecular.

En otros casos, los residuos con elevada cantidad de componentes inorgánicos o con un alto contenido de humedad dificultan la incineración.

La corriente gaseosa resultante del proceso de incineración es usualmente tratada a la salida del horno para evitar la liberación hacia la atmósfera de los mencionados gases ácidos, del material particulado y de las trazas de los compuestos orgánicos.

Esta corriente atraviesa generalmente filtros electrostáticos que atraen las partículas, las aglutinan y las obligan a caer por gravedad hacia el compartimiento donde se encuentran las cenizas.

Además otro paso adicional corresponde al lavado de los gases con el fin de neutralizarlos y extraerles las sustancias tóxicas (por ejemplo los óxidos de azufre); para ello, los gases de combustión ingresan a una torre de lavado y son tratados con una solución de productos químicos.

Finalmente, si el proceso se encuentra cuidadosamente controlado, se logra obtener una corriente de salida de características inocuas para el medio ambiente.

La corriente generada por cenizas y escoria es generalmente enviada a los mencionados rellenos o vertederos.

XI.7.3.2 Relleno de seguridad

El relleno de seguridad o “landfill” es una instalación donde los residuos especiales de origen industrial son dispuestos y almacenados bajo condiciones de control que eviten su contacto y migración en el ambiente, suelo, agua y atmósfera.

Estas cavidades poseen el fondo y los laterales impermeabilizados debido a que se les realiza un minucioso proceso de compactación.

Diariamente, se disponen los residuos dentro de los mismos y se recubre la superficie que se encuentra a cielo abierto con una delgada capa de tierra para dificultar la proliferación de malos olores y disminuir el riesgo de incendio.

Los residuos aceptados para este tipo de tratamiento son los lodos provenientes de tratamiento de aguas y también cualquier otra clase de residuos con características inertes.

Todos estos deben estar secos o tener bajo contenido de agua. Obviamente, no pueden ser vertidos en este tipo de rellenos los residuos que posean características explosivas o inflamables y los radiactivos.

En este tipo de vertederos se instalan sofisticados sistemas de drenaje para las aguas que rezuman y para los gases (metano) que se generen en el proceso de descomposición de los residuos.

Las aguas se deben tratar en plantas depuradoras antes de ser vertidas a los ríos o al mar y los gases que se recogen se pueden aprovechar en pequeñas plantas generadoras de energía.

Los rellenos de seguridad deben estar vigilados y realizarse sobre los mismos diversos análisis frecuentes para conocer las emisiones que se

están produciendo y corregir además los problemas de funcionamiento que puedan presentarse.

El monitoreo de su evolución detecta la acumulación de metano que podría provocar peligrosas explosiones o la generación de sustancias tóxicas.

En el momento en que el vertedero no admita más residuos en su volumen se debe recubrir adecuadamente e intentar que el terreno se integre con el paisaje.

XI.7.4 Tratamiento de los efluentes residuales característicos en la elaboración de pinturas

Si bien existen una amplia variedad de tratamientos que se pueden aplicar a los residuos obtenidos en la fabricación de pinturas, en general el esquema que se presenta a continuación es muy efectivo y se encuentra probado por muchas industrias del rubro.

La primera etapa del tratamiento consiste en separar el agua residual proveniente de las operaciones de lavado (junto a otros efluentes líquidos adicionales) de sus residuos sólidos en un tanque de decantación o clarificador.

La finalidad de este procedimiento es retirar los sólidos suspendidos por rebalse o arrastre sobre la superficie del tanque y los sólidos sedimentables decantados sobre el fondo a través de rastrillos rotatorios. Los sólidos extraídos, también denominados fangos o lodos industriales, son prensados para su deshidratación y la disposición final puede ser la incineración o la incorporación en rellenos de seguridad.

En esta fase del tratamiento, se disminuyen también la cantidad de sustancias orgánicas (solventes, ligantes, etc.) presentes en el efluente con el fin de evitar la inhibición del tratamiento biológico, los atascamientos, la interferencia con las operaciones de desespumado, etc.

Previamente a la selección del método para extraer estas sustancias, se deben identificar los siguientes tipos: sustancias orgánicas libres (son las que pueden ser retiradas debido a su flotabilidad), sustancias emulsionadas (es necesario romper la emulsión para lograr su remoción) y sustancias disueltas (su separación se logra a través de tratamientos sofisticados).

En el tanque clarificador la fuerza de gravedad es la responsable de la remoción de las sustancias orgánicas, de los sólidos suspendidos y de los sólidos sedimentables.

El diseño depende de las características del efluente, es decir del caudal de líquido a tratar (volumen de agua por unidad de área y de tiempo), del tamaño de las gotas de los líquidos orgánicos (a menor tamaño, mayor es el tiempo de residencia en el separador) y de la gravedad específica de las sustancias orgánicas (a mayor densidad, mayor es el tiempo de residencia).

El procedimiento consiste en dejar reposar las aguas residuales, retirar los componentes orgánicos y sólidos en suspensión que flotan sobre la superficie del agua por bombeo o a través de cintas rotativas y extraer los sólidos que sedimentan en el fondo con rastrillos rotatorios.

En el caso de los líquidos orgánicos emulsionados, como se mencionara previamente, debe romperse la emulsión a través de un cambio del pH o añadiendo algún compuesto químico como los polielectrolitos; estos últimos son muy efectivos y además poseen la propiedad de generar muy bajo volumen de lodo residual.

Posteriormente a la desestabilización de la emulsión, la separación se realiza empleando técnicas de flotación, ya sea por aire disuelto o aire inducido.

En la flotación por aire disuelto, se someten las aguas residuales a presión en presencia de aire y de este modo se logra la disolución del aire en el agua; cuando se produce la despresurización se forman pequeñas burbujas de aire que transportan las sustancias orgánicas y los sólidos en suspensión hacia la superficie y que pueden ser retirados a través del proceso de desnatado o espumado.

La flotación por aire inducido consiste en introducir burbujas en el seno del líquido, de este modo las burbujas emergen y arrastran los sólidos en suspensión y las gotas de líquido orgánico (burbujas más grandes que las generadas con aire disuelto, método menos eficiente pero también menos costoso).

Otro método de eliminación de sustancias emulsionadas es la ultrafiltración en donde la membrana retiene las gotas y los sólidos en suspensión y deja pasar los líquidos residuales.

La adsorción con carbón activado resulta también muy efectiva inclusive para los líquidos orgánicos solubles; la desventaja de este procedimiento es que requiere un tratamiento previo como la micro filtración con cloro para no inhibir el carbón activado y además este último debe regenerarse o reemplazarse cada cierto tiempo, convirtiéndolo en un proceso muy costoso.

Posteriormente, el efluente líquido proveniente del tanque de decantación es neutralizado a través del agregado de aditivos; esta

operación se realiza sobre todo en el caso de los efluentes generados en el proceso de lavado con soda cáustica ya que estos presentan una elevada alcalinidad y, por lo tanto, requieren una neutralización para poder ser tratados posteriormente.

El proceso de ecualización es utilizado para homogeneizar la composición en las corrientes de residuos líquidos.

Luego de la neutralización química, el efluente se somete a un proceso de clarificación por coagulación/floculación en tanque suavemente agitado a través de paletas.

Este proceso es empleado en el tratamiento de aguas para eliminar los sólidos filtrables y en suspensión y facilitar su separación mediante sedimentación.

Las partículas coloidales en suspensión forman parte de las impurezas del agua causantes de la turbidez y se caracterizan por la elevada estabilidad ya que las repulsiones electrostáticas entre los coloides impiden su agregación en partículas sedimentables de mayor tamaño.

La coagulación es una operación que neutraliza las cargas eléctricas de la suspensión coloidal eliminando las fuerzas de repulsión.

Los productos químicos que suelen utilizarse para favorecer la coagulación de las partículas coloidales son sales de hierro y aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , etc.).

La floculación es una operación basada en la agregación de las partículas coloidales previamente desestabilizadas en la etapa de coagulación, formando partículas de mayor tamaño (flóculos) que permiten su sedimentación.

La formación de estos flóculos también se favorece con la adición de polielectrolitos que se caracterizan por moléculas orgánicas poliméricas que son ionizables.

Estos compuestos forman puentes entre las partículas, dando lugar a fenómeno de floculación con partículas de mayor tamaño que resultan sedimentables.

Las borras o lodos generados durante el tratamiento se someten a una deshidratación con el objeto de reducir el volumen de estos residuos; este procedimiento se lleva a cabo generalmente en un filtro prensa ayudado con la incorporación de aditivos químicos.

En la industria de pintura uno de los tratamientos biológicos más utilizados es la aireación. La aireación es un proceso mecánico a través

del cual se procura un contacto íntimo del oxígeno con el agua, por ejemplo a través de sopladores.

Aunque la finalidad es disolver oxígeno en agua, la aireación incluye también la remoción de gases indeseables como el dióxido de carbono y el metano.

Luego del proceso de clarificación, el efluente se encuentra apto para ser vertido en los cursos fluviales o bien para ser reutilizado.

Los sedimentos o fangos industriales derivados del tratamiento de los efluentes líquidos pueden enviarse a incineración o bien a rellenos de seguridad.

Otros residuos aceptados en los mencionados rellenos son los metales inertes en forma de óxidos, los asbestos, las resinas, los barnices, las colas en forma sólida, las maderas, los cartones, las latas, los residuos de comedor y de oficina, los restos de poda y las bolsas vacías que contenían materias inocuas tales como carbonato de calcio, ferrite rojo, dióxido de titanio, etc.

Por otro lado, los residuos sólidos que se tratan por incineración son las capas de pintura seca provenientes de la limpieza mecánica de equipos, los residuos generales de producción (trapos sucios, guantes usados, máscaras, barrido y limpieza de fábrica, derrames, aceite sucio de máquinas, latas con restos de pintura, bidones plásticos que contenían materias primas especiales, etc.), el material particulado retenido en los filtros mangas, las bolsas vacías que contenían materias primas especiales (amarillo cromo, azul ftalocianina, cromato de zinc, naranja molibdeno, etc.).

También las colas de destilación de los solventes recuperados son enviadas a incineración.

Con respecto a esto último, un problema más complejo es la destrucción de residuos halogenados, tal como los clorados que requieren temperaturas superiores a 1000°C y además un lavado alcalino para eliminar el ácido clorhídrico formado.

En la Figura XI.3 se muestran los flujos de entrada y salida y los posibles destinos de las corrientes de residuos generados por la industria de la pintura.

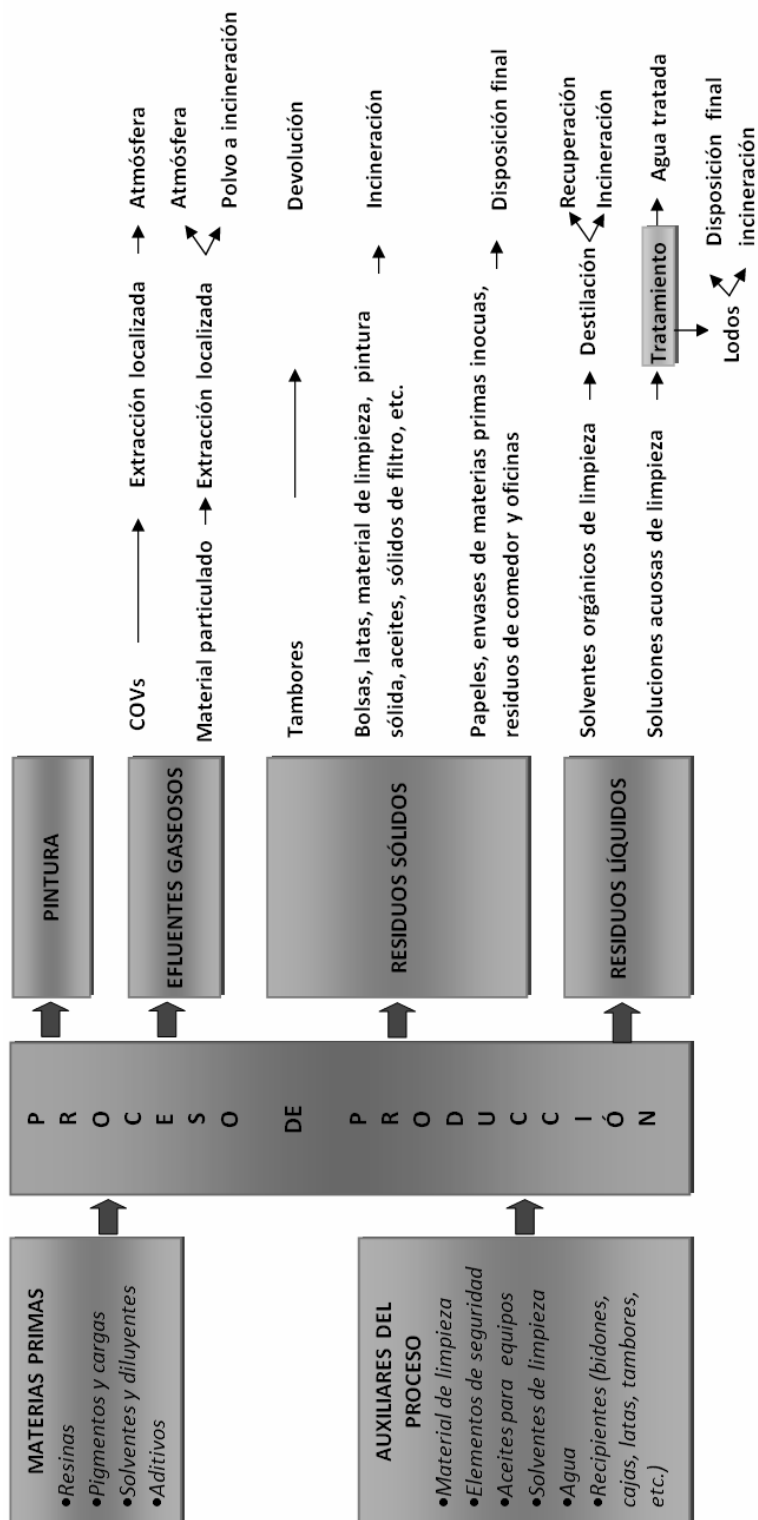


Figura XI.3. Flujos de entrada y de salida y los posibles destinos de las corrientes de residuos generados por la industria de la pintura.