



DESENVOLUPAMENT DE PINTURES DECORATIVES A PARTIR D'EMULSIONS EN BASE AIGUA DE NATURALES VINÍLICA



Andrea Navarro García

Tutor acadèmic: Xavier López

Tutora professional: Carmen Valverde

16/06/2023

ÍNDEX

1.	RESUM	1
2.	OBJECTIUS	2
3.	INTRODUCCIÓ	3
3.1.	INTRODUCCIÓ ESTUDI	3
3.2.	IQLIT EMULSIONES POLIMÉRICAS	3
4.	FONAMENTS TEÒRICS	4
4.1.	EMULSIÓ POLIMÈRICA	4
4.2.	PINTURA	5
4.2.1.	<i>Components de la pintura</i>	6
5.	PART EXPERIMENTAL	8
5.1.	CARACTERITZACIÓ DE L'EMULSIÓ	8
5.1.1.	<i>Paràmetres bàsics</i>	8
5.1.2.	<i>Altres paràmetres</i>	8
5.2.	PINTURES	12
5.2.1.	<i>Desenvolupament de la formulació</i>	12
5.2.2.	<i>Caracterització de les pintures</i>	12
5.2.3.	<i>Formulacions de les pintures</i>	16
6.	RESULTATS I DISCUSSIÓ	17
6.1.	CARACTERITZACIÓ DE L'EMULSIÓ	17
6.1.1.	<i>Paràmetres bàsics</i>	17
6.1.2.	<i>Altres paràmetres</i>	18
6.2.	CARACTERITZACIÓ DE LES PINTURES	27
6.2.1.	<i>Pintures brillants</i>	27
6.2.2.	<i>Pintures mat</i>	32
6.2.3.	<i>Pintures d'exterior</i>	36
6.3.	INTERPRETACIÓ ESTADÍSTICA DELS RESULTATS	40
7.	CONCLUSIONS	42

8.	BIBLIOGRAFIA	44
9.	AGRAÏMENTS.....	45
10.	ANNEXOS.....	46

1. RESUM

Aquest treball mostra un anàlisi exhaustiu de les emulsions polimèriques viníliques en base aigua, incloent el desenvolupament de pintures amb diferents acabats i l'estudi del canvi en la reacció de reducció–oxidació d'una emulsió formada per acetat de vinil, neodecanoat de vinil i acrilat.

A propòsit de realitzar aquest estudi, s'han caracteritzat totes les emulsions, i posteriorment s'han preparat pintures d'exterior, pintures brillants i pintures mat. S'analitza l'aplicació de cadascuna mitjançant diferents proves, com ara el nivell de brillantor, el poder cobrent, l'acceptació de color o la resistència al fregament en humit.

Els resultats mostren que no hi ha diferències significatives en l'aplicació entre les diferents referències de l'emulsió sobre la qual s'ha realitzat la millora. A més, es pot assegurar que les emulsions amb menor diàmetre de partícula són més efectives en pintures brillants, les més flexibles en pintures mat i les que són més hidròfobes en pintures d'exterior.

In English:

This bachelor thesis shows an exhaustive analysis of water-based polymer vinyl emulsions, including the development of paintings with different surface finishes and the study of the change in the reduction–oxidation reaction of an emulsion formed by vinyl acetate, vinyl neodecanoate and acrylate.

In order to carry out this study, all the emulsions have been characterized, and later exterior paintings, bright paintings and matte paintings have been prepared. Each preparation was analyzed by different tests, such as brightness level, hiding power, color acceptance or wet scrub resistance.

The results show that there are no significant differences in application between the different references to the emulsion on which the improvement was performed. In addition, it can be ensured that emulsions with lower particle diameter are more effective in bright paints, the more flexible ones in matte paints, and the more hydrophobic ones in outdoor paints.

2. OBJECTIUS

En aquest treball es marquen diferents objectius, que es descriuen a continuació:

- Caracteritzar diferents emulsions viníliques en base aigua.
- Verificar que no es dona cap canvi en les prestacions i característiques de l'emulsió al modificar el tipus de fabricació (es passa d'una reacció de reducció-oxidació manual a una automàtica mitjançant un sistema de canonades).
- Comparar mètodes automàtics i manuals en la fabricació d'emulsions per observar si hi ha diferències en la seva efectivitat.
- Conèixer la fabricació d'una pintura i els seus components principals.
- Fabricar pintures amb diferents acabats per observar-ne la implicació que tenen les emulsions viníliques (pintures brillants, mat i d'exterior).
- Analitzar estadísticament la influència de l'automatització de processos.
- Verificar el compliment de la certificació ECOLABEL en diferents components de l'emulsió.
- Conèixer les diferències entre els tipus de pintures i el paper que desenvolupa l'emulsió en aquestes.

3. INTRODUCCIÓ

3.1. INTRODUCCIÓ ESTUDI

Amb motiu del recent canvi donat en la producció d'una de les emulsions formada per acetat de vinil i vinil neodecanoat (en endavant, VEOVA 10), s'ha advertit de la necessitat de realitzar un estudi exhaustiu de totes les emulsions viníliques que es fabriquen. Aquest es realitzarà mitjançant la preparació de pintures amb diferents finalitats per observar la influència de cadascuna de les emulsions. Es vol comprovar que no existeixen diferències significatives en els canvis realitzats en el procés de fabricació.

El canvi consta, bàsicament, d'una millora en la reacció de reducció-oxidació (en endavant, redox) que es dona en la seva producció, automatitzant-la mitjançant canonades directes al reactor. La reacció redox es realitza per a que finalitzi la polimerització en el si de l'emulsió. Aquesta permetrà que el contingut en compostos orgànics disminueixi, ja que la seva funció és parar la reacció, de manera que els radicals polimèrics deixen de reaccionar entre ells.

3.2. IQLIT EMULSIONES POLIMÉRICAS

El treball de fi de grau s'ha desenvolupat a l'empresa *IQLIT Emulsiones Poliméricas S.L.U.*, en el departament d'I+D, situada al polígon industrial sud de Tarragona, a La Canonja, al recinte de l'empresa Clariant. Actualment forma part del grup industrial Cristian Lay, una de les corporacions empresarials més sòlides a nivell nacional. Amb anterioritat, ha format part de Clariant, Celanese i IQOXE, fins que va independitzar-se com a empresa autònoma l'any 2021.

IQLIT es dedica a la fabricació d'emulsions polimèriques en base aigua en reactors *batch* amb aplicació en diferents sectors industrials com són les pintures, els vernissos, els revestiments i materials de construcció, amb una experiència de més de 45 anys. Els reactors tipus *batch* són reactors discontinus amb agitació on es van afegint els reactius i, quan la reacció ha finalitzat completament, es buida el producte als tancs d'emmagatzematge.

La planta de producció d'IQLIT es divideix en la zona de reactors, tancs i calderes i una altra zona on s'emmagatzema la matèria primera i els envasos per a la producció. També hi ha una zona d'oficines junt amb els laboratoris (el de control de qualitat i el de desenvolupament i investigació).

Les emulsions es classifiquen en quatre grans famílies depenent dels monòmers que les formen, com són els homopolímers, les emulsions viníliques, les acríliques estirenades i les acríliques pures.

IQLIT compta amb l'autorització ambiental integrada degut a que realitza activitats que poden generar un impacte ambiental important, i també té els

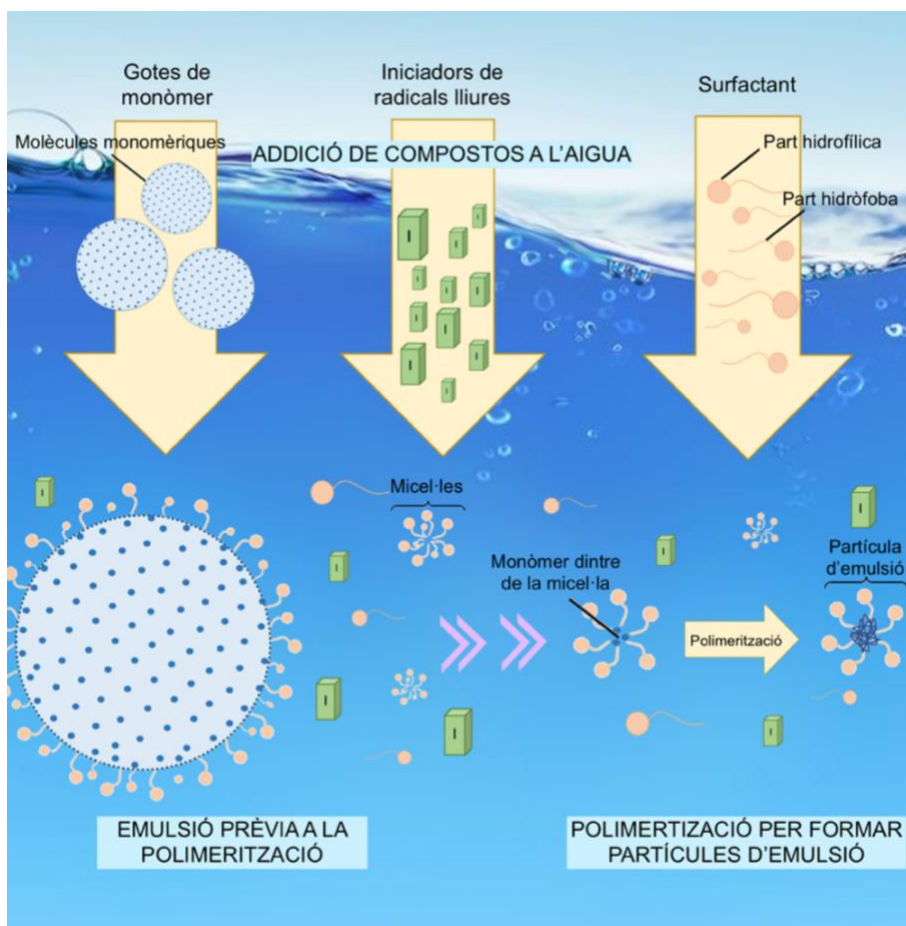
certificats ISO 9001, 14001 i 45001, corresponents als sistemes de gestió de qualitat, medi ambient i seguretat, respectivament.

Les tasques desenvolupades en el departament d'I+D comencen amb el desenvolupament de nous productes, realitzant la seva completa caracterització, fins el control de qualitat del producte fabricat a planta. A més a més, s'estudia l'aplicació de les emulsions segons les necessitats dels consumidors, intentant complir la legislació estipulada i realitzant millores en productes ja existents.

4. FONAMENTS TEÒRICS

4.1. EMULSIÓ POLIMÈRICA

Les emulsions polimèriques en base aigua són sistemes col·loïdals on es troben fines dispersions o suspensions de polímers sintètics en medis aquosos. En altres paraules, es tracta d'un sistema amb dues fases líquides de manera que el polímer es troba dispers en l'aigua (II-lustració 1).



II-lustració 1. Esquema de la producció d'emulsions. La part superior mostra l'addició de compostos a l'aigua, a baix a l'esquerra l'estat previ a la polimerització i a baix a la dreta la reacció de polimerització.

Els polímers poden actuar com a estabilitzants, ja que redueixen la tensió superficial i augmenten l'estabilitat entre fases. A més, intervenen altres forces per a evitar que les partícules coagulin degut a les atraccions de tipus Van der Waals. Una d'aquestes forces és l'estabilització electrostàtica, que es genera amb l'ajuda de surfactants iònics. Amb ajuda de la càrrega superficial i la regió difusa dels contraions es crea una doble capa elèctrica envoltant les partícules. També cal destacar l'estabilització mitjançant efectes estèrics, ja que les molècules de tensioactiu formen una capa al voltant de les partícules, reduint la interacció entre elles, com es pot observar en la fase de polimerització en l'estructura de la partícula (II-lustració 1).

Per tant, es pot dir que els surfactants o tensioactius són substàncies que ajuden a l'estabilització de les emulsions modificant la tensió superficial en la superfície de contacte entre dues fases. Aquests s'afegeixen a l'aigua junt amb els monòmers i els iniciadors de radicals lliures, entre altres, per a que es doni la reacció de polimerització, on els monòmers s'agrupen químicament formant polímers.

En el procés de formació de l'emulsió es formen micel·les, grans agrupacions moleculars típiques en la formació de col·loides, de manera que es permet la solvatació de la part hidrofílica o polar. Aquestes capten monòmers, i és a l'interior de les micel·les on es dona la polimerització.

Les emulsions viníliques són copolímers que contenen un monòmer amb el grup etilè (o vinil, II-lustració 2, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), que és l'acetat de vinil (VAM), i a part en contenen d'altres com són l'èster vinílic d'àcid versàtic (VEOVA-10) i en algun cas, l'acrilat de butil.



II-lustració 2. Fórmula química del grup vinil a l'esquerra, i del monòmer de l'acetat de vinil a la dreta. Són estructures presents en les emulsions viníliques.

4.2. PINTURA

La pintura líquida és una mescla heterogènia formada per pigments, lligants, dissolvents i additius, que s'asseca a l'aire.¹ És important que la seva aplicació sobre una superfície formi una pel·lícula contínua, amb una espessor uniforme sense contenir granulació corresponent a càrregues que no s'han adherit correctament.

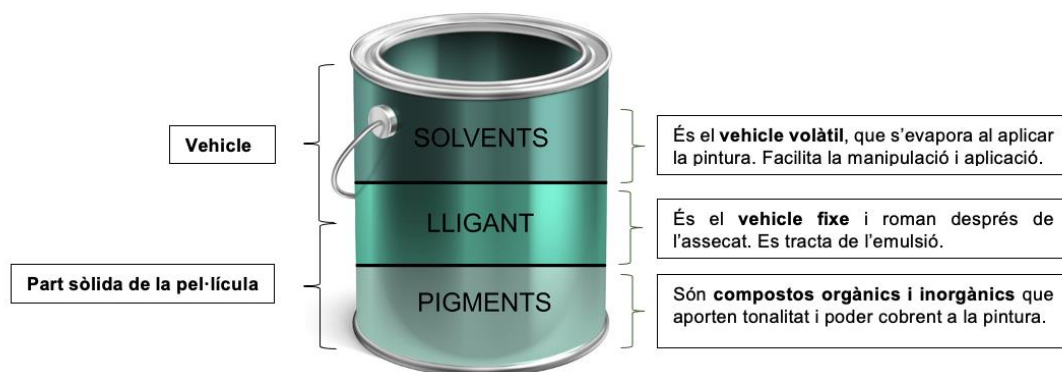
Per aquest motiu un dels components són les emulsions, que actuen com aglutinants, encarregades de mantenir unides les partícules de pigment i

càrregues per a mantenir-les adherides al suport on s'aplicarà. A més a més, s'afavoreix una alta durabilitat, resistència i qualitat a la pel·lícula.

La funció principal de la pintura és actuar com a recobriment i capa protectora, protegint i, inclús, millorant les propietats i qualitats de la superfície on s'aplica (aspecte, resistència al fregament, adhesió, o resistència a altes temperatures).

4.2.1. COMPONENTS DE LA PINTURA

Els components d'una pintura es poden dividir en tres grups bàsics, cadascun amb funcions crucials ben diferenciades (Il·lustració 3).



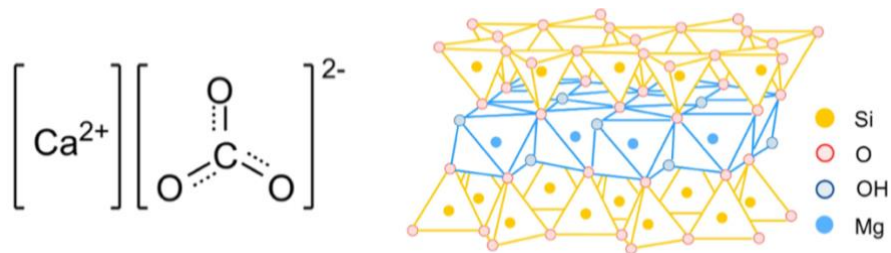
Il·lustració 3. Esquema dels components principals d'una pintura. El lligant té funció de vehicle però també forma part de la part sòlida.

El vehicle és l'encarregat de dispersar els pigments i formar una pel·lícula contínua mentre que la part sòlida aporta propietats finals a la pel·lícula que forma la pintura. També s'afegeixen additius segons la finalitat de la pintura.

A més, es poden diferenciar altres components igual d'importants, tots esmentats a continuació:

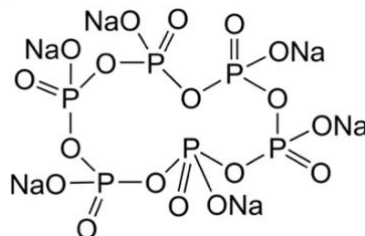
- El **dissolvent** ha de ser compatible amb el lligant i permet ajustar la viscositat de la pintura. Una bona elecció d'aquests varia la velocitat d'evaporació facilitant que la pintura s'assequi més o menys ràpid en aplicar-la. Facilita la manipulació de la pintura i la seva aplicació per poder obtenir capes compactes. Alguns tipus de dissolvents són l'aigua, alcohols, cetones, èsters i compostos aromàtics, entre d'altres.
- El **lligant** o **vehicle fixe** proporciona a la pintura adherència, brillantor i resistència a la intempèrie, entre d'altres, formant unions entre les partícules sòlides de pigments i càrregues quan la pintura s'asseca.²
- Les **càrregues** són compostos inorgànics i, junt amb els pigments, formen porus hidròfobs permanents que eviten que penetri la humitat.³ Es solen utilitzar càrregues amb diferent forma i mida de partícula per emplenar els llocs buits entre molècules aconseguint una pel·lícula uniforme i compacta.

Es pot observar aquesta diferència entre el CaCO_3 i el talc (Il·lustració 4). Aporten viscositat i li donen estructura i cos a la pintura.²



Il·lustració 4. Estructura química del carbonat de calci a l'esquerra i el talc ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) a la dreta.

- Els **pigments** són els encarregats de donar coloració a la pintura. Aquests poden ser orgànics o inorgànics, que solen ser més grans que les càrregues, pel que la seva dispersió i humectació requereix major temps d'agitació. El més comú és el diòxid de titani, que es caracteritza pel seu poder cobrent.
- Els **dispersants** són additius polimèrics que també funcionen com a humectants (faciliten la humectació de pigments i càrregues i la seva posterior dispersió i estabilització). Contribueixen a una mescla òptima de tots els compostos i, alhora, evitar la posterior separació en diferents fases (sinèresi). Un compost polimèric molt utilitzat com a dispersant és l'hexametafosfat de sodi (Il·lustració 5).



Il·lustració 5. Fórmula química de l'hexametafosfat de sodi ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$).

- Els **espessidors** donen la consistència desitjada a la pintura, afectant a la viscositat d'aquesta i el seu aspecte final.
- El **biocida** s'encarrega de destruir, neutralitzar o contrarestar possibles microorganismes nocius.⁴
- Un **coalescent** (dissolvent) ajuda a disminuir la temperatura mínima de formació de pel·lícula (en endavant, TMFP) i, per tant, actua com aglutinant en la formació de pel·lícula en condicions adverses,⁵ dissolvent i estovant les partícules de l'emulsió.

5. PART EXPERIMENTAL

5.1. CARACTERITZACIÓ DE L'EMULSIÓ

La caracterització de l'emulsió es pot dividir en dos tipus de paràmetres segons la seva funció.

Els paràmetres bàsics són necessaris per garantir la qualitat del producte i és indispensable que es compleixin per a la comercialització del producte.

Alhora hi ha altres paràmetres, que no deixen de ser importants, ja que donen més informació sobre l'emulsió però no són indispensables per a garantir la qualitat de cara al client, excepte si són sol·licitats per qüestions més concretes.

La correspondència amb els monòmers i les abreviacions utilitzades de cadascuna de les emulsions es troba recollida en la Taula 1.

Taula 1. Monòmers que contenen cadascuna de les emulsions. L'emulsió VV 4 és en la que s'ha realitzat el canvi corresponent a la redox (manual, M, i automàtica, A).

Emulsió	Monòmer
VV 1/ VV 2	VAM i VEOVA
VV 3	VAM, VEOVA i acrilat
VA 1	VAM i acrilat
VV 4 M1/M2/A1/A2	VAM, VEOVA i acrilat

5.1.1. PARÀMETRES BÀSICS

Els paràmetres bàsics ajuden al control de la qualitat del producte i tenen com a finalitat principal buscar la conformitat d'aquests en relació als criteris establerts.

Aquests són el pH, la viscositat, el potencial redox, el contingut en sòlids (% CS), i la densitat.

5.1.2. ALTRES PARÀMETRES

El coneixement de totes les propietats de cadascuna de les emulsions és important per a la detecció de possibles problemes en la producció de la mostra, i per a l'assessorament personalitzat segons les aplicacions o necessitats de cadascun dels clients.

Entre aquestes es troben l'anàlisi dels compostos orgànics volàtils (VOC), la temperatura de transició vítria (Tg), el diàmetre de partícula (DP), la TMFP, la presència del formaldehid, l'absorció d'aigua, l'estabilitat a l'emmagatzematge, l'espectre infraroig (IR), els assajos de tracció, adhesió a les superfícies, ampollament i blanquejament.

Amb referència a la mesura de la quantitat de VOC, s'ha d'esmentar que la Directiva 2004/42/CE els defineix com qualsevol compost orgànic amb un punt d'ebullició inicial menor o igual a 250°C a una pressió estàndard de 101.3 kPa.⁶

Per a determinar-los s'aplica la tècnica de cromatografia de gasos. L'instrument que s'utilitza en les instal·lacions d'I+D consta d'un injector Head Space (HS) acoblat al cromatògraf de gasos amb una columna capil·lar, que alhora està acoblat a dos detectors (detector d'ionització de flama, FID, i el detector d'espectrometria de masses, MS).

En la mesura dels VOC es prepara un vial de cromatografia de gasos amb 0.5 g d'emulsió i 3 g de solució MIBK (metil-isobutil-cetona) de 100 ppm. La solució MIBK té la funció de patró intern, i s'utilitza per corregir la irreproductibilitat que en aquest cas es troba en la injecció.

El mètode emprat es tracta d'un gradient de temperatura d'aproximadament una hora de duració on la temperatura augmenta progressivament des de la injecció fins al final de la columna per a aconseguir una bona separació dels analits.

Pel que fa a la mesura de la T_g, s'empra el calorímetre diferencial d'escombratge, que s'encarrega de detectar canvis en la capacitat calorífica del sòlid. Aquest canvi ve donat per un augment del volum lliure entre cadenes que es dona en la temperatura de transició vítria, on els sòlids amorfs, com els polímers, s'estoven, perdent l'estat vítri.

Per a la preparació de la mostra s'utilitzen càpsules d'alumini, on s'hi introdueixen uns 30–40 mg d'emulsió i es deixa assecat durant 24 hores a l'estufa de 50°C. L'endemà s'introdueix la càpsula a la part esquerra del DSC, ja que a la part dreta hi ha una càpsula de referència per poder mesurar la diferència del flux de calor mitjà, utilitzant el mètode basat en aplicar temperatura sobre la mostra després d'haver-la refredat amb ajuda del refrigerador.

Un altre paràmetre a mesurar és la TMFP que consta de diferents programes de temperatura per a que el valor quedi centrat en l'instrument. La TMFP és la temperatura mínima on la pintura o l'emulsió és capaç de formar una pel·lícula uniforme i homogènia. A temperatures menors de la TMFP, el polímer no reacciona i les seves cadenes no poden deformar-se i reaccionar, donant lloc a una capa esquerpada o quartejada.

En l'instrument es prepara una extensió de l'emulsió que s'asseca en un rang de temperatura que augmenta progressivament en la superfície. La part on s'observa que la pel·lícula es troba esquerpada significa que les gotes disperses en l'emulsió no han aconseguit fusionar-se adequadament.

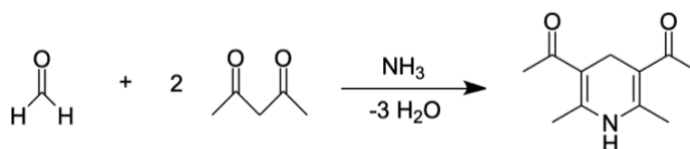
Continuant amb la caracterització, es determina la quantitat de formaldehid, un compost que es troba regulat perquè és cancerigen, i amb la seva determinació

i control es pot obtenir la certificació ECOLABEL requerida en pintures, vernissos i altres recobriments, que es basa amb la norma mediambiental ISO 14024. Aquesta certificació mesura altres compostos per poder exigir una millor qualitat de l'aire i l'aigua, una gestió de residus més adequada i un ús més precís dels recursos, tot com una estratègia per protegir el medi ambient.⁷

La mesura de la concentració es realitza per cromatografia líquida d'alta eficàcia (HPLC) i amb tires reactives específiques per a detectar formaldehid.

Per la determinació s'utilitza l'HPLC acoblat a un detector de díodes en fila (DAD). El mètode utilitzat en HPLC és la derivatització del formaldehid a un derivat lutidínic (conté un anell de pirrolidina fusionat amb un anell aromàtic) mitjançant el reactiu Nash (II·lustració 6).

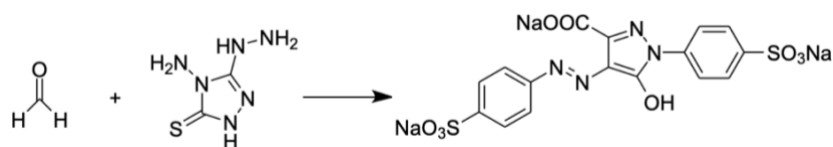
Es dilueix l'emulsió en un tub de centrífuga en una dilució 4:10, i es centrifuga durant 2 hores, a 15500 rpm i 10°C. El sèrum obtingut es filtra per 0.1 µm per evitar que entrin partícules majors a l'instrument que podrien arribar a obstruir la columna.



II·lustració 6. Reacció de complexació del formaldehid amb el reactiu Nash (acetilacetona) per formar el compost 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina. Aquest compost presenta coloració groga i es pot determinar per espectroscòpia UV-Vis.

En el vial d'injecció s'afegeixen 0.8 g del sèrum i 0.8 g de reactiu Nash. Aquest vial es deixa durant 30 minuts a l'estufa a 50°C i posteriorment es deixa temperar durant 50 minuts. Finalment, s'injecta la mostra en el cromatògraf amb flux i temperatura del forn constants.

En la mesura de formaldehid mitjançant les tires reactives s'utilitza com a reactiu addicional una solució d'hidròxid de sodi. La reacció donada és entre el formaldehid i el 4-amino-3-hidrazino-5-mercapto-1,2,4-triazol (triazol, II·lustració 7). Per aquest motiu, és un mètode semiquantitatiu colorimètric, on es determina la concentració de formaldehid segons el color que apareix en la tira reactiva.



II·lustració 7. Reacció del formaldehid amb triazol produint una tetrazina de color vermell porpra.

Per a la preparació, es dilueixen 5 g de la mostra amb 5 g d'aigua, s'agita bé, i s'afegeixen 10 gotes del reactiu. S'introdueix la tira reactiva i es deixa reaccionar durant 60 segons, moment en què es compara visualment el color de la tira

reactiva amb l'escala proporcionada. El color del reactiu canvia depenent de la concentració de l'analit en la mostra.

En referència a l'absorció d'aigua d'una emulsió, és necessari la preparació de dilucions de cadascuna de les emulsions amb un 40% en contingut sòlid, i es col·loquen en motlles de silicona de base quadrada. Es deixa a l'estufa a 30 °C assecant-se durant set dies. A continuació, es retallen tres quadrats de 2 cm de costat de cada una de les emulsions. Aquestes provetes es pesen i es fiquen en aigua en un pot de vidre tancat hermèticament, i es torna a pesar passats 1, 2, 3, 4 i 7 dies, per veure la diferència de pes.

Un altra prova a tractar és l'estabilitat a l'emmagatzematge que té com a finalitat observar el comportament de l'emulsió en el temps. És un tractament d'envelliment accelerat en el qual es fica l'emulsió en un pot de vidre tancat hermèticament. L'objectiu és obtenir una pauta per saber què es pot esperar després d'un període llarg de temps d'emmagatzematge tenint en compte les possibles oscil·lacions climàtiques.

Durant aquest temps es mesura la viscositat i el pH en el temps inicial i als 7, 14, 21 i 28 dies de ficar el pot a l'estufa a 50°C. Al cap de 28 dies es torna a mesurar el pot que s'ha deixat a temperatura ambient.

D'altra banda, per poder afirmar quins són els enllaços que conté l'emulsió en sec, es prepara una extensió de 350 µm a sobre d'una superfície plàstica. Aquesta pel·lícula s'examina amb FT-IR (transformada de Fourier). L'instrument realitza un escanament des de freqüències de 4000 fins als 450 cm⁻¹ i es representa l'espectre amb el percentatge de transmissió que es detecta.

Amb l'objectiu de mesurar la capacitat d'elongació de les mostres es realitza l'assaig de tracció. Per consegüent, es preparen dilucions al 40% de continguts en sòlids, que es fiquen en un motlle de silicona i es deixa assecar durant catorze dies en una superfície plana.

Amb ajuda de l'encunyadora es preparen diferents provetes del film i es col·loca en l'equip de manera que estigui ben subjectada. A part s'ha de mesurar el gruix i l'amplada de la proveta amb el peu de rei.

Per últim, en l'assaig d'adhesió a superfícies, blanquejament i ampollament s'avaluen aspectes com l'adherència de l'emulsió al vidre, l'emblanquiment, l'absorció d'aigua, el bombolleig, la pell de taronja, etc. Així doncs, es prepara una capa de 200 µm de gruix que es deixa assecar durant 24 h. Transcorregudes les 24 hores, es submergeix el vidre en aigua i, al cap d'unes altres 24 hores, s'intenta treure l'emulsió del vidre. Com més fàcilment es pugui treure la capa indicarà una menor adhesió de l'emulsió al vidre. Alhora, també s'avalua

l'ampollament i el blanquejament que s'observa a mesura que avança el temps mentre l'extensió està submergida en l'aigua.

5.2. PINTURES

5.2.1. DESENVOLUPAMENT DE LA FORMULACIÓ

En la preparació de totes les pintures es segueix sempre el mateix procediment. En primer lloc, es prepara únicament la pasta pigmentària, que és la barreja de tots els components a excepció de l'emulsió. S'afegeixen en l'ordre indicat en les formulacions.

El primer pas és afegir l'aigua i l'espessidor en un vas de precipitats i es deixa agitant durant 2 hores, fins que s'observi una mescla uniforme, sense cap sòlid. En aquest procés es veu com l'espessidor, que normalment és cel·lulosa, s'infla.

Transcorregut aquest temps es comencen a afegir la resta de compostos, d'un en un, mentre s'agita de forma energètica amb el Dispermix (un agitador que facilita la dispersió de tots els components en la mescla) a 1800 rpm.

En el moment en què s'afegeixen les càrregues i el pigment, s'ha de fer a poc a poc per a facilitar que es dispersin correctament en la pintura sense originar grumolls ni granulació. Quan s'ha afegit tot el pigment o càrrega i s'ha agitat manualment, s'agita amb el Dispermix a 2300 rpm, degut a que les càrregues tenen un tamany de partícula major i costa més que es dispersin completament.

En finalitzar tot el procés, es torna a deixar agitant la pasta pigmentària durant mitja hora, i es comprova la granulometria amb ajuda del grindòmetre (instrument que permet mesurar i determinar la mida de partícula). Si no s'observen grans, significa que les càrregues s'han dispersat correctament i es pot deixar d'agitar.

La pasta pigmentària (PP) es deixa reposar durant 24 h i en aquest moment es mesura la viscositat, el pH i la densitat. Un cop conegudes les propietats, es procedeix a separar la pasta pigmentària en vuit parts, ja que es prepararan vuit pintures diferents i s'afegeix en cada una la seva corresponent emulsió o IQLIT. Es deixa agitant durant una hora perquè hi hagi una bona integració entre tots els components. En aquest moment s'ha finalitzat la preparació de la pintura.

5.2.2. CARACTERITZACIÓ DE LES PINTURES

En la caracterització de les pintures es realitzen diferents proves segons el seu acabat. Tot i això, totes aquestes poden realitzar-se en tots els tipus de pintures, però s'han seleccionat les que apareixen en la Taula 2, degut a que són les que més informació aporten a l'empresa respecte a l'emulsió.

L'endemà d'afegir l'emulsió i, per tant, de preparar la pintura, es mesura la viscositat, el pH i la densitat de les diferents pintures, i es prepara el film per a obtenir l'espectre IR. A més a més, les viscositats es mesuren a diferents revolucions pel fet que la velocitat de tall afecta la viscositat aparent.

Taula 2. Proves realitzades segons el tipus de pintura.

Prova/Anàlisi	Pintura brillant	Pintura mat	Pintura d'exterior
Viscositat	•	•	•
pH	•	•	•
Densitat	•	•	•
IR	•	•	•
Blancor	•		
Poder cobrent	•		
Brillantor	•		
Estabilitat a l'emmagatzematge	•	•	•
Acceptació color		•	•
Resistència frec		•	
Intemperisme			•

En la mesura de la blancor s'utilitza una cartolina de contrast sobre la que s'ha preparat la capa de pintura (que també s'utilitzarà en la mesura del poder cobrent). Es deixa assecat durant 24 hores i s'empra el reflectòmetre per mesurar la remissió de la mostra sobre el fons blanc de la cartolina.

Al contrari, en el poder cobrent, les mesures es fan tant sobre fons blanc com sobre fons negre, tres repeticions per cada una. El resultat del poder cobrent és expressat com la relació de contrast de la pintura en la cartolina (Equació 1).

Equació 1. Fórmula del càlcul de poder cobrent d'una pintura.

$$Poder\ cobrent = \frac{R_y\ negre}{R_y\ blanc} \cdot 100$$

Les unitats de mesura venen donades segons la següent escala:

- Valor de 0, equival a una capa completament transparent (es veu el fons).
- Valor de 100, equival a una capa totalment opaca, de manera que es veu un blanc brillant i es dona una reflectància completa.

Per a la mesura de la brillantor s'utilitza el brillòmetre que utilitza tres angles diferents, 60°, l'angle universal i la geometria especificada més comunament en pintures; 20°, per aplicacions d'alta brillantor; i a 85° per aplicacions mat.

El nivell de brillantor varia en passar els dies, motiu pel qual es mesura a diferents temps de vida de la pintura. Es preparen dues extensions, una a les 24 hores de vida de la pintura i l'altra als 7 dies. Cada extensió es deixa assecar durant 24 hores per fer la primera lectura, i 7 dies més per fer un altra mesura de brillantor.

El resultat s'obté en unitats de brillantor (GU), una escala basada en un vidre negre amb un índex de refracció de 100 GU a 60°. ⁸

En l'anàlisi de resultats, primer es miren els valors aconseguits amb l'angle de 60°, si aquests estan entre les 10 i les 70 unitats (ambdós inclosos), es considera que la geometria recomanada és 60 i, per tant, el nivell de brillantor és de "semi gloss". Si els valors són majors de 70 unitats, la geometria recomanada és 20°, amb alt nivell de brillantor; i en últim lloc, si són menors de 10 unitats, la geometria recomanada és 85°, sent un recobriment mat (Taula 3).

Taula 3. Interpretació dels valors obtinguts de brillantor.

Nivell de brillantor	Valor amb 60°	Geometria recomanada
Semi gloss	10 a 70 GU	60°
Alta brillantor	> 70 GU	20°
Mat	< 10 GU	85°

A l'igual que en l'emulsió, es realitza l'estabilitat de la pintura, que es deixarà un pot a 50°C i l'altre a temperatura ambient. El primer es deixa durant 15 dies, i el segon durant 28 dies. En aquest moment es mesura la sinèresi, la viscositat i el pH. La sinèresi és la separació de fases que es dona en moltes pintures, deguda a la precipitació en el fons de les càrregues i compostos més densos.

A més a més, es preparen pintures en color blau, motiu pel qual és important realitzar la prova d'acceptació de color. Aquesta prova es basa en mesurar el color de la pintura blava, a la qual s'ha afegit un 1.1% de pigment blau. Es prepara una extensió sobre una cartolina de contrast i després de 24 hores d'assecament es mesura amb el colorímetre.

En aquesta mesura s'utilitza l'espai de color CIE L*a*b* on s'utilitzen les coordenades L, a i b per ubicar un color en un espai de color. En aquesta escala, L* mesura la claredat (com major sigui L més clar serà el color, sent L = 0, el negre o absorció total), a* expressa el valor roig/verd (si a* és positiva, presentarà color vermell, mentre que si és negativa, hi haurà un canvi cap a color verd), i b* connota el color groc/blau (valors positius tindran una tonalitat groga, mentre que si són negatius seran de color blau).

D'altra banda es realitza la resistència al fregament, que és la capacitat que té una pintura de suportar el frec en humit sense una gran pèrdua de pel·lícula. Per això es preparen extensions de 300 µm de gruix que es deixaran 28 dies assecant. En tot aquest procés es segueix l'ISO 11998.

Una de les cartolines es destina al càlcul de la densitat de la capa, tallant provetes quadrades de 4.3 cm d'amplada. Aquestes es pesen i es mesura el grossor de cada un dels costats del quadrat. La densitat en g/cm³ es calcula amb l'Equació 2.

Equació 2. Càlcul de la densitat de la leneta on m_f i m_0 es refereixen al pes de la proveta amb i sense pintura, respectivament, i A és la superfície de la proveta.

$$\rho_{film} = \frac{m_f (0.466 \text{ g}) - m_0}{(e_f (0.025 \text{ cm}) - e_0) \cdot A (14.44 \text{ cm}^2)}$$

Amb la resta, es realitza l'assaig de frec, on s'utilitzen fregalls humits amb sabó (dissolució al 25% d'un agent emulsionant bàsic). Amb ajuda d'un pinzell s'humiteja tota la superfície de la pintura. La cartolina s'aguanta amb un suport per que no es mogui i a sobre es col·loca el fregall subjectat al suport. En l'assaig es realitzen 200 cicles totals, amb una velocitat d'uns 37 cicles/min.

Finalment, es renten les cartolines amb aigua per eliminar les restes de pintura que s'ha després i es deixa secant durant 7 dies. Es tornen a pesar les cartolines per a poder determinar la pèrdua d'espessor (Equació 3), on m_1 és el pes de la cartolina abans del frec i m_2 després.

Equació 3. Fórmula pel càlcul de la pèrdua d'espessor de la cartolina després del frec, on A és tota la superfície tractada.

$$P_{espessor} = \frac{(m_1 - m_2)/A (148 \text{ cm}^2)}{\rho_{film}}$$

Les pintures mat són les que tenen una major resistència al frec, ja que tenen una major quantitat de càrregues. En general, per una major resistència al frec, la pel·lícula ha de tenir les següents característiques:

- Duresa i resistència al desgast, per poder soportar la fricció.
- Adherència de la pintura, ja que una fort unió, evitarà que la pintura es desprengui de la superfície on s'ha aplicat.
- La flexibilitat també pot influir, ja que com més flexible sigui, més tardarà a trencar-se i esquerdar-se.

Per últim, es troba la prova de l'exposició a la intempèrie, on s'han de preparar 3 extensions en superfícies metàl·liques (per foscor, càmera d'envelliment accelerat (QUV) i exterior), amb un aplicador de 300 µm. Es deixa assecar durant 24 hores, i es mesura el color inicial. Les cartolines es col·loquen en un expositor a 45° direcció sud, en un calaix, i en la QUV.

La QUV, reproduïx els danys ocasionats per la llum solar mitjançant les seves làmpades UV fluorescents i, d'altra banda, amb ajuda d'altres temperatures i amb humitat condensada o esprai d'aigua, simula la rosada i la pluja.

Passats tres mesos es torna a mesurar la colorimetria de totes les cartolines. S'ha d'observar com s'ha comportat la pintura al llarg del temps: si s'ha esquerdat, si ha perdut el *tack* inicial (com d'enganxosa es troba la pintura), etc.

5.2.3. FORMULACIONS DE LES PINTURES

Cada una de les pintures, al tenir una finalitat diferent, també té característiques diferents. Per exemple, la pintura brillant ha de tenir una mida de partícula bastant petita i ha de formar una pel·lícula llisa, pel qual és necessari que la quantitat de càrregues sigui baixa (8%) i que hi hagi varietat de mides i formes, facilitant que encaixin entre elles. En la pintura mat hi ha un 51% de càrregues, ja que aconseguen que la capa sigui més rugosa. Pel que fa als additius, és major la quantitat en les pintures brillants i d'exterior perquè aporten resistència a la intempèrie, durabilitat i ajuda a augmentar el nivell de brillantor de la pintura.

Taula 4. Formulacions utilitzades en els tres tipus de pintures, donades en percentatge en pes. Principals diferències en quantitat de càrregues i emulsió.

Compost	% pintura (pes)		
	Brillant	Mat	Exterior
Aigua	26.20	24.43	28.20
Pigment TiO ₂	20.00	10.88	14.50
Càrregues	8.00	51.44	31.60
Additius	3.80	1.25	3.70
IQLIT	42.00	12.00	22.00

Com s'observa a la Taula 4, en el cas de la pintura d'exterior és important la seva resistència a la intempèrie i, per tant, a les condicions climatològiques adverses. Per aquest motiu requereix una quantitat relativament alta d'emulsió, que aporta propietats més resistents respecte a corrosió o permeabilitat. La quantitat d'emulsió és major en les pintures brillants, ja que les seves partícules petites proporcionen la brillantor i l'acabat reflectant.

Pel que fa als pigments, hi ha una quantitat més elevada en la pintura brillant, ja que s'utilitza diòxid de titani amb granulació més fina, que augmenta la brillantor de la pel·lícula. El segueix la pintura d'exterior, ja que a part de colorant, també aporta un alt poder de recobriment a la pintura i bloqueja l'absorció de la llum UV del sol. Per si sol, el diòxid de titani no ajuda a evitar aquest fenomen, al contrari, l'afavoreix, convertint l'oxigen en ozó i augmentant el seu poder oxidant. Per aquest motiu s'utilitza pigment tractat amb zirconi, assegurant la protecció de la superfície pintada i evitant el "caleo" (fenomen provocat per la llum solar, on

queden els pigments i les càrregues en forma de pols en la superfície, degut a la formació de radicals).

6. RESULTATS I DISCUSSIÓ

6.1. CARACTERITZACIÓ DE L'EMULSIÓ

6.1.1. PARÀMETRES BÀSICS

Les especificacions de venda són diferents per cadascuna de les emulsions, però en totes es donen els mateixos paràmetres, que ajuden a dur un control efectiu i simple. La Taula 5 mostra tots els resultats obtinguts.

Taula 5. Caracterització rutinària de les emulsions. Subratllats es troben destacats els paràmetres que estan fora del rang de les especificacions.

Emulsió	VV 1	VV 2	VV 3	VA 1	VV 4 M1	VV 4 M2	VV 4 A1	VV 4 A2
CS (%)	52,2	50,4	50,5	55,7	54,1	54,6	54,4	54,1
pH	4.5	4.4	4.8	4.5	4.9	4.8	5.0	5.0
viscositat (mPa s)	1323	13251	7176	3362	6458	5594	<u>7752</u>	<u>7597</u>
densitat (g/mL)	1.03	1.02	1.06	1.07	1.05	1.02	1.01	1.00
Redox	205	308	253	223	254	297	237	225

Quant als paràmetres bàsics analitzats en les emulsions es pot destacar el següent:

- Els resultats obtinguts de totes les emulsions, a excepció de VV 4 A1 i VV 4 A2, es troben tots dintre de les especificacions. En el cas de les referències VV 4 A1 i VV 4 A2 tenen la viscositat més elevada respecte als paràmetres acordats (4000-7000 mPa s). Aquest fet és degut a què la mostra es va treure abans de fer les últimes addicions finals, on es va ajustar la viscositat.
- Totes les emulsions són àcides amb poder oxidant (tendeixen a reduir-se). El pH és un indicador del nombre d'ions hidroni que hi ha en dissolució. En totes les emulsions és àcid degut a l'estabilització que té la VEOVA.
- Es pot observar que la densitat de totes les emulsions és major o igual a 1 g/mL. Aquest paràmetre és important per assegurar que no hi haurà separació de fases i així augmentar l'estabilitat de l'emulsió, fet que demostra que l'emulsió és més densa que l'aigua pura, i com els monòmers tenen una densitat menor que aquesta, podrien tendir a separar-se, quedant l'aigua al fons i els monòmers en la superfície.⁹
 - o En les emulsions VV 4 A1 i VV 4 A2 (redox automàtica), la densitat és menor que la resta a causa d'un canvi en la filtració per un augment considerable en la quantitat de rebuig al tamís. S'ha passat del filtre

automàtic (per pressió) a un filtre per vibració, el que ha fet que aquestes mostres es trobin més escumades.

6.1.2. ALTRES PARÀMETRES

La resta de paràmetres descrits en l'apartat 5.1.2 es determinen al laboratori d'I+D per tenir un control de la reacció i l'estat en què es troba l'emulsió. Els resultats obtinguts són els que apareixen en la Taula 6.

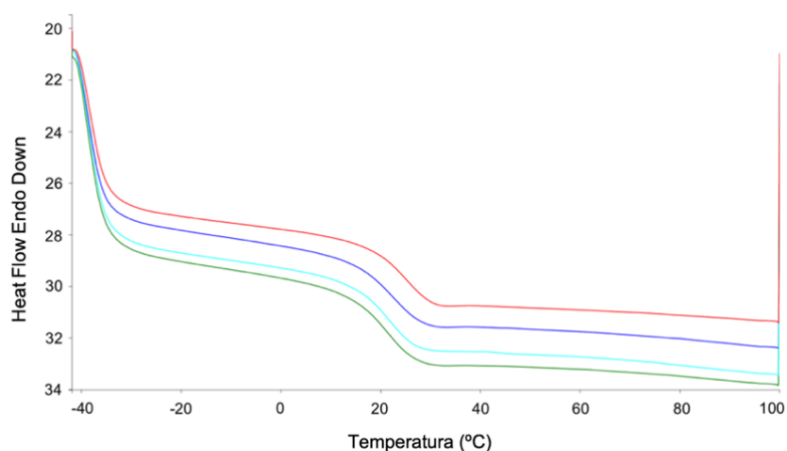
Taula 6. Caracterització pel control de la reacció i l'estat final de la emulsió.

Emulsió	VV 1	VV 2	VV 3	VA 1	VV 4 M1	VV 4 M2	VV 4 A1	VV 4 A2
Tg (°C)	27	14	13	15	25	22	22	22
TMFP (°C)	14	8	3	6	13	14	13	13
DP (µm)	179	700	292	375	246	267	252	248
VOC	794	1302	879	1773	933	952	1046	1184

En relació al diàmetre de partícula, l'emulsió VV 2, és la que té el diàmetre més gran, mentre que la emulsió VV 1 el més petit. Aquest paràmetre afectarà en l'aplicació de les pintures brillants.

Si s'observen els valors de Tg i TMFP, l'emulsió VV 3 és la que té aquestes temperatures més baixes (13 i 3°C respectivament). Aquest fet permetrà que la pel·lícula sigui uniforme a temperatures menors.

Les diferències en les temperatures de transició vítria són degudes als monòmers que contenen i la proporció en què es troben. El VAM dona valors de Tg altes, mentre que VEOVA-10 i acrilat proporcionen valors de Tg baixes. En la Il·lustració 8 es pot observar un exemple de corba de Tg.



Il·lustració 8. Corba de temperatura de transició vítria de les emulsions VV 4, amb el punt d'inflexió situat als 22°C.

La corba representa una descomposició de la mostra en un procés simple. L'ideal serien valors de Tg baixes, ja que aquesta està relacionada amb la viscositat i la capacitat d'anivellació. Si es treballa a temperatures majors a la Tg, l'emulsió tindrà menor viscositat, facilitant la seva aplicació i, alhora, permetent una extensió uniforme i llisa. Tot i això, valors de Tg molt baixos generen productes amb poca resistència mecànica (que tampoc és d'interès). S'ha de trobar l'equilibri entre ambdues propietats.

També es pot observar que el valor de la TMFP sol ser menor que el de la Tg per l'acció de la hidroplastificació, és a dir, la utilització de plastificants, humectants i/o emulsionants.

Respecte al contingut total en VOC, l'emulsió VA 1 és la que té major concentració. Aquests poden ser des de matèria prima que no ha reaccionat (monòmers residuals), fins subproductes de la reacció o de reaccions secundàries, o inclús impureses de la matèria prima

Entre els compostos orgànics volàtils identificats en les emulsions es troben principalment l'acetaldehid, el metanol, 2-pentè, acetona, t-butanol, VAM, acetat d'etil, dibutileter, VEOVA i en alguns casos acetat de metil, n-butil acetat i propionat de butil (BP).

Els compostos com VAM i VEOVA són els monòmers residuals que han quedat sense reaccionar dintre de l'emulsió.

En l'emulsió VV 4, s'ha analitzat la mostra abans i després de la reacció de redox, i es pot observar que hi ha l'aparició d'acetona i t-butanol.

També hi ha una disminució de l'acetaldehid i el metanol, que pot ser degut a que han reaccionat en reaccions secundàries, o bé, que al tractar-se de compostos molt volàtils poden ser emesos i eliminats de l'emulsió si hi ha un petit augment de la temperatura.

Una de les principals funcions de la redox, és disminuir la quantitat de monòmers residuals, d'uns 1000 ppm fins uns 200 ppm. Aquesta disminució es dona gràcies a les reaccions redox que es donen, fent que el monòmer residual que queda després de la polimerització inicial, s'oxidi o es redueixi per convertir-se en espècies químiques més estables i menys reactives.

Per aquest motiu, en l'emulsió VV 4 s'ha calculat el rendiment de la redox, per poder veure com ha afectat el canvi i si segueix tenint la mateixa eficàcia (Taula 7).

En relació a la certificació ECOLABEL, la més estricta és en pintures d'interior on el valor és de 10000 ppm (la resta de pintures, vernissos o altres recobriments

ho és menys). La concentració en totes les emulsions es troba per sota de 2000 ppm, podent introduir el 100% de l'emulsió en la formulació.

Taula 7. Rendiment de la reacció de redox en l'emulsió VV 4 i concentració de VOC final abans i després de redox. Es pot observar que no hi ha una diferència significativa entre les redox automàtiques i les manuals.

Emulsió	ppm abans de redox	ppm després de redox	% Rendiment
VV 4 M1	1978	933	53%
VV 4 M2	2177	952	56%
VV 4 A1	2413	1046	57%
VV 4 A2	2745	1184	57%
<i>promig</i>			56%

La diferència entre la concentració de VOC abans de redox és deguda a les petites variacions en el procés de fabricació, però es pot observar que la concentració final és bastant semblant, i segons els anàlisis estadístics, que s'explicaran amb més deteniment en l'apartat 7.3, no hi ha diferències significatives en aquests resultats.

Continuant amb mesures de cromatografia, s'obtenen els continguts de formaldehid en les emulsions (Taula 8).

Taula 8. Resultats de formaldehid obtinguts mitjançant HPLC i tires reactives.

EMULSIÓ	RESULTAT FORMALDEHID HPLC	FORMALDEHID TIRES REACTIVES
VV 1	8.0 ± 0.1	20
VV 2	13.3 ± 0.1	10
VV 3	7.3 ± 0.1	60
VA 1	19.1 ± 0.1	70
VV 4 M1	21.9 ± 0.1	30
VV 4 M2	15.6 ± 0.1	30
VV 4 A1	16.8 ± 0.1	30
VV 4 A2	13.9 ± 0.1	60

En els anàlisis s'ha vist que la quantitat de formaldehid augmenta després de la redox. Aquest no és un compost volàtil, pel qual, no s'elimina amb aquesta, però a més a més, possiblement es doni alguna reacció secundària que acabi formant-ne. Com és tracta d'un compost de baix pes molecular (HCHO) pot obtenir-se com a subproducte de varies reaccions.

L'anàlisi amb ajuda de les tires reactives de formaldehid és un anàlisi que es realitza de forma complementària per veure la diferència de valor que hi ha amb els dos mètodes: uns 15 ppm en HPLC front uns 50 ppm en tires. És a dir, el

resultat de les tires reactives, de forma general, és major al resultat mitjançant el mètode d'HPLC. Això es degut a que el mètode d'HPLC és molt més selectiu i l'únic pic que es determina és el corresponent al derivat que forma el Nash amb el formaldehid. En canvi, les tires reaccionen amb altres aldehids. Aquests valors es poden explicar junt amb l'anàlisi dels compostos orgànics volàtils.

Segons les especificacions de les tires reactives es sap que l'acetaldehid interfereix únicament en altes concentracions, mostrant una desviació del color. Com es pot observar en els resultats de VOC, tots contenen acetaldehid que és el que additiva aquest resultat.

La concentració de formaldehid de l'emulsió VV 4 abans de redox és d'entre 10 i 15 ppm, augmentant després de la redox, com ja s'ha explicat.

L'emulsió VV 1 conté urea que, junt amb els aminoalcohols, són segrestadors de formaldehid, és a dir, fan que disminueixi la quantitat d'aquest, motiu pel qual és l'emulsió amb menys formaldehid junt amb VV3 (ambdós es troben ambdós per sota dels 10 ppm).

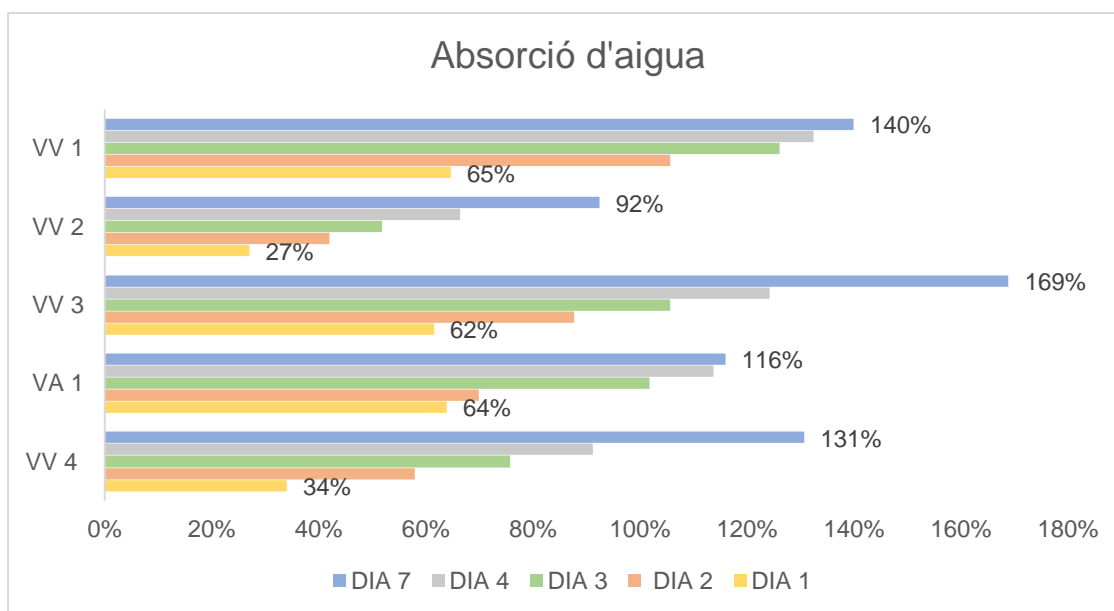
D'aquesta forma és pot observar que el mètode de formaldehid mitjançant HPLC és molt més acurat que el mètode semiquantitatiu de les tires reactives i dona valors reals de formaldehid. Per tant, segons el mètode d'HPLC, en totes les emulsions viníliques, a excepció de la referència VV 4 M1, el formaldehid es troba per sota dels 20 ppm.

La certificació ECOLABEL exigeix per la seva obtenció una concentració de formaldehid en pintures com a màxim de 10 ppm. Per tant, les emulsions viníliques amb una concentració menor a 10 ppm poden ser afegides al 100% en una pintura. En canvi, per exemple, en l'emulsió VA 1 on la concentració és de casi 20 ppm, només es podran fer formulacions fins a un 50% d'emulsió per garantir aquest compliment. Aquests valors són els que es donen als clients per facilitar l'obtenció d'aquest certificat.

Es pot concloure que el mètode de les tires reactives serveix com un indicador i si no es compta amb l'instrument HPLC, pot servir com a substitut, ja que s'obté un valor aproximat però sempre major.

Addicionalment, es realitza la prova de l'absorció d'aigua per corroborar quines són les emulsions que tenen més capacitat d'absorció. En aquesta és important la composició monomèrica de cadascuna de les emulsions, ja que segons el monòmer que s'utilitza, aquest pot aportar major o menor absorció d'aigua.

Les emulsions VV 1 i VV 2 tenen els mateixos monòmers, pel qual, l'absorció hauria de ser semblant, a l'igual que VV 3 i VV 4.



Il·lustració 9. Absorció d'aigua de cadascuna de les provetes submergides en aigua passats 1, 2, 3, 4 i 7 dies.

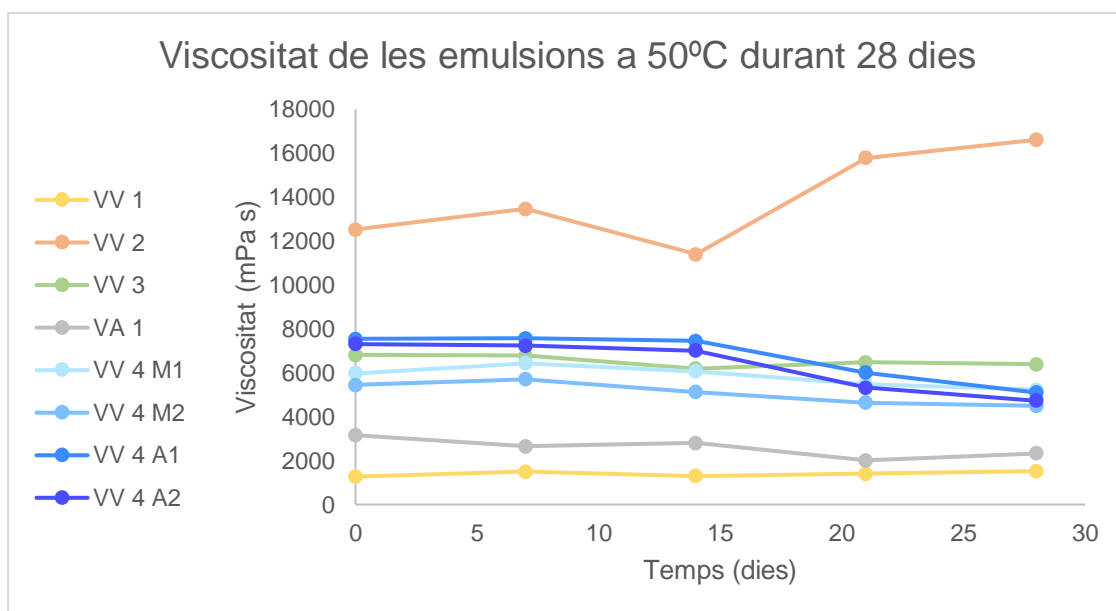
L'absorció d'aigua de les emulsions segueix el següent ordre: VV 3 > VV 1 > VV 4 > VA 1 > VV 2.

En els resultats recollits en la Il·lustració 9 es pot observar que el primer dia, l'emulsió que presenta menys absorció és VV 2 seguida per VV 4. Tot i això, al finalitzar l'assaig, VV 2 continua sent la que absorbeix menys però, en canvi, la proveta VV 4 acaba formant part de les que més quantitat d'aigua absorbeixen.

El VAM és el monòmer més hidròfil (pel seu grup acetat, que li proporciona polaritat), seguit per la VEOVA i l'acrilat. Tot i això, no es coneixen els percentatges en què es troba cadascun d'aquests monòmers en la formulació de l'emulsió.

L'emulsió que absorbeix major quantitat d'aigua, amb un 169% d'augment de pes, és la VV 3. Aquest fet pot ser degut a que l'emulsió VV 2 conté un major percentatge en VEOVA (que accepta poca aigua), i en canvi, VV 3 en VAM.

Anàlogament, es busca identificar els diferents comportaments en les emulsions al emmagatzemar-les i poder observar com d'estables són en aquest període de temps, tot relacionat amb els monòmers que contenen. Per aquesta raó es realitza l'estabilitat a l'emmagatzematge (Il·lustració 10).



Il·lustració 10. Variació de la viscositat de les emulsions durant 28 dies a l'estufa.

En totes les emulsions es dona una disminució de la viscositat i del pH, a excepció de les emulsions VV 1 i VV 2, on la viscositat augmenta. En les emulsions VV 1 i VV 2, que no contenen acrilat, s'observa un augment de la viscositat del 20 i 30% respectivament.

L'emulsió VV 3 té un 6% de disminució de la viscositat i presenta diferents oscil·lacions en aquest valor (ocorre també amb l'emulsió VV 1). En VA 1, la disminució és del 26 %.

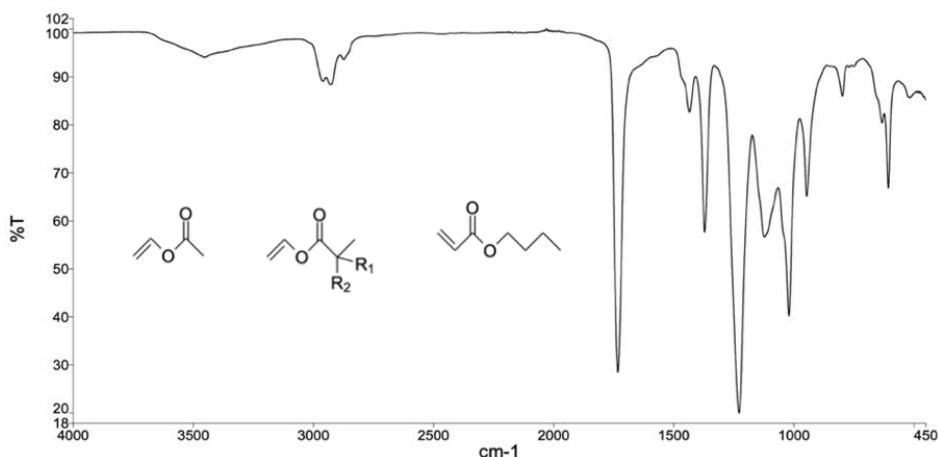
A excepció de l'emulsió VV 2, en totes hi ha aparició de pells, i en VV 3, VA 1 i VV 4 també hi ha separació de fases.

En les diferents referències del IQLIT VV 4 es pot observar un patró:

- Hi ha una disminució del pH del 12% y de la viscositat del 15% en les referències de la redox manual, i del 33% en les referències de la redox automàtica.
- La viscositat es manté durant els primers 14 dies i a partir del dia 21 hi ha una baixada més acusada.
- En VV 4 M1 i M2 la viscositat inicial es troba fora d'especificació, però finalment s'estabilitza.
- El pH té una pendent més pronunciada durant els primers 14 dies, però a partir del dia 21 es suavitza i es manté. Al dia 21, el pH surt d'especificació en totes les referències.
- Presenten un subtil canvi de tonalitat cap a un color crema.

Per altra banda, es realitzen els espectres d'infraroig per observar els diferents enllaços que contenen les emulsions, relacionats amb tots els components que formen la pel·lícula en sec d'aquesta

Es pot observar que totes contenen els mateixos enllaços (II-Il·lustració 11), ja que malgrat contenir diferents monòmers, tots tenen estructures molt similars (VAM, VEOVA i acrilat). Totes les emulsions contenen el grup èster (en el cas de VAM i VEOVA es tracta d'un èster vinílic) i que només hi ha una variació en les cadenes carbonades.



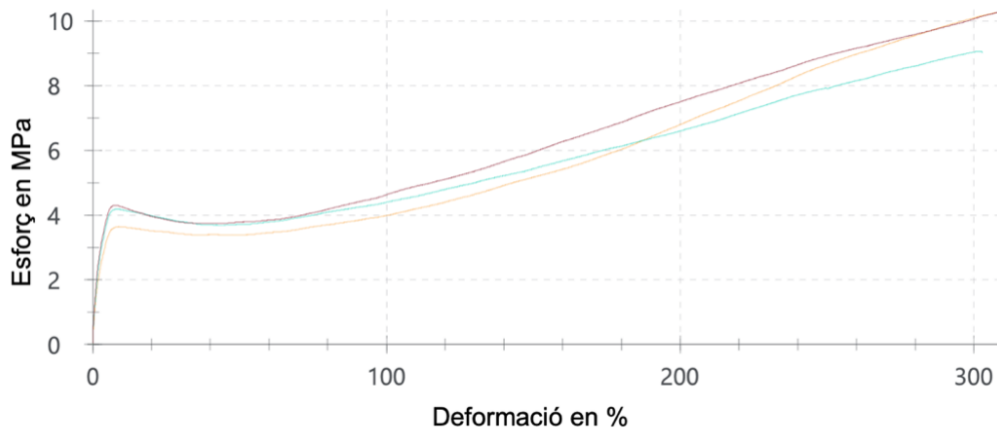
II-Il·lustració 11. Espectre d'IR de l'emulsió VV 1. Totes les emulsions tenen els mateixos pics. A la part de dalt, d'esquerra a dreta, estructures químiques del VAM, VEOVA i AB, totes amb un grup funcional èster.

L'assignació de les bandes a cadascun dels grups funcionals ha sigut la següent:

- La banda ampla a 3456 cm^{-1} correspon a la banda de tensió del grup -OH, que possiblement apareix per la humitat present a la pel·lícula.
- El pic a 2928 cm^{-1} correspon a l'enllaç de tensió del C-H d'un alcà, que indica la presència de grups metil.
- El pic intens que apareix a 1732 cm^{-1} és degut a la vibració de tensió de l'èster (C=O).
- Els pics a 1433 i 1371 cm^{-1} fan referència a les vibracions de flexió dels metils.
- A 1227 cm^{-1} apareix la vibració de flexió del grup acetat (C-O-C).
- La vibració de flexió de l'enllaç vinílic apareix a 1121 cm^{-1} , i a 1019 cm^{-1} la banda de tensió de l'èster (C-O).
- A 945 cm^{-1} es representa la banda de vibració de flexió del grup metilè (CH₂).
- Els pics a 796 , 630 i 604 cm^{-1} corresponen a les diferents flexions de l'enllaç C-H.

Per tant, mitjançant l'espectroscòpia infraroja no es poden detectar diferències entre les emulsions, malgrat que no totes contenen els mateixos monòmers i que a més, els contenen en diferents proporcions.

A més a més, es busquen diferències entre cadascuna de les emulsions mitjançant els assajos de tracció. Amb aquest assaig es determinen dues característiques de l'emulsió: la resistència a la tracció (σ_m) i la deformació al trencament (ϵ_b). Es pot observar un exemple d'un gràfic obtingut mitjançant l'assaig de tracció en la Il·lustració 12.



Il·lustració 12. Assaig de tracció de l'emulsió VV 4. Es representa l'esforç en MPa front al percentatge de deformació.

Aquestes dues característiques estan directament relacionades de manera inversa. Un material amb alta resistència a la tracció (la força que pot suportar), tindrà una baixa deformació prèvia al trencament (gairebé no pot deformar-se). En altres paraules, podrà suportar grans càrregues abans de trencar-se, però no pot estirar-se o deformar-se molt. Aquest és el cas de VV 1, VA 1 i VV 4.

Ocorre tot el contrari en el cas de VV 2 i VV 3, les quals tenen una major capacitat per deformar-se, però poden suportar poca força abans de trencar-se (valors alts de ϵ_b i valors baixos de σ_m). Tots aquests valors estan recollits a la Taula 9.

Taula 9. Valors de la resistència a la tracció i la deformació al trencament de les emulsions, amb l'interval de confiança. σ_m és la resistència a la tracció i ϵ_b la deformació al trencament.

Emulsió	σ_m	ϵ_b
VV 1	12.5 ± 0.9	270 ± 70
VV 2	2.06 ± 0.16	570 ± 70
VV 3	2.0 ± 0.5	600 ± 120
VA 1	7.1 ± 0.7	470 ± 60
VV 4 M1	8.65 ± 0.17	324 ± 25
VV 4 M2	7.3 ± 1.4	320 ± 100
VV 4 A1	8.5 ± 0.8	310 ± 60
VV 4 A2	9.9 ± 1.7	307 ± 9

Per detectar diferències significatives en l'estudi de les emulsions VV 4 s'han realitzat diferents taules ANOVA per corroborar que no difereixen entre VV4 M1

i VV 4 A1, encara que les altres dues emulsions difereixen d'aquests resultats. Tot i això, la desviació estàndard dels valors és 1.0 en σ_m i de 9.7 en ε_b , pel que tampoc és una diferència tan gran.

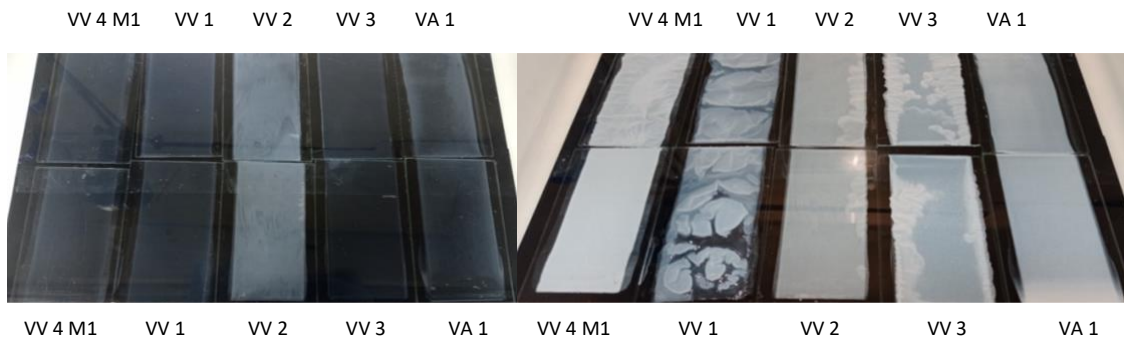
Per tant, l'emulsió que més força pot suportar és VV 1 i la que té major facilitat per deformar-se és VV 3. En canvi, l'emulsió que conté ambdós característiques, pot suportar una força mitjana i té capacitat per deformar-se és l'emulsió VA 1.

Per acabar, es porta a terme la prova d'adhesió a les superfícies, blanquejament i ampollament on es pot observar, al preparar l'extensió de l'emulsió, que totes, a excepció de VV 2, presenten alguna bombolla d'aire, mentre que en VV 2, VV 3 i VV 4 es pot observar incompatibilitat entre els components a l'inici de la capa (Il·lustració 13).



Il·lustració 13. Extensió humida de 200 μm de l'emulsió VV 4 M1.

Un cop submergides en aigua, les emulsions VV 2 i VA 1 són les que absorbeixen més aigua, fet relacionat amb l'adopció d'un color més blanquinos, però passades les 24 hores totes tenen la mateixa tonalitat. També es pot observar que a les 24 hores totes presenten ampollament a excepció de VA 1.



Il·lustració 14. Fotografies de les emulsions submergides en aigua. En la primera imatge després de 10 minuts (VV 2 i VA 1 les més blanques), i en la de l'esquerra després de 24 hores (on totes presenten ampollament menys VA 1).

Les emulsions VV 1 i VV 2 són les primeres en presentar ampollament, però en VV 3 i VA 1 apareix pell de taronja (Il·lustració 14). Com s'ha explicat anteriorment, aquest fet té relació directa amb la proporció i formulació de monòmers de cada emulsió.

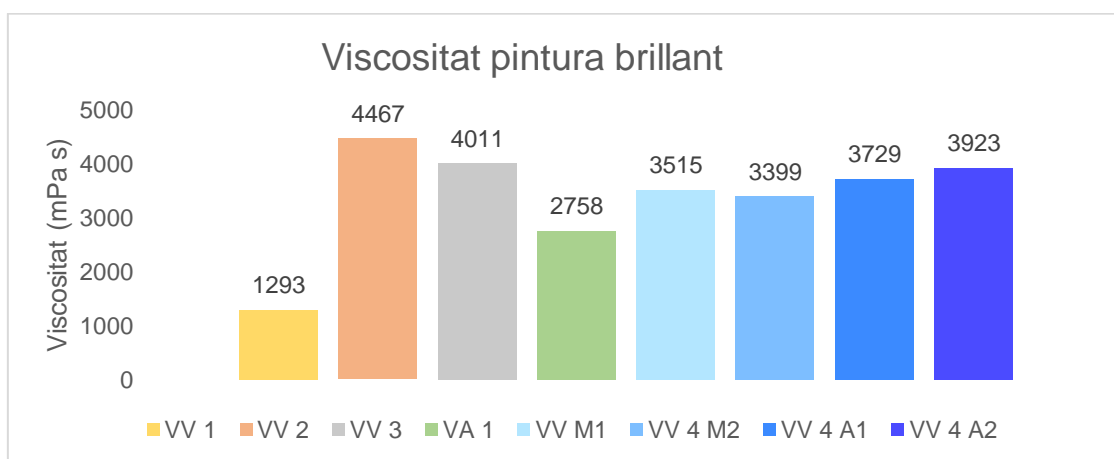
Quant a l'adhesió al vidre, totes les capes aplicades en aquest es poden extreure fàcilment passades 24 hores, a excepció de VA 1 que és la única referència que presenta bona adhesió al vidre i no se'n desenganxa.

6.2. CARACTERITZACIÓ DE LES PINTURES

A continuació, es procedirà a la discussió i interpretació de resultats dels diferents tipus de pintures, podent observar com influeix cada una de les emulsions en aquestes.

6.2.1. PINTURES BRILLANTS

En primer lloc, en la Il·lustració 15, es poden observar les diferents viscositats de les pintures brillants, les quals no són molt elevades. Això es degut a que la quantitat de càrregues i pigments és baixa (Taula 11).



Il·lustració 15. Viscositat de la pintura brillant 24 hores després de preparar-la.

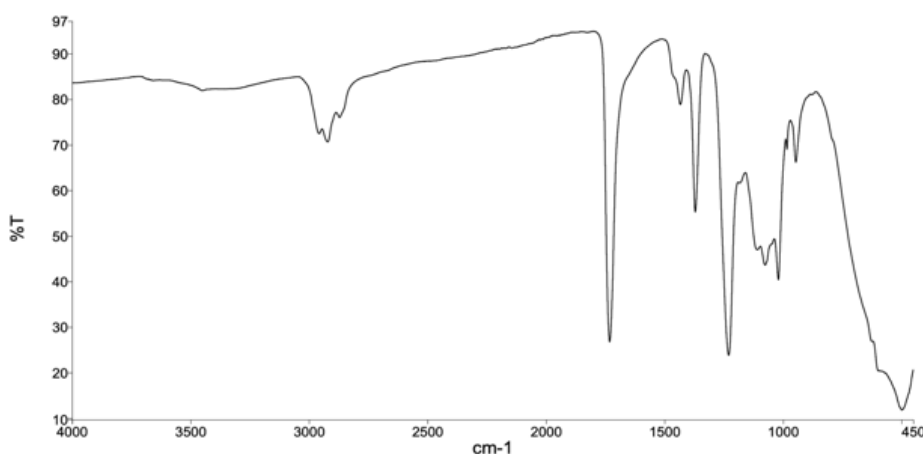
La pintura brillant és la que té un ampli rang de viscositats, i és degut a què el percentatge d'emulsió que conté és del 42%, pel qual la influència d'aquesta en la viscositat final és major. Ocorre el mateix amb el pH, que va des d'un valor de 5.75 a 7.0.

Amb un 28% en càrregues i pigments, i un 42% d'IQLIT, té una densitat d'1.60 g/mL. Aquest valor incrementarà a mesura que augmenta la concentració de càrregues i pigments, i disminueix la quantitat d'emulsió (Taula 10).

Taula 10. Caracterització rutinària i resumida de les pintures i les pastes pigmentàries.

% Càrrega i pigment	% IQLIT	Viscositat PP (mPa s)	Rang viscositat pintura (mPa s)	pH PP	Rang pH pintura	Densitat PP (g/mL)	Mitjana densitat pintura (g/mL)
28	42	2355	2900 ± 1610	8.22	6.4 ± 0.7	1.60	1.32

Seguidament, s'ha pogut observar que les diferents emulsions no donen lloc a diferents pics dintre d'una mateixa pintura (Il·lustració 16).



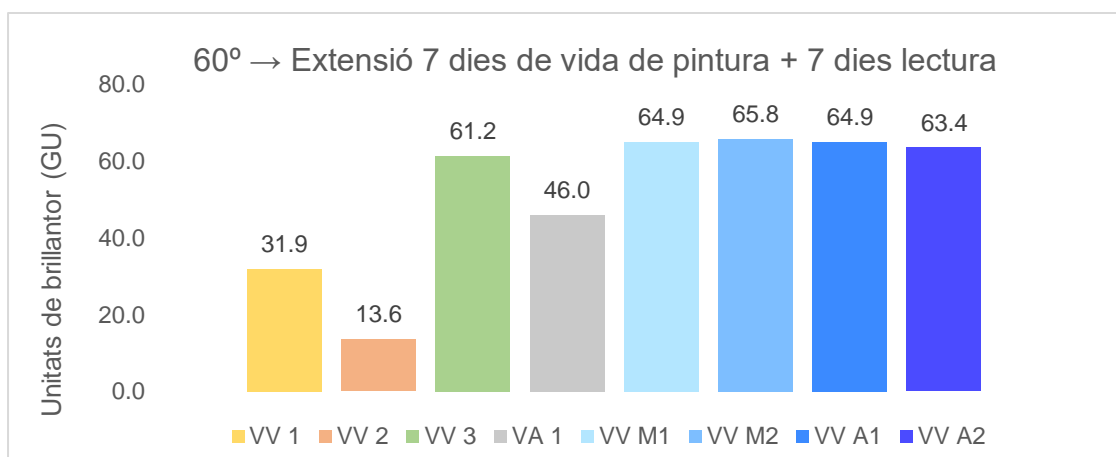
Il·lustració 16. Espectre IR de la pintura brillant.

Cal tenir en compte que la pintura brillant conté únicament TiO_2 i $\text{BaSO}_4 + \text{SiO}_2$. Es poden nombrar els pics que no apareixen en els espectres de l'emulsió i que estan relacionats amb les càrregues i els pigments:

- Els pics corresponents a aquesta càrrega surten a 1075 i 983 cm^{-1} (banda de tensió de S-O o la flexió de l'enllaç Si-O-Si, i a la tensió de Ba-O, respectivament).
- Apareix una banda ampla a 504 cm^{-1} , corresponent al TiO_2 (enllaç Ti-O).

Una de les proves que més informació aporta sobre les pintures amb acabat brillant és la prova de brillantor.

En la Il·lustració 17 apareix la mitjana de la primera mesura realitzada a les diferents pintures. En tots els casos, la geometria recomanada és 60° , a excepció de la pintura VV A1, que té una geometria de 20° en la primera mesura de l'extensió realitzada a les 24 hores de la seva preparació. En aquest cas, el nivell de brillantor amb 60° era de 70.3 unitats. Al canviar de geometria recomanada, el valor mitjà de brillantor és diferent (s'obtenen tres valors diferents per cada un dels angles).



Il·lustració 17. Nivell de brillantor de les pintures amb la geometria recomanada de 60°. Mesura realitzada de l'extensió amb 7 dies de vida de la pintura i 7 dies d'assecat.

La pintura amb menor nivell de brillantor és la de VV 2, que és la que conté l'emulsió amb un diàmetre de partícula major, el que provoca una major dispersió de la llum, disminuint aquest valor.

En canvi, la pintura amb VV 1 que té el diàmetre de partícula més petit, no és la que té major nivell de brillantor, sinó que ho és la pintura VV 4 amb un DP d'uns 250 µm, junt amb VV 3. Cal tenir en compte que en el nivell de brillantor no intervé únicament el tamany de partícula, sinó que poden afectar molts altres paràmetres, com ara el pes molecular de l'emulsió (aquest es controla amb la temperatura de la reacció). El nivell de brillantor presenta correlació amb la mida de partícula del pigment.

Aquests resultats també poden estar relacionats amb el monòmer d'acrilat, que és possible que tingui una millor compatibilitat amb altres components de la pintura, de manera que permetrà una distribució i dispersió més uniforme de les càrregues i pigments, augmentant el nivell de brillantor.

Amb el pas dels dies, el nivell de brillantor acostuma a disminuir de manera que en totes les pintures la geometria recomanada és 60° i, per tant, es poden classificar com "semi gloss" (nivell de brillantor mitjà).

Aquesta disminució es donada a que a mesura que avança en el temps, els components de la pintura es dispersen millor, a més que, al deixar assecat l'extensió durant més temps, s'acaben evaporant els components menys volàtils, com són l'aigua i el coalescent, fet que acaba provocant que la capa sigui una mica més rugosa.

En relació a la blancor i el poder cobrent es troben resultats que estan relacionats, ja que a partir de la mesura de la blancor es troba el poder cobrent. És important tornar a mencionar que el poder cobrent ve donat per la relació del

valor trobat sobre fons blanc i sobre fons negre (l'extensió es realitza sobre una cartolina de contrast).

Una pintura amb més d'un 80% de poder cobrent no permet veure les diferències de color de la superfície sobre la qual s'aplica, i com es pot observar a la Taula 11, totes les pintures es troben per sobre d'aquest valor.

Taula 11. Percentatge del poder cobrent de la pintura brillant.

PINTURA	PODER COBRENT %
VV 1	98
VV 2	92
VV 3	94
VA 1	99
VV 4 M1	98
VV 4 M2	98
VV 4 A1	97
VV 4 A2	99

Aquest valor també està relacionat amb la reflectància i, per tant, amb el nivell de brillantor de la pintura. Per aquest motiu, la pintura amb VV 2 és la que té un menor percentatge de poder cobrent (92%), i VV 1, VA 1 i VV 4 les que tenen un major percentatge. Tot i això, es poden considerar tots aquests valors iguals ja que existeix l'error de l'equip i de la mesura. El més important a tenir en compte és que aquest percentatge és major a 80, de manera que no es podrà apreciar el fons sobre el qual s'apliqui la pintura.

Quant a la blancor de cada una de les pintures, totes tenen un valor molt pròxim a 100 (Taula 12), on es situa el nivell màxim de blancor. Es pot observar una petita disminució de la blancor en la pintura VV 4 de les referències manuals a les automàtiques.

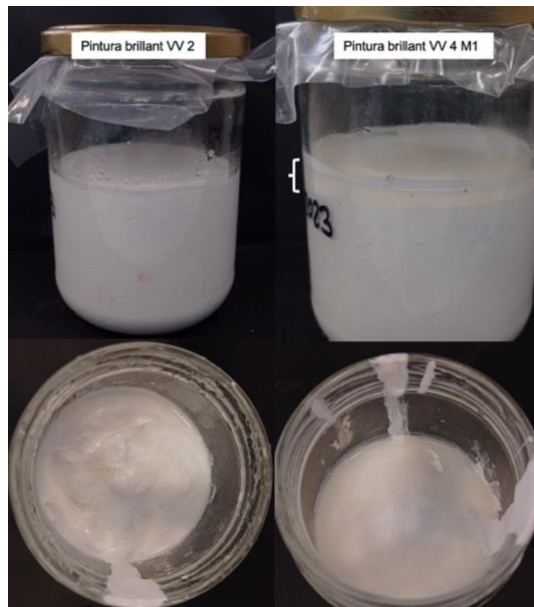
Taula 12. Unitats de blancor de cada pintura, trobades amb el reflectòmetre.

PINTURA	BLANCOR
VV 1	93
VV 2	95
VV 3	96
VA 1	92
VV 4 M1	97
VV 4 M2	96
VV 4 A1	93
VV 4 A2	94

Per a ampliar aquests resultats, en l'estabilitat a l'emmagatzematge s'ha trobat que la pintura més estable és la formada per VV 2, sense sinèresi. Aquesta és

la pintura que té menor nivell de brillantor. Per contra, la pintura més brillant és la menys estable i que presenta més sinèresi, VV 4 M1 i M2.

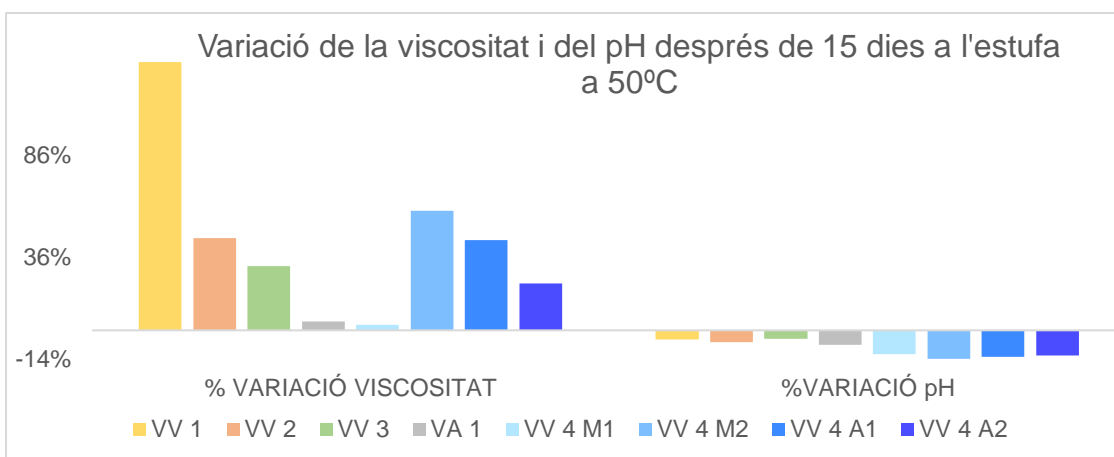
Tot i això, els valors de la viscositat augmenten amb un 45% en la pintura VV 2 (Il·lustració 19), però en VV 4 M1 només un 3%, el que pot ser degut a la formació d'una capa gruixuda, que es treu per mesurar la viscositat. En canvi, en VV 4 M2 hi ha un augment del 59% de la viscositat després d'haver estat 15 dies a l'estufa.



Il·lustració 18. Fotografies de les pintures VV 2 i VV 4 M1 passats 15 dies de la seva preparació. S'observa la sinèresi marcada amb una clau. Les fotografies de baix s'han fet després d'agitar amb 10 voltes la pintura.

A la Il·lustració 18 es pot observar com, al agitar la pintura VV 2, hi ha una mica de sinèresi però recupera l'aspecte inicial, mentre que la pintura VV 4 M1, després d'agitar, no ha recuperat l'aparença inicial i queda la capa de sinèresi a la part de dalt (no s'homogeneïtza).

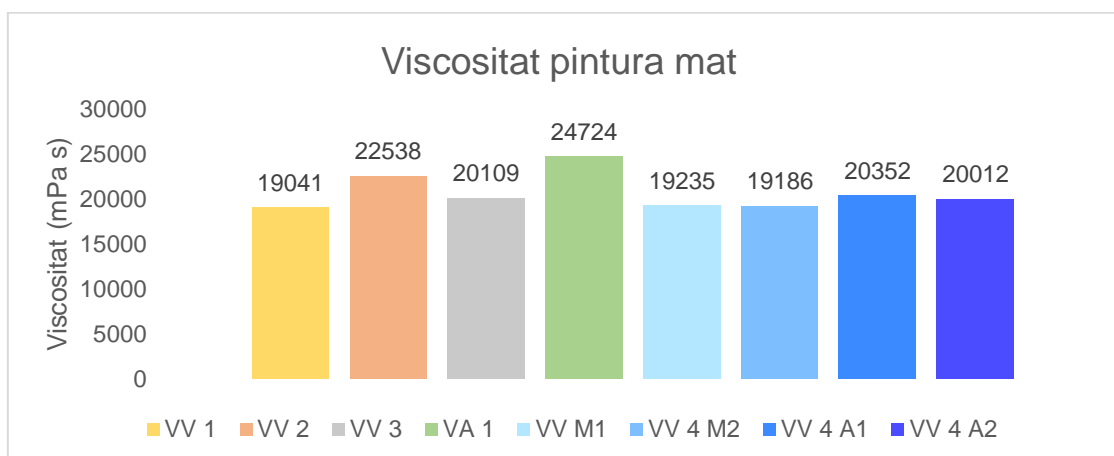
Les pintures amb VV 4 A1 i A2 també presenten bastanta sinèresi (0.3 cm), mentre que VV 3 i VA 1 són força estables, tant quan a viscositat i pH com a la sinèresi. L'emulsió VV 1, malgrat tenir poca sinèresi, augmenta bastant la seva viscositat.



Il·lustració 19. Estabilitat de la pintura després de 15 dies a l'estufa. Els pots que han romàs a temperatura ambient mantenen el mateix patró però amb una variació menor.

6.2.2. PINTURES MAT

La pintura mat, com té un alt contingut en càrregues i pigments (un 62%), la viscositat i densitat de la pasta pigmentària (PP) són molt altes (37013 mPa s i 1.86 g/mL, respectivament). Per aquest motiu, aquest tipus de pintures són molt viscoses (Il·lustració 20).



Il·lustració 20. Viscositat de la pintura mat, un dia després de la seva preparació. Molt més viscosa que els altres dos tipus de pintures.

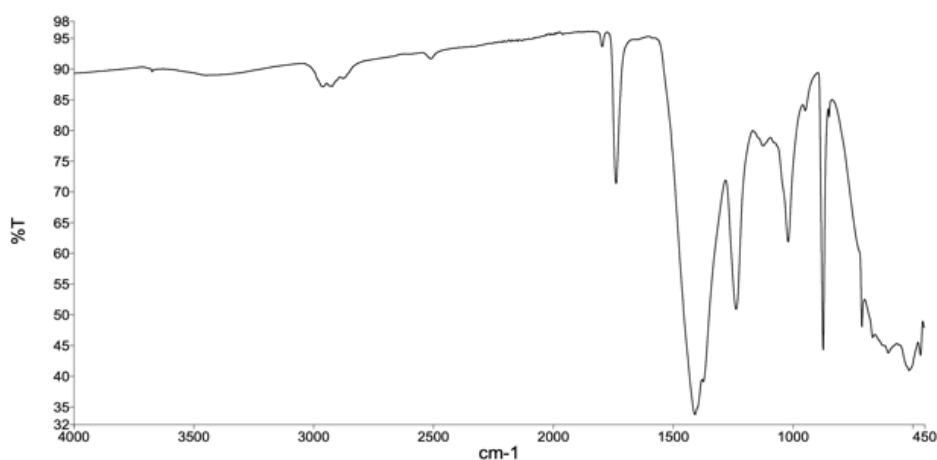
La densitat de la pintura mat és molt alta (1.86 g/mL), degut a que la quantitat de càrregues i pigments és del 62% i un 12% d'emulsió (Taula 13).

El pH és un factor bastant influent en la sinèresi o exsudació de pigments, ja que es troba directament relacionat amb la diferència de potencial entre la superfície de la partícula i la solució.¹⁰ En altres termes, per a que no es donin aquests fenòmens, és important que els pigments estiguin ben dispersos, el qual està relacionat amb la repulsió existent en la pintura. Per aquests motius, un pH tant alt, ajudarà a que la quantitat de sinèresi sigui molt menor en l'estabilitat a l'emmagatzematge.

Taula 13. Caracterització rutinària i resumida de les pintures i les pastes pigmentàries.

% Càrrega i pigment	% IQLIT	Viscositat PP (mPa s)	Rang viscositat pintura (mPa s)	pH PP	Rang pH pintura	Densitat PP (g/mL)	Mitjana densitat pintura (g/mL)
62	12	37013	22000 ± 3000	10.04	9.3 ± 0.3	1.86	1.71

Fent referència a l'espectre IR de la pintura mat conté CaCO_3 i talc com a càrregues, i TiO_2 com a pigment. Es poden observar els pics corresponents en la II·lustració 21.

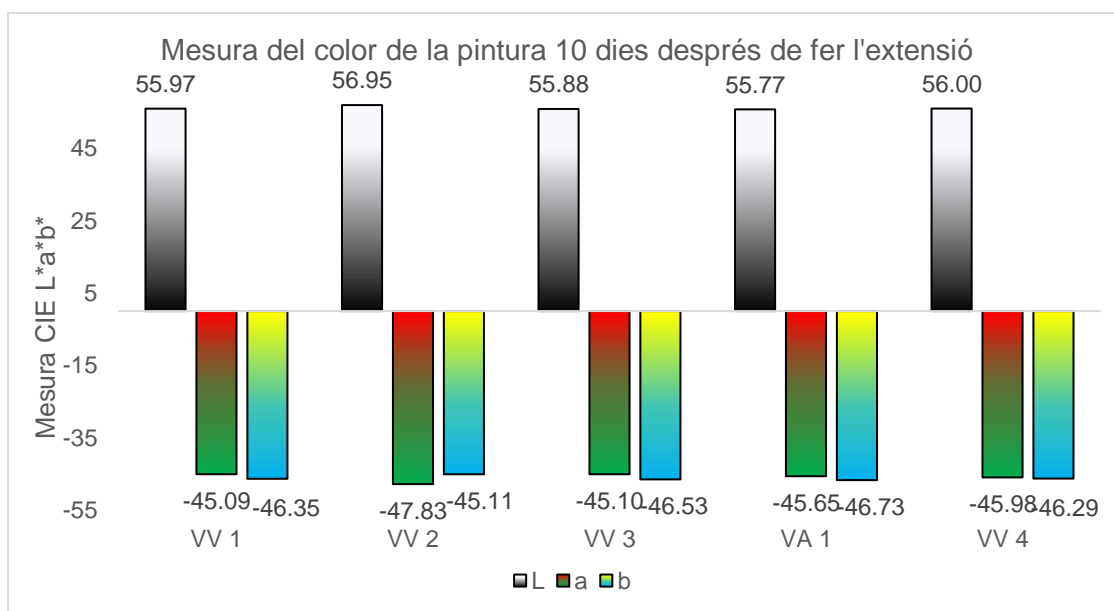


II·lustració 21. Espectre IR de les pintures mat.

Els pics corresponents a les càrregues i pigments són els següents:

- Els pics corresponents al carbonat de calci són els següents: 1795 cm^{-1} (banda de tensió del carbonat), 1408 cm^{-1} (banda de flexió del carbonat C-O, malgrat que també pot ser una banda corresponent al talc) i a 873 cm^{-1} (un altra banda de flexió del C-O).
- El pic que a 1236 cm^{-1} correspon al talc (banda de tensió del Si-O).
- També apareix un pic a 711 cm^{-1} corresponent a la banda de flexió del CaCO_3 , a 513 cm^{-1} del diòxid de titani (enllaç Ti-O), i a 466 del talc.

Per continuar analitzant el comportament de les diferents emulsions, cal parlar de l'acceptació de color de la pintura mat. Els resultats obtinguts (II·lustració 22) són tots molt semblants entre ells (la desviació estàndard màxima entre cadascuna de les coordenades és d'1.05), pel que totes tenen el mateix nivell d'acceptació i la mateixa compatibilitat amb el pigment blau.



Il·lustració 22. Mesura del color de les pintures 10 dies després de realitzar l'extensió sobre una cartolina de contrast. S'utilitza el sistema CIE L*a*b*.

Així mateix, s'ha comprovat amb l'estabilitat a l'emmagatzematge, que la sinèresi és molt poca o pràcticament nula. Aquest fet és degut a que la quantitat de fase líquida és molt menor a l'habitual en altres tipus de pintures, únicament un 38%, dificultant també la seva aplicació.

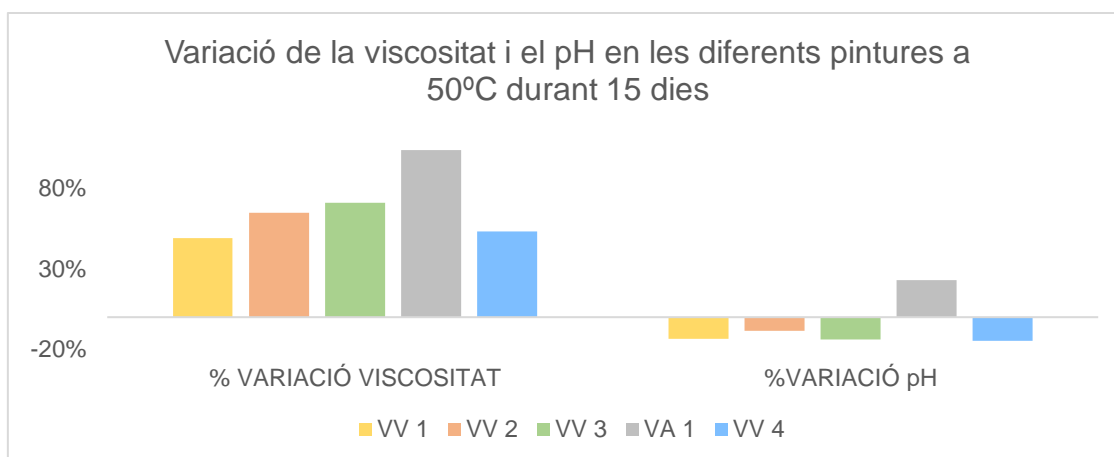
Tot i això, s'ha observat que la pintura amb menor sinèresi també és VV 2 junt amb VV 4 amb 0.1 i 0.2 cm, respectivament.

En quant a la viscositat i el pH, les dues pintures són més o menys igual d'estables, amb un 50 i 65% d'augment de la viscositat en la pintura amb VV 4 i VV 2, respectivament, i una disminució del 6 i 8 % del pH. Aquests valors són a 50°C passats 15 dies.

Cap de les pintures presenta una quantitat de sinèresi destacable i, en general, són bastant estables. La pintura amb VA 1 presenta 0.2 cm de sinèresi i és en la que més augmenta la viscositat, amb un 104%, i un 23% d'augment del pH. Es poden observar tots els valors a la Il·lustració 23.

En l'emulsió VV 4 no s'aprecien diferències en la variació de la viscositat i el pH, motiu pel què s'ha representat la mitjana de totes les referències.

Aquestes propietats poden relacionar-se amb els resultats obtinguts. La duresa l'aporten principalment les càrregues. Per aquest motiu, al tenir un contingut en càrregues molt major que la resta de pintures, és la més adequada en aquesta aplicació però no afectarà en les diferents pintures mat.



Il·lustració 23. Variació de la viscositat i el pH en la pintura mat. El pot s'ha deixat durant 15 dies a l'estufa a 50°C. Els valors del pot a temperatura ambient segueixen la mateixa estructura però amb una variació menor.

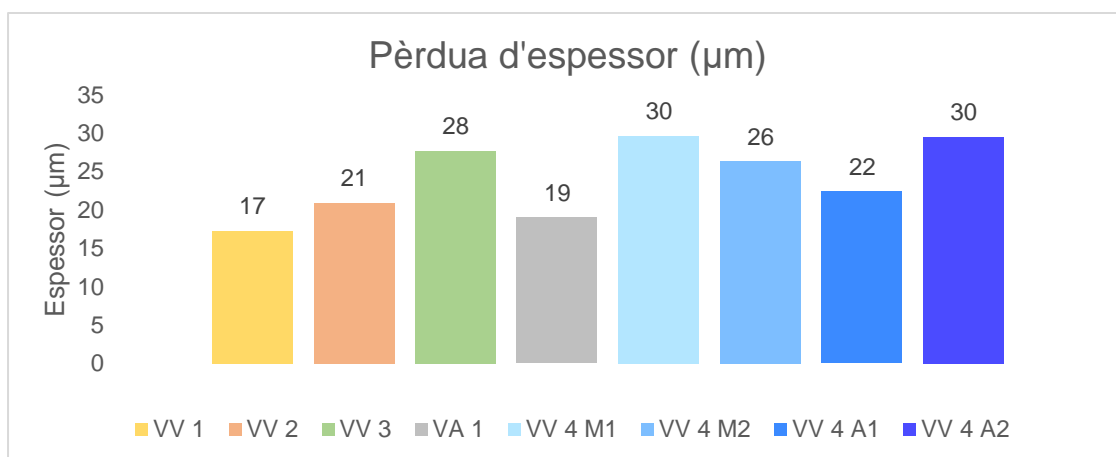
L'altra qüestió a tractar sobre les pintures mat, és la seva classificació segons l'ISO 11998 (resistència al frec en humit), en diferents classes segons la pèrdua d'espessor donada (Taula 14).

Taula 14. Classificació de les pintures segons la pèrdua d'espessor després de l'assaig de frec en humit.

CLASSE	PÈRDUA D'ESPESSOR DESPRÉS DE 200 CICLES
1	$x < 5 \mu\text{m}$
2	$5 \mu\text{m} \leq x < 20 \mu\text{m}$
3	$20 \mu\text{m} \leq x < 70 \mu\text{m}$
5	$x \geq 70 \mu\text{m}$

Es poden destacar les pintures amb emulsió VV 2 i VA 1 que tenen una pèrdua d'espessor de 17 i 19 μm , respectivament, pertanyent a la classe 2. L'emulsió VV 2 té un alt valor de deformació abans del trencament (un 573%), mentre que l'emulsió VA 1 és l'única que presenta una bona adhesió al vidre després de l'assaig d'adhesió a les superfícies (Il·lustració 24).

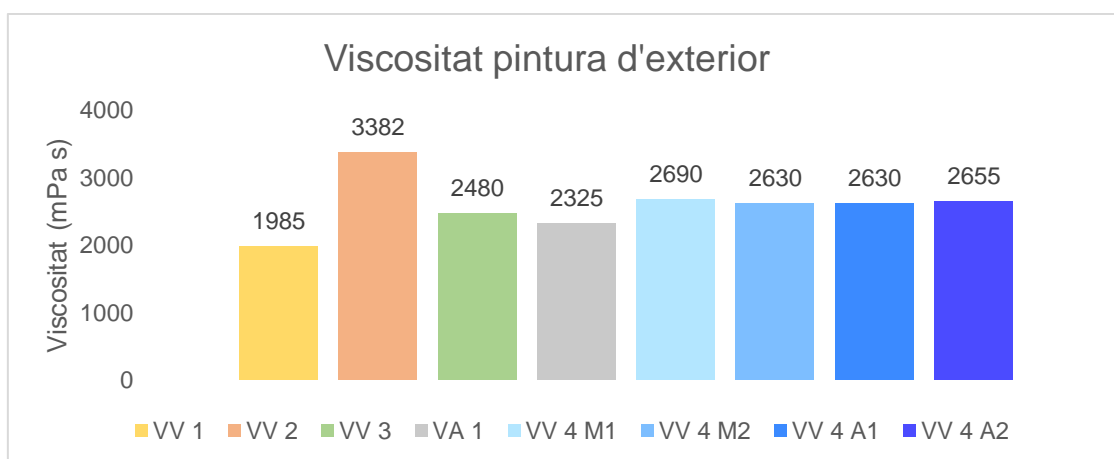
La resta de pintures són de la classe 3, amb una pèrdua d'espessor major o igual a 20 μm . Les que tenen pitjors resultats són les pintures VV 4 i VV 3. Els resultats es poden observar a la Taula 16.



Il·lustració 24. Pèrdua d'espessor i classificació de les pintures mat segons aquesta.

6.2.3. PINTURES D'EXTERIOR

La pintura d'exterior, amb un 46% de càrregues i pigments, té una viscositat baixa (d'entre 2000 i 3000 mPa s), com es pot observar en la Il·lustració 25.



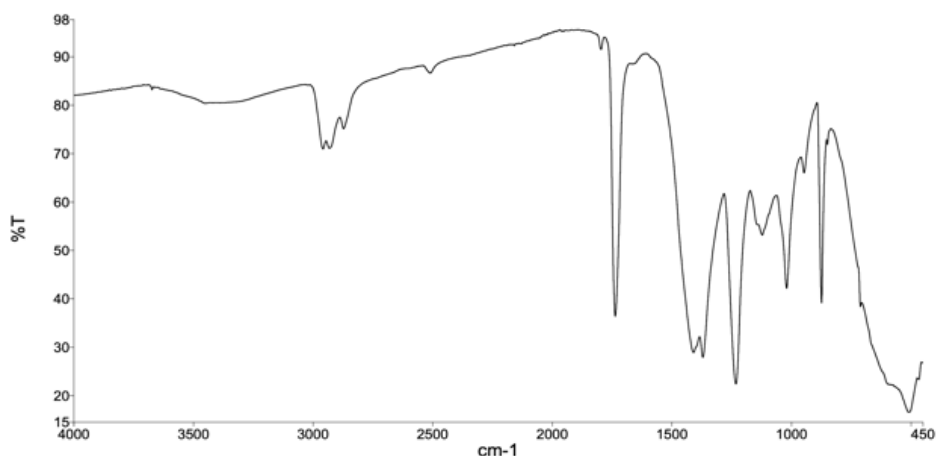
Il·lustració 25. Viscositat de la pintura d'exterior. Valors d'entre 2000 i 3000 mPa·s.

La viscositat de la pasta pigmentària és menor (Taula 15), però al afegir emulsions amb viscositats més elevades, aquest valor augment, malgrat que al afegir-se en un 22% la variació no és molt gran, sent una pintura de fàcil aplicació.

Taula 15. Caracterització rutinària i resumida de les pintures i les pastes pigmentàries.

% Càrrega i pigment	% IQLIT	Viscositat PP (mPa s)	Rang viscositat pintura (mPa s)	pH PP	Rang pH pintura	Densitat PP (g/mL)	Mitjana densitat pintura (g/mL)
46	22	1568	2700 ± 720	9.38	8.5 ± 0.3	1.67	1.49

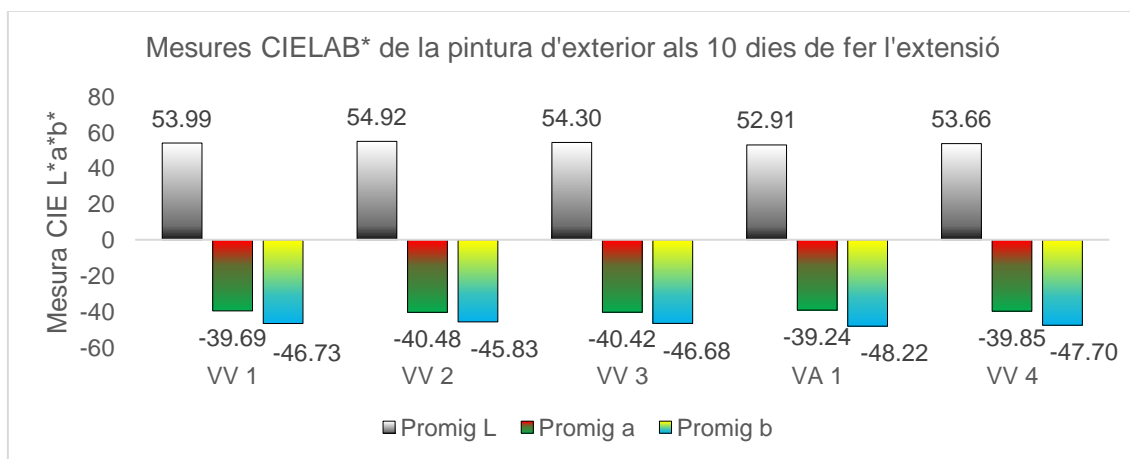
Si es parla de l'espectre IR, s'ha de tenir en compte que la pintura d'exterior conté les mateixes càrregues que la pintura mat però difereix en el tipus de pigment, ja que en ambdós casos és TiO_2 , però presenten diferent composició.



Il·lustració 29. Espectre IR de la pintura d'exterior.

Els pics a destacar en la Il·lustració 29, a diferència de la pintura mat, és la banda ampla que apareix a 504 cm^{-1} , corresponent al TiO_2 (enllaç Ti-O). La resta de pics ja s'han esmentat en la pintura mat.

Amb la pintura blava preparada es mesura l'acceptació de color mitjançant l'escala CIE $L^*a^*b^*$, per veure si hi ha alguna clara diferència de color referent a cadascuna de les emulsions emprades (Il·lustració 26).



*Il·lustració 26. Mesures CIE $L^*a^*b^*$ (valors de L, a i b) pertinents a les extensions de pintures d'exterior passats els 10 dies de la seva preparació.*

Els resultats són molt semblants entre ells, amb una desviació estàndard màxima entre cada coordenada de 0.82, pel que s'accepta que no hi ha diferències de color i que en totes les pintures hi ha la mateixa afinitat pel pigment blau.

A més a més, tampoc s'observen diferències notables de color entre les pintures d'exterior i les pintures mat, de manera que les formulacions emprades tenen la mateixa compatibilitat amb el color blau.

En relació a l'estabilitat a la sinèresi de les pintures, caldria esperar que la quantitat de sinèresi en la pintura brillant fos major que en la pintura d'exterior, ja que la quantitat de fase aquosa és major en la primera, però no és així.

Aquest fenomen pot ser degut a que la quantitat d'emulsió és menor en la pintura d'exterior, que ajuda a dispersar correctament les càrregues i els pigments en la mescla. Si aquesta quantitat és insuficient pot afectar directament a l'estabilitat de la pintura, provocant que amb el mateix temps i condicions la sinèresi sigui major en la pintura d'exterior. A més, la quantitat total de càrregues és major en la pintura d'exterior, el que pot augmentar la quantitat de sinèresi, ja que poden afectar a la cohesió de la pintura.

La pintura amb menor quantitat d'exsudació és la VV 2, amb 0.1 cm. Tota la resta presenta una gran quantitat d'exsudació, des d'1 cm de VV 3 o VV4 M1 i A1, fins a 2 cm de VA 1 (Taula 16).

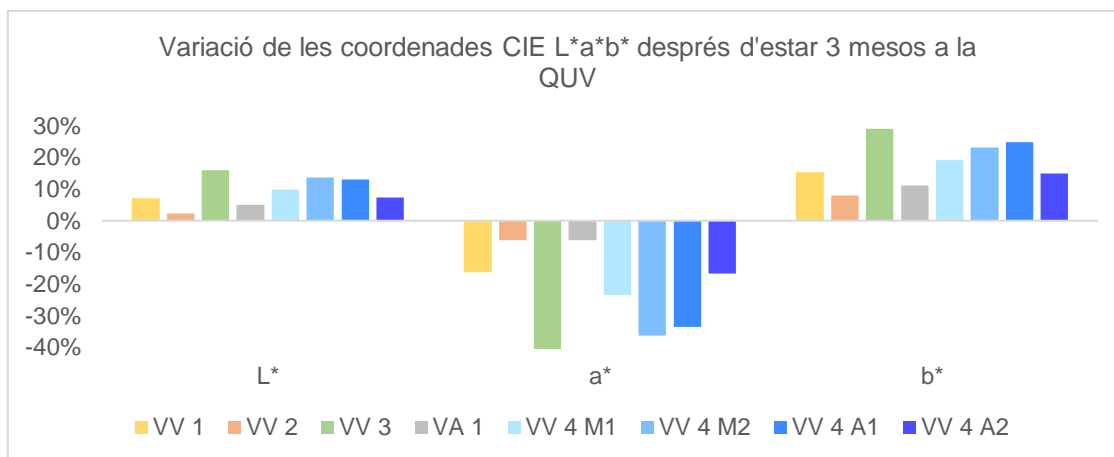
Taula 16. Valors de l'exsudació del pigment en la pintura d'exterior.

Pintura	Exsudació a temperatura ambient durant 28 dies (300 g de pintura) (cm)	Exsudació a 50°C durant 15 dies (150 g de pintura) (cm)
VV 1	1.6	0.6
VV 2	0.1	0.1
VV 3	1.0	0.5
VA 1	2.0	0.5
VV 4 M1	1.0	0.5
VV 4 M2	1.7	0.5
VV 4 A1	1.0	0.5
VV 4 A2	1.5	0.4

És important tenir en compte en els resultats de la Taula 17, que els valors d'exsudació de pigment en el pot que s'ha ficat a l'estufa a 50°C són menors degut a que la quantitat de pintura és menor que en els de temperatura ambient. Per aquest fet, tot i que la exsudació hauria de ser major en els pots a l'estufa ja que es tracta d'un procés d'accelerament, com la quantitat de pintura és menor, la exsudació també ho serà.

En la prova d'intemperisme s'ha analitzat també el color amb el sistema CIE L*a*b*. Les majors variacions es poden observar en les plaques metàl·liques que s'han ficat a la QUV, ja que es donen condicions accelerades per a simular el pas del temps.

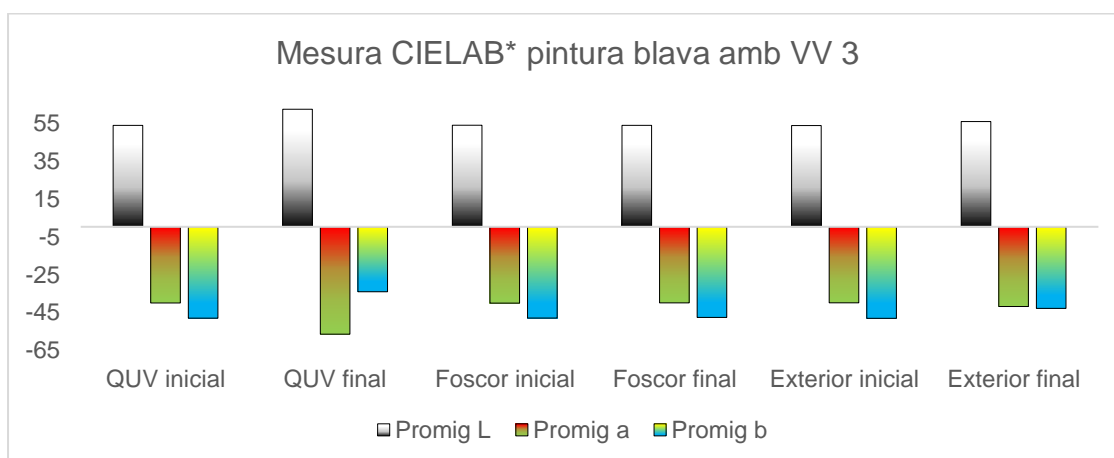
El canvi general que s'ha donat en les pintures de color blau que s'han deixat durant tres mesos en la QUV és un augment de la claredat, una disminució del color blau, i un augment del color verd (Il·lustració 27). El que s'observa és una pintura d'un color blau molt més clar (pastel). Les pintures que han tingut una menor variació d'aquests paràmetres han sigut la pintura VV 2 i VA 1, que tindran una major resistència a les condicions climàtiques adverses.



Il·lustració 27. Variació del color de la pintura d'exterior després de deixar-la durant 3 mesos a la QUV.

La variació de color en la foscor és pràcticament nul·la, amb un màxim de variació de l'emulsió VV 4 M1 (augment del 2% de L*, disminució del 4% de a*, i augment del 3% de b*).

En les plaques metàl·liques que s'han deixat a l'exterior, el canvi més important és en l'augment de b*, de manera que ha disminuït el color blau, augmentant fins un 11% en la pintura VV 3 (Il·lustració 28). Els paràmetre L* i a* han variat subtilment, sense gran importància.



Il·lustració 28. Mesura del color de les tres lenetes a l'inici de la prova i passats 3 mesos.

En les lenetes de color blanc no hi ha cap canvi rellevant, ja que es mantenen els valors més o menys iguals. Cal destacar que els valors d'a* disminueixen i els de b* augmenten, donant-li a la pintura un subtil grogueig. Entre les diferents referències de la pintura VV 4 no s'observen diferències, ni en la pintura blanca, ni en la blava, ja que hi ha un rang de variació, però no es veu influenciat pel canvi en la redox, ja que les referències VV M1 i VV A2 tenen valors semblants, i VV M2 i VV A1 també.

6.3. INTERPRETACIÓ ESTADÍSTICA DELS RESULTATS

VOC: RENDIMENT DE LA REDOX

Per comprovar si hi ha diferències estadístiques en el rendiment de la redox després del canvi, es realitza un anàlisi de la variància (ANOVA).

Es suposa com a hipòtesi inicial que no hi ha diferències significatives entre les diferents emulsions VV 4 (grups) després de redox. Per una part s'estudien les referències abans de redox i per l'altra després de redox. Al analitzar si els resultats són comparables entre les diferents referències, es realitza una taula ANOVA d'un únic factor.

S'arriba a la conclusió de què les referències després de redox no tenen diferències significatives entre elles i per tant, estadísticament tenen la mateixa quantitat de compostos orgànics volàtils al finalitzar la reacció redox (el valor F, 3.55, és menor que el valor crític de F, 6.59).

A més la desviació estàndard del rendiment és menys del 2%, pel que no hi ha diferències significatives i el rendiment de la redox automàtica és igual d'eficient que la manual. També es pot observar que no han aparegut nous compostos orgànics volàtils.

FORMALDEHID: RESULTATS DE L'EMULSIÓ VV 4

Es realitza un ANOVA dels resultats de l'emulsió VV 4 després de redox i s'arriba a la conclusió de què no són comparables entre ells. És degut a que en l'emulsió VV 1, hi ha un augment del formaldehid d'un 52%, mentre que en la resta és del voltant del 30%. Amb excepció d'aquesta primera referència, es pot considerar que la resta tenen resultats comparables, és a dir, estan tots dintre del rang de 15 ± 2 ppm, i també s'ha de tenir en compte que aquestes variacions venen donades per les possibles diferències en la fabricació (totes les referències compleixen un estàndard, però no són exactament iguals entre elles).

FORMALDEHID: CÀLCUL DE LA INCERTESA

En l'anàlisi de les dades de formaldehid, com són valors obtinguts mitjançant una recta de calibratge (Annex 1), és important calcular-ne la incertesa d'aquesta per associar-ho als resultats obtinguts.

Per al càlcul de la concentració de formaldehid en la mostra són necessaris el pes d'emulsió i el pes total afegit en el tub de la centrífuga, el pes de sèrum i de reactiu (Nash) afegits, i per últim la concentració donada per l'instrument, l'HPLC (Equació 4).

Equació 4. Càlcul de la concentració de formaldehid de la mostra a partir del resultat obtingut amb HPLC.

$$10 \text{ g totals dilució} \cdot \frac{x \text{ mg formaldehid (HPLC)}}{1 \text{ kg total}} \cdot \frac{1}{g \text{ emulsió}} \cdot \frac{(g \text{ sèrum} + g \text{ Nash})}{g \text{ sèrum}} = \frac{\text{mg}}{\text{kg}} \text{ formaldehid} = \text{ppm formaldehid}$$

Els següents valors són els que donen la incertesa al resultat final de formaldehid (Equació 5).

Equació 5. Valors que intervenen en el càlcul de la incertesa de la concentració de formaldehid.

$$x = \frac{W_{total \text{ tub centrífuga}} \cdot \hat{c}_i \cdot W_{total \text{ vial HPLC}}}{W_{emulsió \text{ tub centrífuga}} \cdot W_{sèrum \text{ vial HPLC}}}$$

No es tenen en compte els errors donats pel pes, ja que al mesurar-se amb la balança analítica l'error és molt petit, pel que únicament queda l'error associat a la recta de calibratge (Equació 6).

Equació 6. Fórmula per al càlcul de la incertesa del contingut en formaldehid. Intervé el pes afegit en la dilució, que es negligeix, i la recta de calibratge.

$$\begin{aligned} dx &= \sqrt{\left(\frac{\partial x}{\partial \hat{c}}\right)^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial W_{total}}\right)^2 (\partial W_{total})^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial W_{emulsió}}\right)^2 (\partial W_{emulsió})^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{W_{total \text{ tub centrífuga}}}{W_{emulsió \text{ tub centrífuga}}}\right)^2 \cdot d\hat{c}^2} \end{aligned}$$

En el calibratge lineal univariant, per trobar la incertesa, es realitza un anàlisi instrumental on s'utilitzen diferents fórmules, com són la incertesa de la recta de calibratge i el error estàndard de la calibració (Equació 7 i 8).

Equació 7. Fórmula de l'error estàndard associat a la calibració.

$$S_e = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}}$$

Equació 8. Fórmula per al càlcul de la incertesa de la recta de calibratge.

$$S_{\hat{c}} = \frac{S_e}{b_1} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{N} + \frac{(\bar{y}_{mostra} - \bar{y})^2}{b_1^2 \sum (c_i - \bar{x})^2}}$$

Els resultats s'expressen segons la fórmula $x \pm k \cdot dx$, on $k = 2$, i es poden observar en la Taula 8 de l'apartat 6.1.2.

ASSAIG DE TRACCIÓ: INTERVAL DE CONFIANÇA

S'han calculat els intervals de confiança de cadascun dels valors donats, ja que el resultat és la mitjana de tres valors trobats amb diferents provetes. El càlcul s'ha realitzat segons l'Equació 9, on $t_{\alpha, g.l.}$ s'obté amb la taula t-student amb α igual a 0.05.

Equació 9. Expressió del resultat amb l'interval de confiança.

$$\text{Interval de confiança} = \bar{x} \pm t_{\alpha, g.l.} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}$$

7. CONCLUSIONS

El treball desenvolupat aportarà a la empresa coneixements específics sobre cadascuna de les emulsions viníliques. Es determina quina és l'aplicació òptima i quins són els punts forts de cada emulsió per poder aconsellar als clients i desenvolupar o actualitzar els diferents *flyers* segons els resultats aconseguits, que ajudaran a la difusió, promoció i venda dels productes.

Amb aquest estudi s'han obtingut un ampli ventall de dades i resultats, però cal fer èmfasi en els més importants que ajuden a la resolució dels objectius marcats i establerts a l'inici del projecte.

En primer lloc, s'ha dut a terme una caracterització completa de les emulsions, i s'ha pogut observar que totes segueixen les especificacions establertes a l'inici de la seva creació.

En segon lloc, en relació a l'emulsió VV 4 i la seva aplicació, s'ha pogut observar que no apareixen canvis significatius, mantenint les mateixes característiques i propietats en les proves de l'emulsió i en cada una de les pintures.

Cal mencionar també que el nivell d'efectivitat de la redox automàtica no ha variat, tot i que aquesta automatització ha portat a un augment de la quantitat de rebuig al tamís, motiu pel qual s'haurà de controlar les següents referències per observar si continua sent així i inclús arribar a modificar el temps i flux de dosificació dels reactius.

A més a més, aquests valors s'han estudiant estadísticament, observant que no hi ha diferències, principalment en el contingut de compostos orgànics volàtils, el rendiment d'aquesta és estadísticament igual.

Tot això, junt amb altres resultats importants com és el control de formaldehid, assegura l'obtenció de la certificació ECOLABEL, ja que la concentració d'aquests compostos en les pintures no supera els valors límit establerts per aquesta.

Després d'haver desenvolupat totes les pintures, es pot resumir que la pintura brillant, té una millor aplicació amb emulsions amb menor diàmetre de partícula, que en la pintura d'exterior s'afavoreixen emulsions que tenen major compatibilitat amb els pigments, i que la pintura mat té millors propietats amb emulsions que són més elàstiques i flexibles.

En definitiva, cal destacar les emulsions VV 4 i VV 3 que formen les pintures més brillants, VV 2 la més resistent al frec en humit i més estable, i junt amb VA 1 són les que accepten millors condicions climàtiques.

In English:

The bachelor thesis developed will provide the company with specific knowledge of each of vinyl emulsions. It determines the optimal application to be able to advise customers and develop or update the different flyers according to the results achieved, which will help the diffusion, promotion and sale of products.

A wide range of data and results have been obtained with this study, but emphasis must be placed on the most important that help resolve the objectives set and set at the start of the project.

First of all, a full characterization of the emulsions has been carried out, and it has been noted that they all follow the specifications set at the beginning of their creation, despite the VV 4 A1 and A2 emulsions, but it has subsequently been verified that they were re-adjusted.

Secondly, regarding the VV 4 emulsion and its application, it has been noted that no significant changes appear, maintaining the same properties in each of the paintings. All this is because it also maintains fundamental characteristics such as emulsion.

It should also be mentioned that the level of effectiveness of automatic redox has not varied, although this automation has led to an increase in the amount of tasting rejection, which is why the following references will have to be checked to see if it remains so and even modify the time and flow of dosage of the reagents. In addition, these values have been studied statistically, noting that there are no differences, mainly in the content of volatile organic compounds, which despite small differences between references due to the manufacturing process (the reaction is not always performed with the same quantities), the yield of the manufacturing process is statistically equal. It is also important to note that no new VOCs have been generated during this process.

All of this, together with other important results such as formaldehyde control, ensures that ECOLABEL certification is obtained, since the concentration of these in paintings does not exceed the values set by it.

Having developed all the paintings, it can be summarized that bright paint has a better application with emulsions with a smaller particle diameter, that exterior painting favors emulsions that are more compatible with pigments, and that matte paint has better emulsion properties that are more elastic and flexible.

In short, the VV 4 and VV 3 emulsions that make up the brightest paintings, VV 2 the most resistant to wet scrub and most stable rubbing, and together with VA 1 are those that accept the best climatic conditions.

8. BIBLIOGRAFIA

- (1) *Manual de pinturas y recubrimientos plásticos - Enrique Schweigger - Google Libros.*
https://books.google.es/books?id=17n1yqXyQQsC&pg=PA117&dq=composici%C3%B3n+y+formulaci%C3%B3n+pintura&hl=es&sa=X&ved=2ahUKEwi0-aaO-_78AhXSUqQEHzdMBUYQ6AF6BAgGEAl#v=onepage&q=composici%C3%B3n%20y%20formulaci%C3%B3n%20pintura&f=false (accessed 2023-02-05).
- (2) Vicente, J.; Felipe, A. PINTURAS, BARNICES y AFINES: Composición, Formulación y Caracterización.
- (3) Giudice, C. A.; Pereyra, A. M.; Científico, C.; Videla, H. A.; Karen, L.; Quinteros, H.; de Loureiro, F.; Nicolás, F.; Scenna, J. *TECNOLOGÍA DE PINTURAS Y RECUBRIMIENTOS COMPONENTES, FORMULACIÓN, MANUFACTURA Y CONTROL DE CALIDAD.*
- (4) *BIOCIDAS.* <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/productos-quimicos/biocidas/> (accessed 2023-02-08).

- (5) *Coalescentes: funciones, novedades y correcto uso | Inpra Latina - la Zona de Pinturas.*
<https://www.zonadepinturas.com/202101167280/articulos/pinturas-y-recubrimientos/coalescentes-funciones-novedades-y-correcto-uso.html>
 (accessed 2023-02-08).
- (6) DIRECTIVA 2004/42/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO. *Diario Oficial de la Unión Europea* **2004**, 87–96.
- (7) *¿Cómo obtener el certificado ECO LABEL?*
<https://www.ecolabel.net/es/belgelendirme/eco-label-sertifikasi-nasil-alinir/>
 (accessed 2023-05-09).
- (8) *¿Cómo se mide el brillo? | Labomat.* <https://labomat.eu/es/preguntas-frecuentes-de-shine/769-como-se-mide-el-brillo.html> (accessed 2023-06-04).
- (9) Fernández, M.; Mercedes, A.; Arévalo, F. MÓDULO III MÓDULO III SECCIÓN V SECCIÓN V EMULSIONES EMULSIONES.
- (10) *Importancia del balance de pH en pinturas acuosas | Inpra Latina - la Zona de Pinturas.*
<https://www.zonadepinturas.com/202101086918/articulos/pinturas-y-recubrimientos/importancia-del-balance-de-ph-en-pinturas-acuosas.html>
 (accessed 2023-06-13).

9. AGRAÏMENTS

En primer lloc, agrair als meus tutors, Carmen Valverde i Xavier López, per tota la seva paciència, dedicació i atenció en el desenvolupament d'aquest treball.

A Ariadna Ramos, per ensenyar-me tot el que he après, ajudar-me en els moments de màxima tensió i sobretot per tots els bons moments que hem passat al laboratori.

A Núria Bertomeu, que en els inicis a l'empresa em va transferir la seva passió per la cromatografia, i fer de tota l'experiència un gran record.

A tota la meva família, per estar sempre en els moments més complicats.

Gràcies a tots i totes per haver aportat el vostre granet d'arena en el meu treball de fi de grau.

10. ANNEXOS

ANNEX 1: ANÁLISI ESTADÍSTIC DEL FORMALDEHID

En la mesura de formaldehid s'utilitza la següent recta de calibratge, que permet el càlcul de la incertesa de la concentració de formaldehid.

Taula 17. Valors de la recta de calibratge del formaldehid.

[Formaldehid] (ppm)	ÀREA
1	170218
2	338963
3	511884
4	687093
5	847338

Taula 18. Càlcul de la incertesa de la concentració de formaldehid de cadascuna de les emulsions.

Emulsió	Promig àrea	Sc	dx	Kdx
VV 4 M1	742716	0,024	0,060	0,120
VV 4 M2	537545	0,022	0,054	0,108
VV 4 A1	567653	0,022	0,054	0,109
VV 4 A2	476727	0,022	0,054	0,108
VV 2	449136	0,022	0,055	0,109
VV 1	273866	0,024	0,061	0,121
VV 3	245507	0,025	0,063	0,125
VA 1	650889	0,023	0,056	0,113