

EVALUACIÓN DE LA FABRICACIÓN DE TINTAS PERMANENTES BASE AGUA
EN LA EMPRESA PELIKAN COLOMBIA S.A.S.

LUISA FERNANDA RODRÍGUEZ PRIETO
JORGE ANDRÉS RODRÍGUEZ LADINO

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS,
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C
2019

EVALUACIÓN DE LA FABRICACIÓN DE TINTAS PERMANENTES BASE AGUA
EN LA EMPRESA PELIKAN COLOMBIA S.A.S.

LUISA FERNANDA RODRÍGUEZ PRIETO
JORGE ANDRÉS RODRÍGUEZ LADINO

Proyecto integral de grado para optar el título de
INGENIERO QUÍMICO

Director
José U. Medina
Ingeniero químico

Codirector
Juan Camilo Cely
Ingeniero químico

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C
2019

Nota de aceptación

Ing. Juan Camilo Cely Garzón
Jurado

Ing. Felipe Correa Mahecha
Jurado

Bogotá D.C., agosto de 2019

DIRECTIVOS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente Institucional y Rector del Claustro

Dr. Mario posada García-Peña

Vicerrector de Desarrollo y Recursos Humanos

Dr. Luis Jaime Posada García-Peña

Vicerrectora Académica y de Posgrados

Dra. Ana Josefa Herrera Vargas Decano

Facultad de Ingenierías

Ing. Julio Cesar Fuentes Arismendi

Director Programa Ingeniería Química

Ing. Leonardo de Jesús Herrera Gutiérrez

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

DEDICATORIA

Agradezco principalmente a Dios, por guiar mi camino y permitirme llegar hasta donde he llegado. A mis padres Jorge y Martha, a mi hermana Johana porque son ese apoyo incondicional, de motivación, y que creyeron y confiaron en mí en todo momento.

A mi familia en general y aquellas personas y amigos que de alguna forma me han ayudado durante el proceso de investigación y redacción de este proyecto.

A la Fundación Universidad de América por ser la sede de todo el conocimiento adquirido en estos años.

Jorge Rodríguez Ladino.

A mi abuelo Martin Alfonso Prieto Sabogal, que siempre tuvo el sueño de verme como profesional.

A mi madre Adriana Prieto, por convertirme en la mujer que soy y permitirme ser.

A mis hermanos Simón y Tomás porque cuando llegaba cansada el verlos dormir me llenaba de paz.

A mis mascotas porque trasnochaban conmigo y me daban tranquilidad.

Luisa Prieto.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a nuestras creencias personales, permitiendo que este proyecto finalizó mejor de lo que pensábamos.

Al grupo Pelikan por abrirnos las puertas para llevar a cabo este proyecto. Al ingeniero José Medina por confiar en nosotros para una investigación importante para la empresa y por compartirnos sus experiencias y visión sobre la vida.

A Henry Garzón, por guiarnos y compartir sus conocimientos técnicos y personales. Por cada regaño y su gran exigencia que nos hicieron crecer como personas y profesionales.

A Richard Ruiz, por su colaboración en las etapas iniciales del proyecto y en general al grupo de laboratorio.

Al señor Alejandro Pérez por abrirnos las puertas y permitir llevar a cabo experimentaciones.

A Juan Camilo Cely por darnos su valioso tiempo en la corrección y redacción de este proyecto.

A todos los que hicieron parte del camino.

MUCHAS GRACIAS

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	24
OBJETIVOS	26
1. GENERALIDADES	27
1.1 PRESENTACIÓN DE LA EMPRESA	27
1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	28
1.3 COMPONENTES DE UNA TINTA	30
1.3.1 Pigmento	32
1.3.2 Colorante	34
1.3.3 Surfactante	36
1.3.4 Agentes de secado.	38
1.3.5 Ceras	39
1.3.6 Plastificantes.	39
1.3.7 Biocidas	39
1.3.8 Resinas	40
1.3.8.1 Resinas de bajo peso molecular	40
1.3.8.2 Resinas de alto peso molecular	42
1.4 PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE UNA TINTA	42
1.4.1 Viscosidad	43
1.4.2 Tensión superficial	43
1.4.3 Estabilidad de dispersión coloidal.	43
1.4.4 Sangrado	44
1.4.5 Estabilidad al cizallamiento	44
1.5 TINTAS PERMANENTES	44
1.6 TINTAS BASE AGUA	45
1.7 TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE TINTAS	48
1.7.1 Cromatografía de papel	48
1.7.2 Cromatografía de placa fina (TLC)	48
1.7.3 Cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC)	49
1.7.4 Cromatografía de gases (GC) o espectrometría de masa (MC)	50
1.7.5 Espectro de absorción de infrarrojo (IR)	50
1.8 MARCO LEGAL	53
1.8.1 REACh (Registro, evaluación, autorización y restricción de las sustancias y preparados químicos)	53
1.8.2 Lista de estupefacientes de Colombia	53
2. SELECCIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS ADECUADAS PARA TINTAS PERMANENTES BASE AGUA	54
2.1 PRUEBAS DE CALIDAD PARA ESCOGER TINTAS BASE AGUA PERMANENTES DEL MERCADO	54
2.1.1Tiempo de secado	55

2.1.2Adherencia	55
2.1.3Encogimiento	55
2.1.4Escritura uniforme	56
2.1.5Otras pruebas	56
2.2RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE CALIDAD DE LOS MARCADORES ESTUDIADOS	56
2.3PREPARACIÓN Y FTIR DE LAS TINTAS SELECCIONADAS (EN, ER, RR y RN) PARA SU CARACTERIZACIÓN	59
2.3.1Centrifugación	60
2.3.2Pruebas de secado para las tintas EN, RR y RN	63
2.3.3FTIR de las muestras	66
2.3.4Resultados del FTIR	69
2.4CROMATOGRAFÍA EN PAPEL	74
2.5MATERIAS PRIMAS SELECCIONADAS	75
3. ENSAYOS DE MATERIAS PRIMAS ADQUIRIDAS	79
3.1 VERIFICACIÓN DE SOLUBILIDAD DE COLOFONIA ESTERIFICADA EN AGUA79	
3.2SELECCIÓN DE SURFACTANTES SEGÚN FORMACIÓN DE ESPUMA Y TENSIÓN SUPERFICIAL	80
3.3PRUEBAS DE SOLUBILIDAD DEL BIOCIDA EN AGUA	84
4. TINTAS BASE AGUA CON POTENCIAL PERMANENTE A ESCALA LABORATORIO	85
4.1 PRUEBAS PRELIMINARES	85
4.2 FORMULACIONES DE TINTAS PERMANENTES BASE AGUA	93
4.3PRUEBAS DE ESTABILIDAD	105
4.4PROPIEDADES Y CARACTERISTICAS DE LA FORMULACIÓN FINAL	111
5. COMPARACIÓN DE LOS COSTOS DE FABRICACIÓN PARA TINTAS PERMANENTES BASE AGUA CON RESPECTO AL PROCESO ACTUAL DE LA EMPRESA	118
5.1COSTOS DE LA PROPUESTA	118
5.2COMPARACIÓN CON EL PROCESO ACTUAL Y EL MERCADO	121
6. CONCLUSIONES	122
7. RECOMENDACIONES	124
BIBLIOGRAFÍA	125
ANEXOS	132

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Ubicación empresa Pelikan Colombia S.A.S.	27
Figura 2. Análisis de competencia del sector de productos escolares en el año 2017	28
Figura 3. Materiales usados en la composición de una tinta	32
Figura 4. Pigmentos monoazo y disazo	33
Figura 5. Pigmentos no azo (Ftalocianina)	33
Figura 6. Colorantes derivados naturalmente	35
Figura 7. Surfactantes con base en alcohol acetileno	37
Figura 8. Estructura del propanol	38
Figura 9. Estructura cera	39
Figura 10. Estructura dietil ftalato	39
Figura 11. Ejemplos de Biocidas	40
Figura 12. Estructura líneal de un alquídico puro	41
Figura 13. Estructura poliuretano	41
Figura 14. Melamina	41
Figura 15. Estructura poli (metil-metacrilato)	42
Figura 16. Prueba de escritura, fluidez y estabilidad realizada en Pelikan para las tintas	45
Figura 17. Montaje para una cromatografía de placa fina (TLC)	48
Figura 18. Cálculo del factor de retardo (Rf)	49
Figura 19. Funcionamiento de la cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC)	49
Figura 20. Funcionamiento de la cromatografía de gases con espectrometría de masa	50
Figura 21. Funcionamiento de la espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR)	51
Figura 22. Ruido en un espectro de FTIR. En los círculos se encuentran las regiones espectrales con mayor ruido y que se deben linealizar	52
Figura 23. Espectro de FTIR con baja relación señal a ruido. Línea al $2000/\text{cm}^{-1}$	52
Figura 24. Muestras de marcadores permanentes encontrados en el mercado	55

Figura 25. Pruebas de calidad marcadores permanentes en el mercado con sus respectivas abreviaturas en: a) Vidrio b) Aluminio y c) Plástico	56
Figura 26. Resultados de las muestras de tintas de izq., a dcha., ER, EN, RR y RN luego de centrifugación donde se identifica un precipitado en ER distinto	61
Figura 27. Procedimiento usado para centrifugación de tintas permanentes adquiridas en el mercado	62
Figura 28. Precipitado de la muestra RR (Izq.) de consistencia viscosa y sobrenadante de la muestra RN (dcha.) con apariencia lechosa	62
Figura 29. Procedimiento usado para secar tintas permanentes adquiridas en el mercado y sus respectivos precipitados	63
Figura 30. Muestras de tintas secas luego de tres horas en el horno a 60°C de izq., a dcha., EN, RR y RN	64
Figura 31. Muestras para FTIR. a) Precipitado seco de izq., a dcha., EN, ER, RR, y RN y b) Tinta seca de izq., a dcha., RN, RR y EN	65
Figura 32. Muestra de tinta seca con KBr después del proceso de solubilización para la preparación al FTIR	66
Figura 33. a) Pastillero sin muestra y b) Pastillero con muestra seca solubilizada en KBr para el FTIR	66
Figura 34. Background de un espectro evidenciando picos para H ₂ O Y CO ₂	67
Figura 35. Procedimiento para realizar el FTIR con las muestras secas de tinta y precipitado	67
Figura 36. Comparación espectros FTIR tinta seca y precipitado seco (EN)	68
Figura 37. Comparación de los espectros FTIR de las tintas RE (color rojo y negro)	69
Figura 38. Comparación de los espectros FTIR de las tintas RN, RR y EN	69
Figura 39. Identificación de los diferentes picos en el espectro tomando como base la muestra RR	70
Figura 40. Espectro FTIR-ATR obtenido de la muestra extraída de la imprimación Gesso Acrílico Vidal® donde se detallan las bandas de absorción más significativas	72
Figura 41. Copolímero estireno-acrílico	72
Figura 42. Espectro FTIR de una resina estireno acrílica encontrada en el mercado	73
Figura 43. Comparación entre tinta EN (arriba) y tinta ER (abajo). En el círculo (diagrama superior) se encuentran las bandas características de estireno, mientras que para ER, en el círculo no se evidencian estos picos	73

Figura 44. Solubilización del precipitado rojo (RR) y negro (RN) con propanol	74
Figura 45. Muestra de cromatografía en papel de los precipitados RR y RN	75
Figura 46. Prueba de solubilidad en agua potable y alcohol de la colofonia esterificada para su uso en formulaciones base agua	80
Figura 47. Procedimiento para determinar tiempo de desaparición de espuma de los surfactantes adquiridos	81
Figura 48. Formación de espuma luego de la agitación de cada surfactante	82
Figura 49. Equipo para medir tensión superficial, marca Krüss (Easy Dyne)	83
Figura 50. Solubilización de fenoxietanol en agua con solubilizantes a) Eumulgin HPS b) Eumulgin L y c) Eumulgin CO 40	84
Figura 51. Prueba Cap-Off muestra ER	86
Figura 52. Comparación entre el resultado más sobresaliente (a) y deficiente (b) en las primeras pruebas preliminares	87
Figura 53. Comparación de resultados entre a) muestra 1 (sobresaliente) y b) muestra 3 (deficiente), con menor porcentaje de humectante	88
Figura 54. Comparación de resultados entre a) tinta sobresaliente (muestra 5 con propanol) y b) Tinta deficiente (muestra 2 sin propanol)	89
Figura 55. Pruebas preliminares: Muestras con aumento de propanol y disminución de DPM	90
Figura 56. Pruebas preliminares: Muestras de tintas con porcentajes de alcohol y DPM constantes, sin usar tinta base	92
Figura 57. Sedimentación espontanea en una formulación base debido a una reacción entre la resina y otro componente	95
Figura 58. Mezcla de la resina con cada alcohol luego de su agitación evidenciando incompatibilidad con DPM	96
Figura 59. Partículas de gran tamaño en la tinta 1-3 luego de agitación. En el círculo se hace énfasis en la presencia de residuos no disueltos	98
Figura 60. a) Tinta 1-2 después de un día en prueba de estabilidad con presencia de sedimento y b) Tinta 1-2 luego de agitación desapareciendo el sedimento. Según la norma NTC 2223	99
Figura 61. a) Tinta 2-1 y b) Tinta 2-2 luego de prueba de estabilidad por 48 h. Según la norma NTC 2223	100
Figura 62. Ensayo 3-1 luego de prueba de estabilidad durante 96 h. Según la norma NTC 2223	103
Figura 63. Tinta 4-3 luego de prueba de estabilidad de 72 h. Según la norma NTC 2223	105

Figura 64. Trazos realizados sobre a) vidrio, b) aluminio y c) plástico. (Día cero) para las formulaciones 4-1 (26/1), 4-2 (26/2), 4-3 (26/3)	105
Figura 65. Trazos realizados sobre a) vidrio, b) aluminio y c) plástico. (Día 22) para las formulaciones 4-1 (26/1), 4-2 (26/2), 4-3 (26/3) para temperatura caliente y frio	106
Figura 66. Determinación del envejecimiento acelerado para las formulaciones 4-1 (26/1), 4-2 (26/2) y 4-3 (26/3) (izq.) y para la referencia E4 (dcha.)	107
Figura 67. Comportamiento del pH vs Tiempo (días) de las formulaciones 4-1, 4-2 y 4-3	108
Figura 68. Comportamiento tensión superficial vs Tiempo (días) de las formulaciones 4-1, 4-2 y 4-3	108
Figura 69. Comportamiento % Sólidos vs Tiempo (días) de las formulaciones 4-1, 4-2 y 4-3	109
Figura 70. Comportamiento densidad vs Tiempo (días) de las formulaciones 4-1, 4-2 y 4-3	110
Figura 71. Marcadores ensamblados con la formulación final (4-3) en color verde, rojo, negro y azul	112
Figura 72. Pruebas de calidad de los cuatro colores (rojo, verde, negro y azul) en a) Vidrio, b) Plástico, c) Aluminio y d) Cerámica.	112
Figura 73. Pruebas de resistencia al agua y al alcohol de las tintas verde, azul, rojo y verde. a) Sobre alcohol, b) sobre agua	115
Figura 74. Pruebas de resistencia, a) agua y b) alcohol, luego de secado	116
Figura 75. Determinación de la resistencia a la acción de la luz (hora cero)	116
Figura 76. Determinación de la resistencia a la acción de la luz (150 h)	117
Figura 77. Partes de un marcador	119

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Formulación general de una tinta base agua	47
Tabla 2. Pruebas de calidad de los marcadores permanentes adquiridos en vidrio	57
Tabla 3. Pruebas de calidad de los marcadores permanentes adquiridos en aluminio	58
Tabla 4. Marcadores escogidos para caracterizar luego de las pruebas de calidad	59
Tabla 5. Peso de las tintas y precipitados antes y después del secado	64
Tabla 6. Asignación de bandas a los diferentes picos	71
Tabla 7. Ensayos de solubilidad de colofonia esterificada en agua potable con ayuda de un alcohol amino	79
Tabla 8. Tiempo de desaparición de espuma, tipo de espuma y tensión superficial de surfactantes	83
Tabla 9. Primeras pruebas preliminares para observar el comportamiento del solvente y humectante	87
Tabla 10. Pruebas preliminares con menor porcentaje de humectante y alcohol constante en 15%	88
Tabla 11. Pruebas preliminares descartando glicerina y adicionando propanol	89
Tabla 12. Pruebas preliminares con aumento de porcentaje de n-propanol, disminución de DPM y porcentaje de 10% de resina vinil-acrítica	90
Tabla 13. Pruebas preliminares: Elaboración de tintas con porcentajes de alcohol y DPM constantes usando resina acrílica	91
Tabla 14. Observaciones y conclusiones de los ensayos preliminares para dejar las proporciones de alcohol y humectante constantes	93
Tabla 15. Rangos establecidos para cada materia prima en la formulación de la tinta permanente base agua	94
Tabla 16. Primera formulación de tintas permanentes base agua	97
Tabla 17. Segunda formulación con 20% de n-propanol constante, mayor cantidad de resina y surfactante	99
Tabla 18. Tercera formulación de tintas permanentes base agua	102
Tabla 19. Resumen de propiedades y pruebas de estabilidad de las formulaciones 1,2 y 3. Donde Ts es tensión superficial	103
Tabla 20. Cuarta formulación de tintas permanentes base agua	104

Tabla 21. Pruebas de tiempo de secado, adherencia y características generales.	110
Tabla 22. Formulación final de tinta permanente base agua	111
Tabla 23. Pruebas de calidad marcadores con formulación final en vidrio	113
Tabla 24. Pruebas de calidad marcadores con formulación final en plástico	113
Tabla 25. Pruebas de calidad marcadores con formulación final en aluminio	114
Tabla 26. Pruebas de calidad marcadores con formulación final en cerámica	114
Tabla 27. Costos de las materias primas usadas en la formulación de tintas permanentes base agua para los diferentes colores	118
Tabla 28. Salario de un trabajador promedio.	120
Tabla 29. Costos de producción de los cuatro marcadores permanentes base agua	120
Tabla 30. Precios de los marcadores permanentes base agua adquiridos en el mercado	121

LISTA DE CUADROS

	pág.
Cuadro 1. Clasificación de pigmentos inorgánicos	34
Cuadro 2. Colorantes de fuentes naturales	35
Cuadro 3. Rangos de HLB con sus respectivos usos	36
Cuadro 4. Surfactantes anfóteros y no iónicos	38
Cuadro 5. Marcadores y tinta encontrados en el mercado con sus respectivas abreviaturas	54
Cuadro 6. Equipos utilizados en preparación de muestras y técnica FTIR con sus respectivas especificaciones técnicas	60
Cuadro 7. Referencias de tintas que serán caracterizadas con sus respectivas abreviaturas	60
Cuadro 8. Materias primas utilizadas para formulación tintas base agua permanente con alguna restricción legal	76
Cuadro 9. Materias primas seleccionadas para la formulación de tintas permanentes base agua	77
Cuadro 10. Materias primas constantes y variables en las formulaciones	85
Cuadro 11. Equipos usados en la preparación y análisis son expuestos	94

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Lista controlados estupefacientes 2017	133
Anexo B. Información reactivo KBr	134
Anexo C. Materias primas investigadas en patentes	138
Anexo D. Información reactivo DPM	140
Anexo E. Información reactiva propanol	143
Anexo F. Prueba de secado y Cap-Off de las primeras pruebas preliminares	146
Anexo G. Prueba de secado y Cap-Off preliminares con menor porcentaje de humectante y alcohol constante en 15%	147
Anexo H. Pruebas de secado y Cap-Off preliminares descartando glicerina y adicionando propanol	150
Anexo I. Prueba de secado y Cap-Off preliminares con aumento de porcentaje de n-propanol, disminución de DPM y porcentaje de 10% de resina vinil-acrítica	153
Anexo J. Cap-Off tintas con porcentajes de alcohol y DPM constantes, sin usar tinta base	155
Anexo K. Pruebas de estabilidad de las formulaciones 4-1 (26/1), 4-2 (26/2) y 4-3 (26/3) a los 9, 15 y 19 días de estar en horno a 43,5 °C y en refrigerador a 3 °C. Cada una en vidrio (a), plástico (b) y aluminio (c)	156
Anexo L. Prueba de adherencia realizada por la empresa a las formulaciones 4-2 y 4-3 en color rojo y verde cada una	162

LISTA DE ABREVIATURAS

PCSAS: Pelikan Colombia S.A.S.

COV: Compuestos orgánicos volátiles

REACH: Registro, evaluación, autorización y restricción de las sustancias y preparados químicos

PREAD: Programa de excelencia ambiental distrital

HLB: Equilibrio hidrófilo-lipófilo

TLC: Cromatografía de placa fina

Rf: Factor de retardo

HPLC: Cromatografía líquida de alto rendimiento

GC: Cromatografía de gases

MC: Espectrometría de masa

HS: Muestreo de espacio de cabeza

FTIR: Infrarrojo de transformada de Fourier

IR: Infrarrojo

WI: Marcador 1

E4: Marcador 2

PO: Marcador 3

AI: Marcador 4

E1: Marcador 5

RE: Tinta

EN: E4 negra

ER: E4 roja

RN: RE negra

RR: RE roja

ATR: Accesorios de reflectancia total atenuada

DPM: Dipropilenglicol monometil éter

ECHA: Agencia Europea de Sustancias y Mezclas Químicas

Ts: Tensión superficial

LISTA DE UNIDADES

Tensión superficial: mN/m

Viscosidad: cps

Densidad: g/cm³

Transmitancia: %T

Longitud de onda: cm⁻¹

Temperatura: °C

Segundos: s

Minutos: min

Horas: h

GLOSARIO

ADHERENCIA: es la atracción o unión física de dos sustancias, sobre todo de sustancias diferentes. En las tintas, es esa unión que se produce entre ésta y la superficie donde es aplicada.

BRILLANTE: en la película formada, el color reluce en la superficie aplicada presentando una baja opacidad.

COALESCENCIA: proceso en que dos fases de composición entran en contacto para formar una fase mayor. En tintas, son generalmente aglutinantes que ayudan a la formación de película.

COLOFONIA: resina procedente de diversas especies de pináceas. Siendo utilizada en una gran variedad de productos por su propiedad de dar adhesividad a las cosas.

EMULSIÓN: es una dispersión de dos sustancias inmiscibles, creando una solución casi homogénea, generalmente de un líquido inmiscible en agua en fase acuosa.

ENCOGIMIENTO: contracción o reducción que se da en una película no homogénea.

ESCRITURA UNIFORME: corresponde a las características generales de una tinta, como uniformidad, intensidad y tono del color, además del encogimiento. La película sobre las superficies debe ser homogénea durante todo el trazo.

ESTABILIDAD: propiedad de la tinta de mantener todas sus propiedades independientemente del tiempo o las condiciones a la que se somete.

FACTOR DE RETARDO: distancia recorrida por el compuesto separado en cromatografía de placa fina, desde el origen hasta su aparición

OPACO: en la película formada, además de impedir el paso de la luz, el color es oscuro o poco brillante.

PELÍCULA: capa delgada que recubre ciertas superficies.

RESINA: sustancia orgánica, de origen vegetal u obtenida artificialmente mediante reacciones de polimerización. Su consistencia es pastosa, pegajosa, transparente o translúcida, solidificándose en contacto con el aire.

RESINA ACRÍLICA: son polímeros a base de polimetacrilato de metilo, generado a través de una reacción química al aplicar un iniciador de polimerización y calor al monómero.

SÓLIDO: en la película formada por la tinta, es aquella propiedad donde el color es tan compacto que no hay traspaso de luz sobre este, donde el observador no pueda ver con claridad a través del trazo.

SUSTRATO: superficie sobre la cual se aplica la tinta, por ejemplo, vidrio, cartón, cerámica, entre otros.

TINTA PERMANENTE: mezcla homogénea que se basa principalmente en solventes con una alta volatilidad, que se adapta a varias superficies.

TRANSMITANCIA: cantidad de luz que atraviesa o incide sobre un cuerpo, en una determinada longitud de onda, una parte de esa luz es absorbida por el mismo, y otra fracción de ese haz de luz atravesará el cuerpo.

TRANSLÚCIDO: en la película formada, el color deja pasar la luz, pero no permite ver con nitidez a través de su masa.

RESUMEN

En este proyecto, se busca el reemplazo parcial o total de solventes utilizados en la fabricación de tinta permanente, en la empresa Pelikan Colombia S.A.S. (PCSAS). Estos solventes son nocivos para la salud humana y el medio ambiente, además de estar en la categoría de compuestos orgánicos volátiles (COV). La implementación de agua en las formulaciones de estas tintas, junto a materias primas que no estén restringidas en normativa nacional y europea, permite abarcar mercados internacionales, lo cual aumenta la competitividad de la empresa, siendo reconocida por productos amigables con el medio ambiente y de calidad.

Por este motivo, se escogen tintas permanentes base agua del mercado, y se analizan para ayudar a seleccionar las materias primas. Entre estas, la resina de tipo acrílica encontrada por infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR), y pigmentos en dispersión. Teniendo en cuenta, que todas las sustancias usadas deben ser miscibles en agua y tener pH básico preferiblemente. Se realiza la formulación de tintas permanentes base agua sustituyendo parcialmente el uso de solventes en los colores rojo, verde, negro y azul. Resultan en adherencia a superficies con valores reportados de media a alta, con una escritura uniforme y de buena apariencia en vidrio, plástico, aluminio y cerámica. Las propiedades fisicoquímicas como tensión superficial, pH, viscosidad y %sólidos están dentro de los rangos establecidos. Los costos de producción son atractivos para la empresa en la creación de una nueva línea de productos con aporte ambiental. Se presenta la posibilidad de mejorar tonalidad, apariencia y adherencia en diversas superficies.

Palabras claves: Tinta permanente, agua, ambiente.

INTRODUCCIÓN

En la industria, el mundo de las tintas es bastante amplio, las técnicas utilizadas y sus usos son considerables, los tipos más representativos de tintas son: flexográficas, huecograbado, con solventes, acuosas, curado UV, de látex, sólidas, entre otras¹. Las más utilizadas, son base solvente, ya que ofrecen ciertas características como una buena resistencia a la luz, aptas para ser instaladas a la intemperie, secado rápido y que se adaptan permanentemente a varias superficies aplicadas². Sin embargo, actualmente, se exige una mayor responsabilidad a nivel ambiental, considerando los solventes orgánicos volátiles como uno de los principales problemas en la fabricación de las tintas permanentes.

En la empresa PCSAS, los procesos son optimizados e inspeccionados regularmente en relación con los aspectos ambientales satisfaciendo así las tendencias y necesidades del mercado actual, contando así con la certificación ISO 14001 en todo el mundo³. Con la implementación de tintas permanentes base agua se continúa con el compromiso ambiental, brindan una ventaja de conformidad con casi todas las regulaciones y son más competitivas a nivel global. Esto, debido a que los solventes utilizados en base alcohol como n-propanol, metanol e isopropanol, son nocivos causando somnolencia y dolor de garganta. Por lo cual, con una sustitución parcial o total, habrá una reducción de compuestos orgánicos volátiles emitidos para la atmósfera, descargas nocivas en el sistema de aguas, menos riesgos de enfermedades respiratorias, entre otras ventajas.

La tinta realizada debe cumplir ciertas características o propiedades tales como: buena adherencia, tiempo de secado rápido, escritura uniforme sin encogimiento entre otras, garantizando así un producto final con buena calidad. Para lograr estas características se debe realizar un estudio de las tintas permanentes existentes base agua que hay en el mercado, las cuales se someten a pruebas de calidad, Infrarrojo por transformada de Fourier, medición de propiedades como pH y porcentaje de sólidos. Todo esto, para seleccionar las materias primas adecuadas en la formulación.

Además, se deben realizar pruebas de las materias primas adquiridas, para evitar problemas en el desarrollo de la tinta. Unas pruebas preliminares permiten mantener constantes ciertos componentes disminuyendo la cantidad de ensayos, para finalmente, llevar las tintas permanentes base agua, realizadas a pruebas de estabilidad (expuestas a calor y frío). Los cambios de sus propiedades más representativas (pH, porcentaje de sólidos, viscosidad, tensión superficial, densidad) se analizan. La calidad también es analizada, realizando trazos en varias

¹Click printing. Tipos de tintas para impresión digital en gran formato. Fecha de consulta: 26 mayo de 2019.

² RODRIGO, Isabel y Collado Rocio. Preparación para la impresión en serigrafía. 2014.

³ Pelikan group. Colombia. Fecha de consulta: 26 mayo de 2019.

superficies siendo las más comunes superficies porosas (papel) y superficies lisas (vidrio, aluminio y plástico).

En este documento, se explicará generalidades de las tintas, sus propiedades, la metodología de selección de materias primas, las técnicas utilizadas para la caracterización, los ensayos de las materias primas, las pruebas preliminares, las formulaciones finales, las pruebas de estabilidad y calidad. Describiendo si las tintas formuladas cumplen con los requerimientos de la empresa, así como los costos de esta formulación en comparación con la tinta actual base solvente.

Finalmente, las tintas obtenidas cumplen con ciertas características como: tiempo de secado en un rango de 28-60 s, una adherencia de media a alta, no presenta encogimiento, su escritura es uniforme, presenta solidez o transparencia según la superficie donde se escriba. Obteniendo así, una tinta que brinda sobresalientes resultados. Es importante mencionar, que se pueden mejorar ciertos aspectos finales como color, mayor adherencia, pero como objetivo de este proyecto, se llega a una tinta con potencial permanente en superficies como papel, vidrio, aluminio, plástico y cerámica, cuyas superficies fueron evaluadas con la tinta obtenida.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la fabricación de tintas permanentes base agua en la empresa Pelikan Colombia S.A.S.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Seleccionar las materias primas adecuadas para tintas permanentes base agua.
- Establecer la formulación de tinta base agua con potencial permanente a escala laboratorio.
- Comparar los costos de fabricación para tintas permanentes base agua con respecto al proceso actual de la empresa

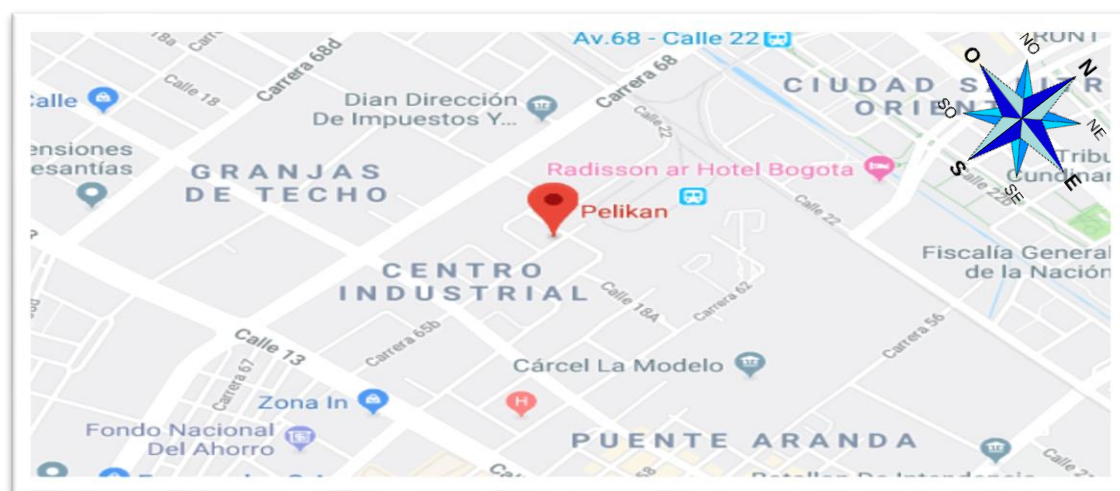
1. GENERALIDADES

El proyecto tiene como objetivo el análisis y estudio de la problemática de los marcadores permanentes base solvente, considerando los COV como una de las principales causas para la utilización de agua como base para las tintas de marcadores. Adicionalmente, con el desarrollo de la sociedad, el cuidado del planeta ha sido uno de los hechos más estudiados y difíciles de solucionar, es indispensable y desempeña un papel muy importante buscar mitigar la contaminación en el proceso de industrialización y modernización de un país⁴. Se aborda temas como que es una tinta, sus componentes y respectivas propiedades, enfocándose en tintas permanentes con sus características más sobresalientes, para finalizar con tintas base agua.

1.1 PRESENTACIÓN DE LA EMPRESA

Se desarrolló el proyecto en la empresa PCSAS ubicada en la Carrera 65b #18a-17, Bogotá D.C., Zona industrial Las Granjas (Localidad Puente Aranda) como se evidencia en la Figura 1.

Figura 1. Ubicación empresa Pelikan Colombia S.A.S.



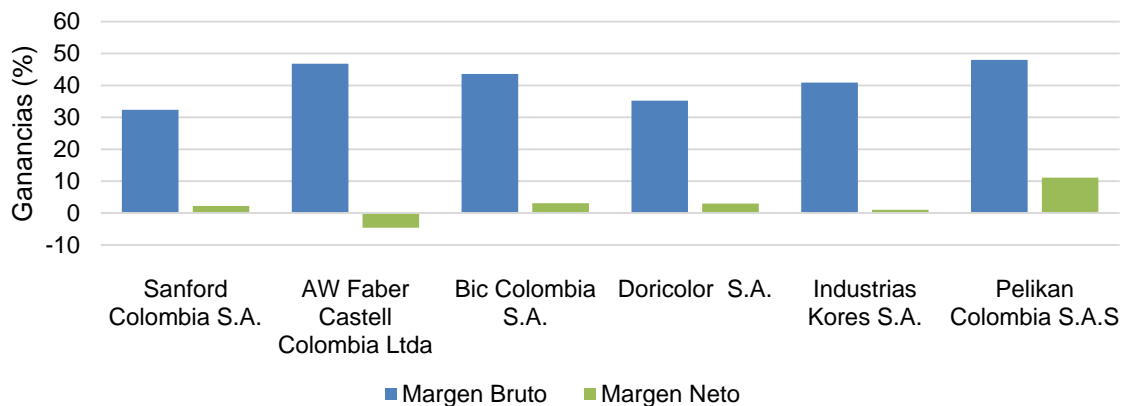
Fuente: elaboración propia, con base en. <https://www.google.com/maps/place/Pelikan/@4.640279,-74.111854,15z/data=!4m5!3m4!1s0x0:0x765cd6e01173c06b!8m2!3d4.640279!4d-74.111854>

⁴ DIAZ, Oscar; CONDE, Francisco y VEGA, Daura. Comparison of the main dating methods for six ball-point pen inks. España. No 138. 2018. P. 550-561.

PCSAS fabrica productos con altos estándares de calidad para el mercado colombiano⁵, es una empresa multinacional dedicada al diseño, fabricación y comercialización de productos escolares y de oficina de consumo en general como plumones, estilógrafos, bolígrafos, lápices, portaminas, colores, crayones, marcadores, pinturas, tintas, entre otros.

Actualmente, según información reportada por la empresa, en el aspecto económico cuenta con un margen neto de 11,1% siendo una de las empresas con mayores ganancias del sector como se evidencia en la Figura 2.

Figura 2. Análisis de competencia del sector de productos escolares en el año 2017



Fuente: PELIKAN COLOMBIA S.A.S.

Con el objetivo de llevar sus productos a nivel mundial, la empresa está proyectando la elaboración de estos como una línea verde, es decir, más amigables con el medio ambiente, cumpliendo normatividades nacionales e internacionales como la REACH⁶ (Registro, evaluación, autorización y restricción de las sustancias y preparados químicos) que rige a nivel europeo, permitiendo aumentar su competitividad no solo en el país sino, en todo el mundo.

1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Este proyecto se enfoca en el estudio de marcadores permanentes, que se caracterizan por brindar intensidad, excelente adherencia y durabilidad en casi todas las superficies, como vidrio, madera, cerámica, etc. En la actualidad la tinta se desarrolla base alcohol, los cuales pueden ser una variedad de compuestos orgánicos, como el n-propanol, metanol e isopropanol. Este último es un disolvente industrial importante que se utiliza en tintas de secado rápido⁷, se caracteriza por

⁵ Pelikan cree en Colombia. [Anónimo]. 2009.

⁶ European Chemicals Agency. Comprensión de REACH.

⁷ Propiedades de los alcoholes. [Anónimo]. No 104. P. 1-41.

tener una alta inflamabilidad, además de que sus vapores en grandes concentraciones en contacto con el aire pueden ser explosivos y nocivos, para las personas que los inhalen. Esto puede generar afectaciones a la salud humana como dolor de garganta y somnolencia⁸, además de causar el deterioro de la actividad ciliar encargada de la mucosa de la nariz y la tráquea demostrado en un estudio en cerdos de guinea que fueron expuestos a 400 ppm de isopropanol y durante 24 horas consecutivas a concentraciones altas de 5500 ppm causando su muerte⁹.

Teniendo en cuenta lo anterior, se tiene la certeza de los riesgos a los que están expuestos los trabajadores, el medio ambiente, y los clientes, ya que cuando el solvente se evapora para que el vehículo pesado (encargado de transportar el pigmento desde el tintero hasta el sustrato), se adhiera a la superficie junto con el pigmento, se pierde hasta el 90% de su concentración inicial, dejando a la persona que esté usando el marcador expuesto al aire contaminado mencionado anteriormente¹⁰ e incluso pueden ocurrir casos de ingestión, donde la dosis oral letal es de 240 ml (2,696 mg/kg) aunque la ingestión de solo 20ml (224 mg/kg) ha causado envenenamiento¹¹, considerando esto, este proyecto se enfocará en evaluar la fabricación de tintas permanentes base agua en PCSAS, con el fin de generar una escritura constante y fluida presentando características de fijación alta sobre la base aplicada, buscando así una sustitución parcial o total de COV tales como n-propanol, metanol e isopropanol, utilizados actualmente.

Por otra parte, es fundamental resaltar, que algunas compañías internacionales fabrican tintas permanentes base agua para herramientas de marcado y escritura, por ejemplo, Edding (Alemania)¹², tiene una línea de rotuladores con resistencia a la acción de la luz, solubilidad en agua antes del secado y que no traspasa el papel, Pilot Pen Corporation (Japón)¹³ fabrica bolígrafos especiales para escribir en tela, ropa y calzado; por el contrario, en Estados Unidos US Art Supply¹⁴, produce marcadores tipo Paint Marker, utilizados en proyectos artísticos, así como para agregar marcas de identificación en piezas u otras aplicaciones industriales que resisten al tiempo, además, a nivel nacional, Cofodex¹⁵ ofrece marcadores Posterman permanentes al secarse, con alta opacidad, resistencia a la luz e inodoro*. En la empresa Pelikan ya usan tintas base agua para resaltadores y plumones, pero no son tintas que se adhieren sobre casi todas las superficies, es por ello, que se decide investigar esta alternativa para aplicaciones en las cuales no sea necesario eliminar la tinta de forma inmediata o en un período corto de tiempo.

⁸ Groupe Veritas. MSDS isopropanol. Fecha de consulta: 26 mayo 2019. P. 1-5.

⁹ OHASHI, Y. *et al.* An experimental study on the respiratory toxicity of isopropyl alcohol. 1988. P. 25-38.

¹⁰ DIAZ, Oscar; CONDE, Francisco y VEGA, Daura. Op. cit. P. 550-561.

¹¹ GTM. Ficha de datos de seguridad. Alcohol isopropílico. 2016.

¹² Edding. Fecha de consulta: 26 mayo 2019.

¹³ Pilot. Fecha de consulta: 26 mayo 2019.

¹⁴ US Art supply. Fecha de consulta: 26 mayo 2019.

¹⁵ Cofodex. Fecha de consulta: 26 mayo 2019.

Esta iniciativa es importante para la empresa PCSAS, porque así se garantiza un menor impacto ambiental de los productos fabricados, reduciendo costos para provisiones y regulaciones requeridas para solventes inflamables, además de las inversiones para el tratamiento de aguas necesario para sostener la ISO14001:2008 y el reconocimiento PREAD (Programa de excelencia ambiental distrital) que tienen certificados, incluso por las tendencias ambientales vigentes, las ventas podrían ser mayores a las que se obtendrían con un marcador permanente como el actual. Siguiendo la filosofía de PCSAS de un desarrollo sostenible, donde la responsabilidad social, así como la protección y preservación del medio ambiente son factores importantes, se decide indagar la oportunidad de desarrollar tinta permanente base agua, previniendo contaminación del aire, y haciendo un entorno de trabajo más seguro¹⁶.

Específicamente en la industria de tintas existe un interés creciente por las sustancias añadidas en las formulaciones debido a la tendencia del mercado, donde junto a la distribución e impresión comercial, deben ser uno de los impulsores reales de las compañías, ya que se exige una alta demanda en el desarrollo de aditivos multipropósito, en productos biodegradables y renovables.¹⁷ Es por esto, que se deben implementar otros aditivos que permitan que esta tinta cumpla con las especificaciones de buena calidad y con la normatividad REACH¹⁸, la cual tiene como objetivo principal mejorar la protección para la salud humana y el medio ambiente frente al riesgo que puede conllevar la fabricación, comercialización y uso de las sustancias y mezclas químicas.

1.3 COMPONENTES DE UNA TINTA

En primera instancia, una tinta se define como una mezcla homogénea, basada generalmente en dispersiones de pigmentos que tiene la resina como aglutinante¹⁹, solventes que ayudan al secado, surfactantes que permiten reducir la tensión superficial, biocidas que evitan el crecimiento de microorganismos, entre otros aditivos²⁰. Existe gran variedad de formulaciones dependiendo de la aplicación, utilizadas preferiblemente en áreas como:

- Tintas en marcadores
- Tintas de bolígrafo
- Cosmética

¹⁶ GONG, Ying; HUANG, Bei-Qing y WEI, Xian-Fu. Comprehensive research into the influence of resin on properties of environmentally friendly water-based ink. China, 2014. P. 15-22.

¹⁷ Data bridge market research. Water-based ink industry trends. Global ink additives market 2018 size, share, growth, trends, type, future analysis and forecast by 2025. 2016.

¹⁸ European Chemicals Agency. Comprensión de REACH.

¹⁹ TRACTON, Arthur. Technology handbook. 2006. P. 801-807.

²⁰ BRALLA, James. Handbook of Manufacturing Processes - How Products, Components and materials are made. Industrial Press. Retrieved. 2007. P. 27-69.

- Textiles
- Revestimientos
- Plásticos
- Papel
- Entre otras

En la Figura 3, se mencionan los materiales que componen una tinta; en primera medida, aquellos que proporcionan color se clasifican en dos, pigmentos y colorantes. Los pigmentos son generalmente partículas finas que brindan propiedades como opacidad o transparencia y buena resistencia a la luz. Los colorantes difunden muy poco la luz ya que son sensibles a esta, proporcionando unas impresiones de colores saturados y vivos, permitiendo preservar el aspecto brillante.

En segunda instancia, el vehículo, también llamado aglutinante, generalmente son resinas que permanecerán en el sustrato o la superficie junto con el colorante o pigmento. Estos componentes son materiales poliméricos sólidos o de consistencia pastosa, insolubles en el agua, solubles en el alcohol y en los aceites esenciales, capaces de arder en contacto con el aire, obtenidas naturalmente como producto que fluye de varias plantas, o sintéticamente con propiedades similares²¹. Estas resinas, están constituidas principalmente por terpenos que son compuestos orgánicos formados por polímeros de isopreno de manera lineal o cíclica, y dependiendo de las unidades de isopreno se clasifican como mono-terpenos (10 C), sesquiterpenos (15 C), diterpenos (20 C) y triterpenos (30 C).

Las resinas diterpenicas y triterpenicas no se encuentran juntas en la naturaleza, por lo que se consideran los dos grandes grupos de clasificación, teniendo un tercero para las resinas con composición química más diversa. Por otra parte, es importante aclarar que una resina (con aceites esenciales) es distinta de una oleoresina (con aceites esenciales, alcoholes, ésteres, y ácidos aromáticos), siendo de consistencia sólido y viscosa-líquido respectivamente²².

Por último, la utilidad de un solvente radica en su capacidad para disolver o diluir grasas, aceites y otras sustancias, son usados para cambiar la viscosidad de la tinta y son removidos cuando esta se seca. Sin embargo, la composición de una tinta es más compleja, aunque los aditivos constituyen el porcentaje más pequeño de la formulación, tienen numerosas funciones con el objetivo de que la tinta mejore su desempeño, por esto se añaden componentes como, lubricantes, surfactantes,

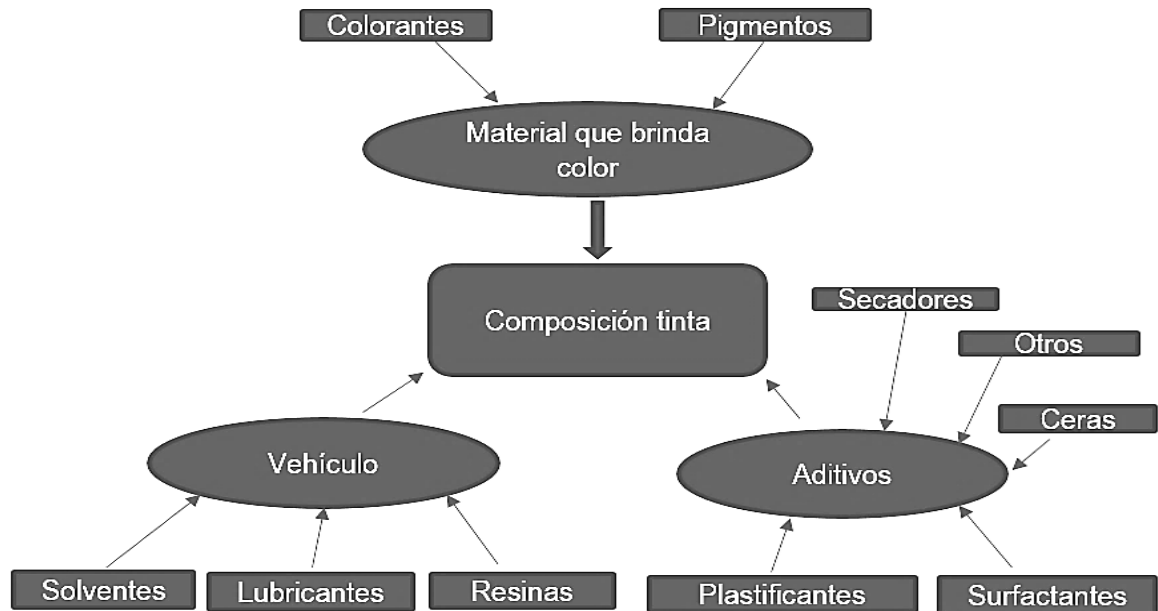
²¹ PÉREZ, Julián y GARDEY, Ana. Definición de resina. 2014.

²² ZALBIDEA, Antonia. Las resinas naturales y su léxico. Fecha de consulta: 26 mayo 2019. P. 1-8.

antioxidantes (en pequeñas cantidades evitan que la tinta se seque a granel, pero permiten que se seque en el sustrato²³), entre otros materiales²⁴.

Debido a estos aditivos usados que brindan características específicas, ninguna tinta es igual a otra. Tienen propósitos como la intensidad del color, el papel de vehículo, viscosidad, tiempo de secado, apariencia de la tinta al secar, fijación, entre otras propiedades que se verán más adelante.

Figura 3. Materiales usados en la composición de una tinta



Fuente: elaboración propia, con base en. COMAN, Virginia y COPACIU, Florina. Analysis of dye and inks. 2015.

A continuación, se explican con más detalle los componentes de una tinta:

1.3.1 Pigmento. son polvos orgánicos e inorgánicos que se pueden clasificar por su constitución química o por propiedades con base a su color (teniendo principal relevancia en este contexto, la primera mencionada). Generalmente no se disuelven en el medio en el que se incorporan por lo cual deben dispersarse y molerse continuamente en el aglutinante. Son utilizados como sustancias cromáticas, por ejemplo, en pinturas, tintas o en especial como agentes anticorrosivos²⁵. La clasificación de los pigmentos orgánicos según su constitución química se puede hacer una distinción aproximada entre los pigmentos azo y no azo.

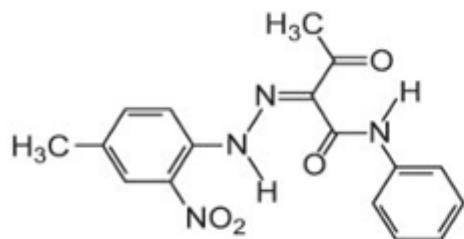
²³ BIERMANN, Christopher. Handbook of Pulping and Papermaking. Printing and the Graphic Arts. 2 Ed. 1996. P. 770.

²⁴ COMAN, Virginia y COPACIU, Florina. Analysis of dye and inks. En: Instrumental Thin-Layer Chromatography. Romania, 2015. P. 555-583.

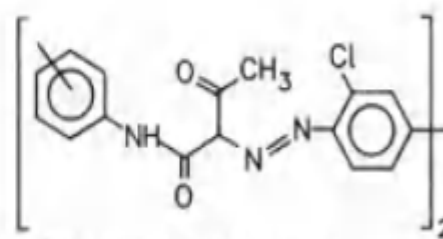
²⁵ PIGMENTOS VERSUS COLORANTES [Anónimo]. Fecha de consulta: 2 febrero 2019.

Entre los pigmentos azo, se subdividen en: Monoazo y disazo (Figura 4), teniendo el grupo azo ($-N=N-$) en común. La síntesis de pigmentos azoicos es económicamente atractiva, ya que la secuencia estándar de formación de sal de diazonio y la posterior reacción con una amplia selección de componentes de acoplamiento, permiten el acceso a una amplia gama de productos²⁶.

Figura 4. Pigmentos monoazo y disazo



Pigmento amarillo monoazo

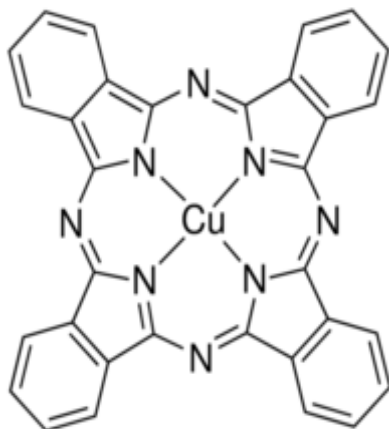


Pigmento amarillo disazo

Fuente: HERBST, W. y HUNGER K. Industrial Organic Pigments. 2004. p. 19

En cuanto a los pigmentos no azo (Figura 5), son sistemas de anillos aromáticos o heterocíclicos condensados. Las diferentes clases de pigmentos que entran en esta categoría no reflejan su importancia comercial; únicamente unos pocos se producen en gran volumen. Sus características principales son: buena resistencia a la luz, al clima, los solventes; pero son más costosos que los pigmentos azoicos.

Figura 5. Pigmentos no azo (Ftalocianina)



Fuente: Chemical Book. Pigmento verde 7. Disponible de: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB9399459.htm

²⁶ HERBST, W. y HUNGER K. Industrial Organic Pigments. 2004. P. 5-24.

Por último, para la clasificación y definición de los pigmentos inorgánicos está dada según el Cuadro 1.

Cuadro 1. Clasificación de pigmentos inorgánicos

Término	Definición
Pigmento blanco	El efecto óptico es causado por una dispersión de luz no selectiva (ejemplos: pigmentos de dióxido de titanio y sulfuro de zinc)
Pigmento coloreados	El efecto óptico es causado por absorción de luz selectiva y también en gran medida por dispersión de luz selectiva (ejemplos: pigmentos de óxido de hierro amarillo y rojo, amarillo cromado, azul cobalto)
Pigmento negro	El efecto óptico es causado por absorción de luz no selectiva (ejemplo: pigmento negro de humo, negro de óxido de hierro)
Pigmentos luminiscentes	El efecto óptico es causado por la capacidad de absorber la radiación y emitirla como luz de una longitud de onda más larga
Pigmentos fluorescentes	La luz de longitud de onda más larga se emite después de la excitación (ejemplo: sulfuro de zinc dopado con plata)
Pigmentos fosforescentes	La luz de mayor longitud de onda se emite varias horas después de la excitación (ejemplo: sulfuro de zinc dopado con cobre)

Fuente: elaboración propia, con base en. Buxbaum y Pfaff. Industrial Inorganic Pigments. 2005.

1.3.2 Colorante. sustancias que cuando son aplicadas al substrato imparten color a este. Los colorantes son retenidos en el substrato por adsorción, retención mecánica o por un enlace iónico o covalente. Son conocidos como anilinas, ya que son capaces de comunicar su propio color a otros materiales. En la actualidad se conocen varios tipos de colorantes que se obtienen a partir de derivados como: alquitrán de hulla (charcas pantanosas formada a partir de esquistos y helechos por lo que contienen compuestos orgánicos, cuya destilación produce alquitrán), hidrocarburos bencénicos, fenoles, entre otros. En el Cuadro 2, se resumen algunos colorantes de fuentes naturales, utilizados con fines decorativos, artísticos y estéticos.

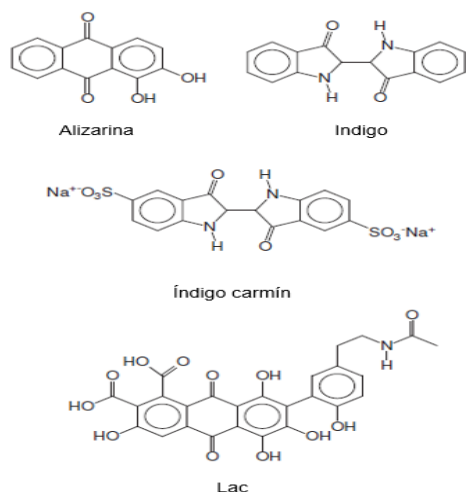
Cuadro 2. Colorantes de fuentes naturales

Colorantes	Nombre botánico	Color
Cártamo	Carthamus tinctorius	Rojo
Lac	Coccus lacca	Rojo
Bougainvillea	Bougainvillea glabra	Amarillo
Parijata	Nyetanthes bortristis	Amarillo
Indigo	Indigofera tinctoria	Azul
Lirio de agua	Nymphaea alba	Azul
Tulsi	Ocimum sanctum	Verde
Canna, Lily	Convallaria majalis	Verde
Balsamo	Impatiens balsamina	Naranja
Dahlia	Dahlia species	Naranja
Caesalpina	Caesalpina sappan	Marrón
Mora	Rubus fruticosus	Marrón
Harda	Terminalia chebula	Negro
Chirimoya	Anona reticulata	Negro

Fuente: elaboración propia, con base en. KARL, Johannes. The Chemistry of Printing Inks and Their Electronics and Medical Applications. 2014.

Algunos colorantes contienen antraquinona y sus derivados pueden ser obtenidos de insectos parásitos. La Alizarina puede ser extraído de raíces secas de la planta Rubia e índigo puede ser extraído de Isatis tinctoria o Indigofera tinctoria²⁷. Algunos derivados son mostrados en la Figura 6.

Figura 6. Colorantes derivados naturalmente



Fuente: KARL, Johannes. The Chemistry of Printing Inks and Their Electronics and Medical Applications. 2014. p. 42

De manera que, la principal diferencia entre un pigmento y un colorante, es el método en el que se aplica, más que por su composición o constitución química. Un colorante es aplicado en forma soluble y los pigmentos tienen que ser dispersados

²⁷ KARL, Johannes. The Chemistry of Printing Inks and Their Electronics and Medical Applications. 2014. P. 11-322.

en un vehículo líquido utilizando suspensiones²⁸. Además, un aspecto importante de los pigmentos es la manera de elegirlo, dependiendo de cualquier aplicación en particular, se deben considerar varios puntos, entre ellos, las propiedades de coloración (por ejemplo, color, fuerza de tintado o aclaramiento), tonalidad, eficiencia y por ende economía. Considerando estas propiedades también relevantes:

- **Propiedades químicas y físicas generales:** composición química, humedad, tamaño de partícula, densidad y dureza.
- **Propiedades de estabilidad:** resistencia a la luz, al clima, al calor y a los productos químicos, anticorrosivos²⁹.

1.3.3 Surfactante. sustancia que reduce la tensión superficial de un líquido, aumentando así sus propiedades de extensión y humectación. Se usan para dispersar suspensiones acuosas de colorantes y perfumes insolubles. Se concentra en las interfaces entre los cuerpos o las gotas de agua y las del aceite, para actuar como un agente emulsionante o agente espumante³⁰. La molécula de superficie activa debe ser parcialmente hidrófila (soluble en agua) y parcialmente lipófila (soluble en aceites). Según el reporte de la información técnica medida de los surfactantes, se puede llegar a considerar el HLB (Equilibrio hidrófilo-lipófilo) para determinar la viabilidad en la utilización junto a una emulsión específica. Está relacionado con su solubilidad. Así, un emulsionante que tiene un bajo HLB tenderá a ser soluble en aceite, y uno que tenga un alto HLB tenderá a ser soluble en agua. En el Cuadro 3, se describe los usos de cada rango de HLB.

Cuadro 3. Rangos de HLB con sus respectivos usos

Rango de HLB	Uso
4-6	Emulsionantes W/O
7-9	Agentes de secado
8-18	Emulsionantes W/O
13-15	Detergentes
10-18	Solubilizantes

Fuente: ICI Americas Inc. The HLB SYSTEM a time-saving guide to emulsifier selection. 1976. Disponible en: http://www.firp.ula.ve/archivos/historicos/76_Book_HLB_ICI.pdf

Los surfactantes se dividen en tres categorías:

- Dependiendo de su carga, como iónicos (se disocian en un anión anfifilo y un catión, el cual es en general un metal alcalino o un amonio cuaternario).

²⁸ International Food Information Service. Dictionary of Food Science and Technology. International Food Information Service. IFIS Publishing. P.330. 2009.

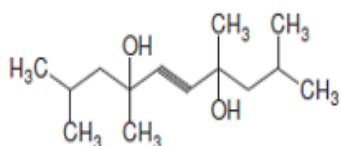
²⁹ HERBST, W. y HUNGER K. Op. cit. P. 8.

³⁰ The Editors of Encyclopedia Britannica. Surface Active Agent. 2010.

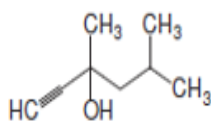
- No iónicos, en solución acuosa no se ionizan puesto que poseen grupos hidrófilos del tipo alcohol, fenol, éter o amida.
- Anfóteros, combinación dentro de una misma molécula de dos caracteres: aniónico y catiónico³¹.

De acuerdo a la categoría del surfactante, este debe ser compatible con los otros componentes de cualquier formulación, especialmente en tintas. Además, el surfactante debe ser estable. Unos ejemplos de surfactantes son los que están con base en alcohol acetileno³². Estos compuestos se muestran en la Figura 7.

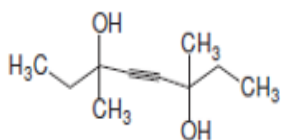
Figura 7. Surfactantes con base en alcohol acetileno



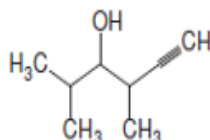
2,4,7,9-Tetrametil-5-decino-4,7-diol



3,5-dimetil-1-hexin-3-ol



3,6-dimetil-4-octino-3,6-diol



2,4-dimetil-5-hexin-3-ol

Fuente: KARL, Johannes. The Chemistry of Printing Inks and Their Electronics and Medical Applications. 2014. p. 28

Se prefieren los surfactantes no iónicos y anfóteros, en la composición de una tinta, porque producen poca formación de espuma³³, algunos ejemplos están dados en el Cuadro 4.

³¹ SALAGER, Jean-Louis. Surfactantes tipos y usos. Anfifilos, tensoactivos y surfactantes. Venezuela. 2002, p. 2-3.

³² KARL, Johannes. Op. cit. P. 27.

³³ KARL, Johannes. Op. cit. P. 28.

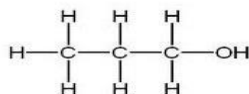
Cuadro 4. Surfactantes anfóteros y no iónicos

Surfactantes anfóteros
Ácido lauryldimetilaminoacético betaína
Ácido graso del aceite de coco ácido amidopropildimetilaminoacético betaína
Poliocetil poliaminoetil glicina
Derivados de imidazolina
Surfactantes no iónicos
Polioxietileno nonilfenil éter
Polioxietileno octilfenil éter
Polioxietileno dodecilfenil éter
Polioxietileno ácido oleico
Laurato de sorbitán
Monoestearato de sorbitán
Dimetil polisiloxano
2,4,7,9-Tetrametil-5-decino-4,7-diol
3,6-dimetil-4-octino-3,6-diol
3,5-dimetil-1-hexino-3-ol

Fuente: KARL, Johannes. The Chemistry of Printing Inks and Their Electronics and Medical Applications. 2014.

1.3.4 Agentes de secado. sustancia que se agrega a una tinta para aumentar la velocidad a la que se seca, normalmente al acelerar la velocidad a la que el vehículo sufre oxidación y polimerización. Los secadores líquidos típicamente constituyen aproximadamente 4% de una tinta. Otros factores como el pH del papel, las características de la superficie y la porosidad del papel, la temperatura y la humedad afectan el tiempo de secado de la tinta. Típicamente, las tintas se secan más rápido a temperaturas más altas, pero más lento a humedades relativas altas³⁴. Generalmente, los alcoholes de cadena corta son usados para este fin, debido a su alta tasa de evaporación. Estos solventes tienen una propiedad llamada coalescencia, esto quiere decir que pueden unirse en un único cuerpo. En el caso de los coalescentes en pinturas, éstos son aglutinantes que ayudan a la formación de película en condiciones adversas, tales como baja temperatura y alta humedad³⁵. En la Figura 8 se evidencia la estructura del propanol.

Figura 8. Estructura del propanol



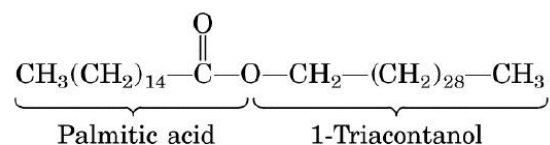
Fuente: Química y algo más. Alcoholes. 2011. Tomado de: <https://quimicayalgomas.com/quimica-organica/alcoholes-aldehidos-cetonas/alcoholes-parte-1/>.

³⁴ DRIER [Secadores]. [Anónimo].

³⁵ Inpra Latina. COALESCENTES: FUNCIONES, NOVEDADES Y CORRECTO USO. 2017.

1.3.5 Ceras. ésteres de los ácidos grasos con alcoholes de peso molecular elevado, que están presentes en casi todas las tintas sin importar si son de origen natural o sintético. Estas proporcionan atributos físicos como resistencia al frote, raspado, resistencia al agua, disolvente o grasa, también pueden influir en el coeficiente de fricción para controlar la resistencia al deslizamiento. Típicamente, se usan menos del 5% p/p, sin embargo, ciertas emulsiones o aditivos de dispersión pueden contener un porcentaje mucho mayor de cera³⁶. En la Figura 9 se observa la estructura de una cera.

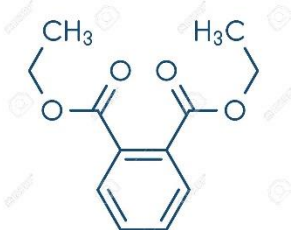
Figura 9. Estructura cera



Fuente: Aulas Uruguay educa. Anarella Gatto Química 3° FM. Tomado de: <http://aulas.uruguayeduca.edu.uy/mod/book/view.php?id=22153&chapterid=5373>.

1.3.6 Plastificantes. aditivos que pueden ayudar a que la tinta sea más suave, más flexible y adherente, también pueden impartir propiedades físicas adicionales tales como brillo y adhesión mejorada para superficies problemáticas expuestas. Los plastificantes se combinan con las resinas y se convierten en una parte integral y permanente encerrada dentro de la película de tinta, donde por lo general, no se evapora ni se volatiliza³⁷. En la Figura 10 se observa la estructura del plastificante dietil ftalato.

Figura 10. Estructura dietil ftalato



Fuente: 123RF. Molécula plastificante de dietilo ftalato (DEP). Fórmula esquelética. https://es.123rf.com/photo_87062743_mol%C3%A9cula-plastificante-de-dietilo-ftalato-dep-f%C3%B3rmula-esquel%C3%A9tica-.html.

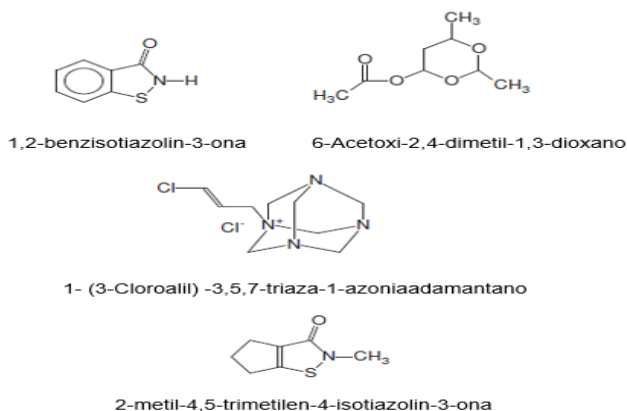
1.3.7 Biocidas. son conservantes que pueden ser usados para inhibir el crecimiento de bacterias, hongos, algas, u otros microorganismos. Previene que los productos formulados se dañen al ser atacados por microorganismos afectando las características de los productos finales. Estos daños, se destacan principalmente

³⁶ The International Group, INC. Inks and Toner, Wax for the Ink, Printing and Toner Industries.

³⁷ European Plasticisers. Plasticisers, Inks and Waxes. 2017.

por pérdida de viscosidad, cambios de pH, formación de gases, malos olores, decoloración entre otros, especialmente en pinturas, emulsiones base agua, pegantes, adhesivos, aditivos para concreto, aditivos textiles, lubricantes, recubrimientos, madera, etc., produciendo la pérdida parcial o total del producto elaborado³⁸. Debido a esto, los biocidas tienen un amplio rango de uso e igualmente los fabricantes deben asegurar su eficacia mediante pruebas industriales y brindar confiabilidad a su clientela. Algunos ejemplos de biocidas se muestran en la Figura 11.

Figura 11. Ejemplos de Biocidas



Fuente: KARL, Johannes. The Chemistry of Printing Inks and Their Electronics and Medical Applications. 2014. p. 94

1.3.8 Resinas. son polímeros naturales o sintéticos que pueden ser de bajo o alto peso molecular, usados en la industria de las tintas como formadores de película. Las de bajo peso molecular no forman una película sólida sin ayuda de reacciones químicas, mientras que las de alto peso molecular si pueden formar películas útiles³⁹. Según LAMBOURNE y STRIVENS⁴⁰ las resinas más usadas son:

1.3.8.1 Resinas de bajo peso molecular

- Oleoresinas: Se preparan calentando aceites vegetales con resinas naturales como colofonia de madera, incluyen modificadores fenólicos. Han sido desplazadas por las resinas alquídicas.
- Alquídicas: Son poliésteres derivados como productos de la reacción de triglicéridos de aceite vegetal, polioles y ácidos dibásicos o sus anhídridos. Los de cadena larga se usan para pinturas brillantes de exteriores con máxima durabilidad. Algunos sistemas con amino resinas se usan en la industria de los automóviles o doméstica, sin embargo, se han desplazado cuando se deben

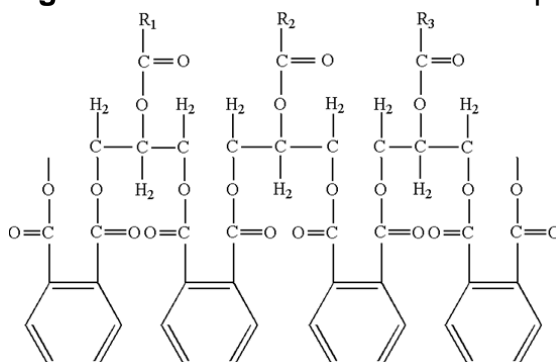
³⁸ KARL, Johannes. Op. cit. P. 94.

³⁹ LAMBOURNE, R y STRIVENS, T. Paint and surfaces coatings: Theory and practice. 1999. P. 7.

⁴⁰ LAMBOURNE, R y STRIVENS. Op cit., P. 7-11.

cumplir requisitos más estrictos. En la Figura 12 se evidencia la estructura de una resina alquídica.

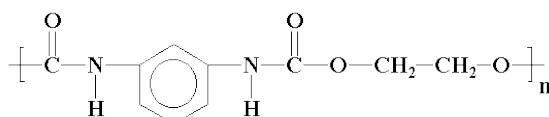
Figura 12. Estructura líneal de un alquídico puro



Fuente: FABRICAR PINTURAS. Resinas alquídicas o alquids.2012. Disponible de: <http://fabricarpinturas.com/blog/resinas-alquidicas-o-alquids.php>.

- Poliuretanos, alquidos de uretano y aceites de uretano: Difieren de las alquídicas en que los enlaces de poliéster se reemplazan total o parcialmente por enlaces de uretano. Una de sus ventajas es la resistencia a la hidrólisis, en pinturas decorativas se usan mezclas de alquídicas y alquidos de uretano para máxima durabilidad. La estructura del poliuretano se evidencia en la Figura 13.

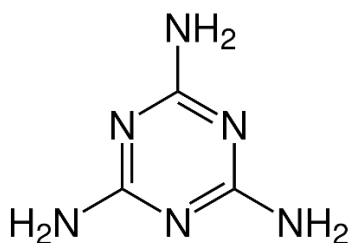
Figura 13. Estructura poliuretano



Fuente: Polyurethanes. Tomado de: <https://www.pslc.ws/spanish/urethane.htm>.

- Aminoresinas: Las más comunes son productos de reacción entre urea y melamina y formaldehído. Se usan en combinación con otras resinas, como las acrílicas cuando el desempeño debe ser alto y en particular se requiere buena adherencia y flexibilidad. La melamina se observa en la Figura 14.

Figura 14. Melamina

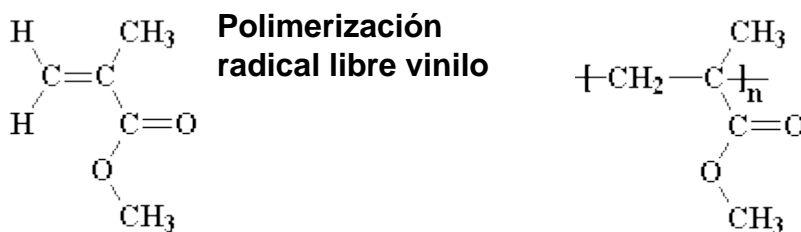


Fuente: Chemical Book. Melamine. Disponible en: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB6324023.htm

- Poliésteres insaturados: Brindan el beneficio de ser totalmente polimerizables, encuentran uso tanto en acabados pigmentados como claros de la madera, también tienen buena resistencia química.

1.3.8.2 Resinas de alto peso molecular. la mayoría son producidas por la polimerización iniciada por radicales libres, de mezclas de monómeros de vinilo, acrilato o metacrilato. Deben ser polimerizados en solución, suspensión o dispersión. Los polímeros en emulsión son uno de los sectores que está creciendo con rapidez, por ejemplo, el polivinilacrilato usado en pinturas de pared decorativas mate o de bajo brillo. Más recientemente crece el uso de copolímeros acrílicos y metacrilatos. Para aplicaciones pintura se desarrollan composiciones con bajo contenido de COV siendo más “respetuosos con el medio ambiente”. En la Figura 15 se observa la estructura de una resina acrílica.

Figura 15. Estructura poli (metil-metacrilato)



Metil metacrilato

Poli (Metil metacrilato)

Fuente: Poly (methyl-methacrylate). Tomado de: <https://pslc.ws/spanish/pmma.htm>.

1.4 PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE UNA TINTA

El comportamiento de una tinta se asemeja a la de un coloide, que se define como un sistema conformado por partículas de tamaño de 1 a 200 micrones en suspensión. Los coloides son fundamentalmente no precipitables a causa de su carga, de su tamaño, y el pequeño peso de las partículas⁴¹. Debido a esto, existen diferentes métodos de separación:

- El método más empleado para la ruptura de emulsiones es la adición de un ácido, porque a pH bajo, se consigue neutralizar la carga de las partículas de la fase dispersa. Con esta técnica, se pueden tratar emulsiones aceitosas.
- Existen otros procedimientos tales como adición de sales, que rompan la emulsión seguida de una decantación, o la centrifugación después de una rotura en medio ácido.

⁴¹ NEMEROW, NELSON. Tratamiento de vertidos residuales y peligrosos. 2000. P.145

- Centrifugación en caliente o con adición previa de reactivos deselmulsionantes⁴².
- Otras técnicas utilizadas es el método electroacústico, en este método un campo ultrasónico es aplicado a la emulsión y el campo eléctrico es medido. La disminución en agua como la separación de la emulsión puede ser monitoreada⁴³.

Teniendo en cuenta lo mencionado, se describen las principales propiedades físico-químicas de interés de las tintas, las cuales son:

1.4.1 Viscosidad. es una propiedad en el cual un fluido resistirá una pequeña cantidad de tensión molecular entre partículas, que causará una resistencia al corte aparente entre dos capas adyacentes⁴⁴. Un fluido que es demasiado viscoso generalmente causa una caída de alta presión, operación lenta, baja eficiencia mecánica y consumo de alta potencia. Los fluidos de baja viscosidad permiten una operación eficiente de bajo arrastre, pero tienden a aumentar el desgaste, reducir la eficiencia volumétrica y promover las fugas.

1.4.2 Tensión superficial. la fuerza que actúa sobre la superficie de un líquido tiende a minimizar el área de la superficie, este efecto es causado por la atracción de moléculas del líquido para producir una película de tensión sobre la superficie, es decir la fuerza que ocurre entre las moléculas de un líquido cuando entran en contacto con un gas. La tensión superficial de un líquido se puede medir desde el ángulo de contacto de una gota de un líquido en una superficie, aunque otros métodos incluyen un tensiómetro, que consiste en un anillo de alambre colocado en la superficie de un líquido y mide la fuerza para eliminarlo de la superficie, además, se puede medir el peso y el radio de la gota, a partir de los cuales se puede determinar la tensión superficial⁴⁵.

1.4.3 Estabilidad de dispersión coloidal. capacidad de mantener la suspensión de un material en otro, donde lograr la estabilidad coloidal es un objetivo típico para un proceso basado en la dispersión ya que una suspensión estable puede usarse para hacer recubrimientos o piezas que sean consistentes. La apariencia y las propiedades de una suspensión "estable" no cambian durante el intervalo de tiempo de procesamiento requerido y esta aparente estabilidad está influenciada por muchos factores, que incluyen el tamaño y la densidad de las partículas, las interacciones partícula-partícula, el mecanismo de estabilización y la concentración

⁴² GONZALES, MARIA., OROZCO, CARMEN. Contaminación ambiental. Una visión desde la química. 2004. P. 576

⁴³ SJOBLON, JOHAN. Emulsions and Emulsion Stability: Surfactant Science Series. 2005. P. 652

⁴⁴ MOTT, Robert. Mecánica de fluidos. 2006. P. 26.

⁴⁵ SCHASCHKE, Carl. Dictionary of Chemical Engineering. Oxford University Press. 2014.

de partículas en la suspensión. El problema más simple para abordar es la sedimentación inducida por la gravedad, que es particularmente importante para partículas más grandes y más densas⁴⁶. La mejor forma de evaluar esta propiedad en un tiempo corto es con temperatura (es recomendable guardar de cada lote una muestra durante varios meses a temperatura ambiente para control); Para controlar la estabilidad con calor se utiliza una estufa de laboratorio, para lo cual se considera que cada 10 °C más arriba que la temperatura ambiente se duplica el tiempo, esto teniendo la precaución de no sobrepasar los 35°C, también es necesario ver la respuesta de la tinta al frío, dejándola 24 horas a 5° C, y ver si no cristaliza o precipita algún componente⁴⁷.

1.4.4 Sangrado. transferencia de tinta cerca o parte de un área impresa. El sangrado es el resultado de un secado insuficiente, siendo el peso de la película de tinta demasiado alto y otras fallas de tinta como la elección incorrecta del pigmento y la viscosidad incorrecta⁴⁸.

1.4.5 Estabilidad al cizallamiento. la capacidad de un fluido para resistir al corte sin permanente pérdida de viscosidad⁴⁹.

1.5 TINTAS PERMANENTES

Una tinta permanente se basa principalmente en solventes con una alta volatilidad. Su fórmula tiene amplias aplicaciones por su calidad excepcional, capacidad de impresión de imágenes y escritura uniforme con poco encogimiento. Se adhieren a una variedad de superficies y tiene un rápido tiempo de secado. Pueden contener pigmentos o colorantes. Entre sus propiedades distintivas de una tinta base solvente con colorantes se puede mencionar que sus colores son brillantes, traslucidos y tiene excelentes contrastes. Una tinta con pigmentos es estable, por lo general opaca y sólida, tiene una larga vida útil y son aplicadas en exteriores ya que son resistentes a la decoloración⁵⁰.

Una de sus desventajas son problemas medioambientales por el uso de solventes⁵¹. Por tal motivo, las tintas base agua se están imponiendo en el mercado debido a su auge ambiental, pero las aplicaciones a nivel industrial han disminuido por una variedad de razones como:

⁴⁶ FRANCIS, Lorraine; STADLER, Bethanie y ROBERTS, Christine C. Materials Processing - A Unified Approach to Processing of Metals, Ceramics and Polymers. 2016.

⁴⁷ GOLDSCHMIDT, Roberto. MANUAL PARA LA FABRICACIÓN DE TINTAS INKJET. P. 8.

⁴⁸ EMBLEM, Anne; EMBLEM, Henry. Packaging Technology - Fundamentals, Materials and Processes. Elsevier. 2012.

⁴⁹ TOMSIC, Joan L. Dictionary of Materials and Testing. SAE International. 2000.

⁵⁰ IZDEBSKA, Joanna y THOMAS, Sabu. Printing on Polymers: Fundamentals and Applications. 2016. P. 48.

⁵¹ SHAPIRO, F, *et al.* Chemistry and Technology of Water Based Inks. 1997. P. 4.

- Requieren superficies porosas o especialmente tratadas para impartir durabilidad.
- No se adhieren firmemente a las superficies, siendo relativamente fácil de remover.

Para este tipo de tintas, la empresa cuenta con una prueba donde se realizan trazos en círculos durante 400 mm, de la cual se pueden obtener parámetros como fluidez, rendimiento y estabilidad. Esta prueba se realiza en el equipo HUTT HST 10 y sus resultados son como los observados en la Figura 16.

Figura 16. Prueba de escritura, fluidez y estabilidad realizada en Pelikan para las tintas



Fuente: elaboración propia

Así mismo, un procedimiento sugerido por la empresa, es la prueba Cap-Off, que consiste en hacer trazos en una hoja de papel bond. El marcador se deja abierto y al cabo de una hora se vuelve a trazar líneas, este procedimiento se hace cada hora, o dependiendo del tiempo, cada dos horas, hasta que el marcador no escriba.

1.6 TINTAS BASE AGUA

La industria de impresión y la industria de tintas han estado bajo constante presión para reemplazar varios solventes hidrocarbonados usados en varias formulaciones de tintas. Este esfuerzo ha sido descrito como prevención de contaminación, reducción y minimización de desperdicio. Una de las ventajas de usar tecnología con agua son:

- Reducción de compuestos orgánicos volátiles emitidos para la atmosfera.
- Reduce las descargas de sustancias nocivas en el sistema de aguas
- Reduce el potencial de incendio y explosión, eliminando así algunas de las costosas disposiciones y regulaciones requeridas para los solventes y tintas inflamables.
- Reduce la cantidad de desperdicios peligrosos, mejorando las condiciones de trabajo en la planta
- Pone a las empresas en conformidad con casi todas las regulaciones y son más competitivas a nivel global⁵².

Finalmente, enfocándose en una tinta base agua, se puede decir que está generalmente contiene porcentajes aproximados de 60% de agua u otros solventes, 20% de resina, 15% de colorante o pigmentos y 5% de aditivos. El principal solvente es el agua, pero también podría haber otros co-solventes presentes, típicamente COV⁵³.

Para estas tintas, según SHAPIRO, F, *et al.*⁵⁴ las resinas acrílicas son las más exitosas y pueden ser clasificadas en tres categorías:

1. Resinas solubles alcalinas: estas resinas, típicamente estireno acrílicas, se utilizan en una amplia variedad de aplicaciones por las propiedades que imparte, por ejemplo, en dispersiones de pigmentos mejora la estabilidad, la intensidad del color, el brillo y la transparencia.

Al seleccionar una resina soluble en álcali, es importante considerar que las resinas de mayor peso molecular tendrán una mayor viscosidad para un nivel fijo de sólidos. Por el contrario, las resinas de bajo peso molecular permitirán niveles de sólidos mucho más altos sin alcanzar altas viscosidades. Un mayor contenido de sólidos en una tinta reduce la cantidad de agua que debe evaporarse, por lo tanto, aumenta la velocidad de secado.

2. Emulsiones acrílicas: se utilizan para dar a las tintas sus principales propiedades de aplicación. Las emulsiones acrílicas preferidas son retículos de tamaño de partícula pequeño diseñados para mantener muchas de las propiedades de aplicación deseables de las resinas en solución. Otras propiedades clave de las emulsiones controladas reológicamente incluyen su menor polaridad, que contribuye a una liberación de agua más rápida que con soluciones acrílicas y

⁵² SHAPIRO, F, *et al.* Op. cit. P. 7.

⁵³ CRESSWELL, Lesley, *et al.* Product design: Graphics with materials technology. 2002. P. 60.

⁵⁴ SHAPIRO, F, *et al.* Op. cit. P. 198-204.

mejora la velocidad de secado de las tintas. Además, a diferencia de las soluciones reales, se vuelven completamente insolubles al secarse, lo que mejora en gran medida la resistencia al agua de las tintas.

3. Emulsiones coloidales: se utilizan ampliamente en tintas de bajo costo para sustratos porosos, como cartón corrugado y bolsas kraft de varias paredes, donde no se requiere alto brillo o adhesión a la película, consisten en un polímero ácido que se dispersa en agua y se estabilizan con un surfactante, deben neutralizarse para formar una solución coloidal antes de que se usen en la formación de tinta.

De forma tal que, los ingredientes para la formulación de una tinta base agua y su respectiva función, son presentados en la Tabla 1. Aunque como ya se mencionó anteriormente, cada formulación es diferente dependiendo de su objetivo a nivel industrial.

Tabla 1. Formulación general de una tinta base agua

Constituyente	Cantidad	Función
Agua	50-90 %	Medio portador
Pigmento/Colorante	1-15%	Color
Co-solventes/Humectantes	5-50%	Vehículo de la tinta mejora el desarrollo de la película.
Surfactantes	0.1-2%	Mejora la humectación de tinta y reduce su tensión superficial.
Resina	0.2-10%	Aumenta la estabilidad y el brillo de la tinta.
Biocidas/fungicidas	0.02-0.4%	Controla el crecimiento de microorganismos.
Agentes amortiguadores	0.05-1%	Ajusta el pH
Total	100%	

Fuente: IZDEBSKA, Joanna y THOMAS, Sabu. *Printing on Polymers: Fundamentals and Applications*. 2016.

Uno de los retos para estas tintas es el tiempo de secado, debido a que la presión de vapor del alcohol es más alta que la del agua donde a una temperatura ambiente se secará más rápido, además esta tinta no es permanente, no ofrece una cobertura plana ni uniforme, haciendo que la tinta se dañe o cree grumos sobre la superficie aplicada⁵⁵, por lo que el alcohol es el solvente más utilizado por sus propiedades en general.

⁵⁵ CRESSWELL. Op. cit. P. 79.

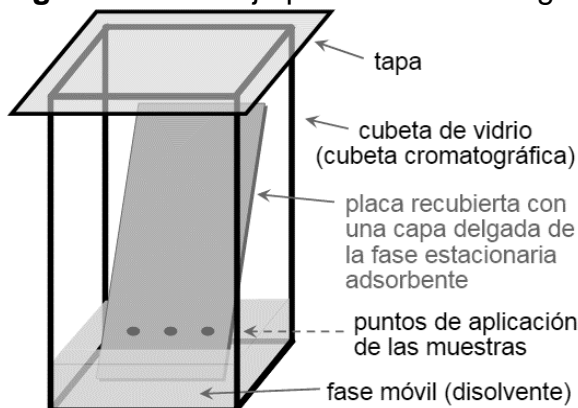
1.7 TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE TINTAS

Debido a la complejidad de una tinta, existen diversas técnicas para caracterizarlas, para esta revisión, se utiliza el artículo “Review: Techniques for the characterization of inks”⁵⁶ nombrando las más relevantes. Los métodos de cromatografía han impactado en el análisis de tintas, entre estos métodos tenemos:

1.7.1 Cromatografía de papel. es clasificado como uno de los métodos más viejos y primitivos, es un proceso destructivo usado particularmente para tintas que tienen colorantes. El principio se basa en las diferencias de solubilidades y coeficiente de distribución del colorante entre diferentes solventes. Se puede usar un solo solvente o una mezcla según el colorante y sus propiedades químicas.

1.7.2 Cromatografía de placa fina (TLC). el principio es similar a la de papel, existen dos fases, una estacionaria, que consiste en una capa de materiales adsorbentes como gel de sílice que se adhieren a una superficie como placas de plástico, aluminio o vidrio. Las muestras se colocan a 1 cm del borde del plato, para ser llevadas a un contenedor con los solventes que son la fase móvil que se deja extender hacia las muestras hasta una altura notable, permitiendo su migración. La placa se deja secar y se observa los puntos de colores. Cada punto tiene un factor de retardo (Rf), que es la distancia recorrida por el compuesto separado, desde el origen hasta su aparición. En la Figura 17, se muestra el montaje y en la Figura 18 se muestra un ejemplo del valor Rf.

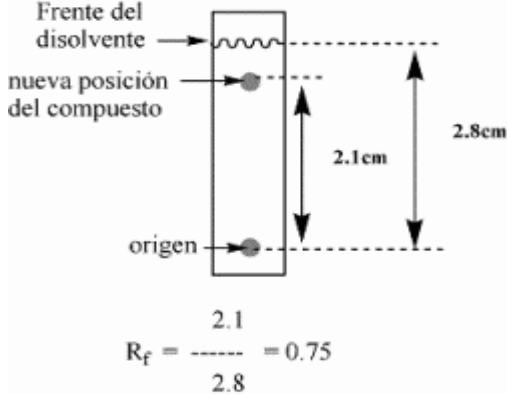
Figura 17. Montaje para una cromatografía de placa fina (TLC)



Fuente: CASTAÑOS, Enrique. Cromatografía en capa fina. 2015. Disponible en: <https://lidiakonlaquimica.wordpress.com/tag/cromatografia-en-capa-fina/>

⁵⁶ AGARWAL, Anuja., SHARMA, Nisha y SINGH Yuvraj. Review: Techniques for the characterization of inks. India. 2016. P. 76-96.

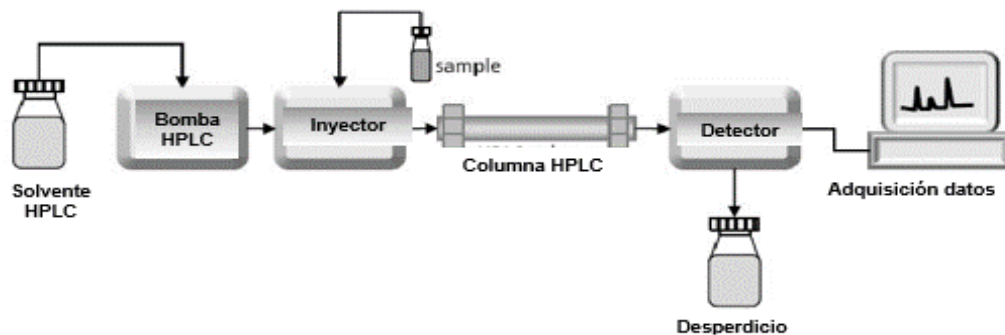
Figura 18. Cálculo del factor de retardo (Rf)



Fuente: Quiored. Cromatografía. Fecha de consulta: enero 2019. Disponible en: https://www.ugr.es/~quiored/lab/oper_bas/crom.htm

1.7.3 Cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC). la fase móvil es un líquido o mezcla de líquidos que viajan a través de una columna bajo presión utilizando una bomba. La fase estacionaria, esta empacada en un tubo de acero inoxidable o una columna de vidrio con partículas de sílice porosa esféricas o irregulares con tamaños de rango a fase estacionaria, esta empacada en un tubo de acero inoxidable o una columna de vidrio con partículas de sílice porosa esféricas o irregulares con tamaños de rango μm . El líquido pasa por un detector que separa y monitorea los componentes. La fuerza de unión de los grupos químicos a la superficie de las partículas estima los mecanismos de separación en esta técnica. La fase estacionaria es polar y la móvil no polar, esto provoca la separación de componente, esto también hace que sean inmiscibles entre si ambas fases. En la Figura 19, se observa el funcionamiento de esta técnica.

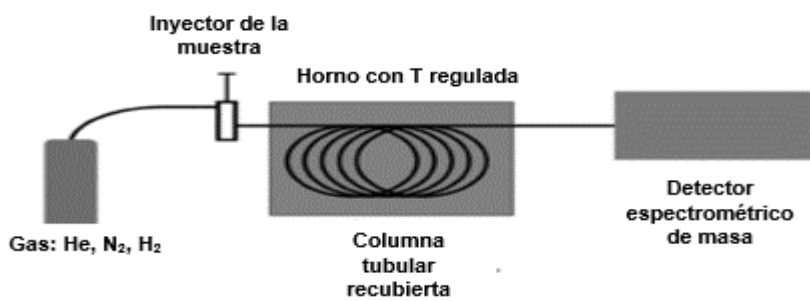
Figura 19. Funcionamiento de la cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC)



Fuente: Laboratory info. High Performance Liquid Chromatography (HPLC): Principle, Types, Instrumentation and Applications. 2019. Modificado por autores. Disponible en: <https://laboratoryinfo.com/hplc/>

1.7.4 Cromatografía de gases (GC) o espectrometría de masa (MC). esta técnica es limitada ya que la tinta tiene componentes no volátiles, sin embargo, la GC-MS es importante para estimar cualitativa y cuantitativamente los volátiles. Se debe extraer el compuesto objetivo en formas orgánicas volátiles de la matriz de la muestra de sustancias no volátiles en la tinta, como pigmento, etc. Se puede utilizar un método convencional de extracción líquido-líquido o muestreo de espacio de cabeza (HS) para el procedimiento de extracción de la muestra. Una vez preparada se coloca en un puerto de muestra, desde aquí el compuesto volátil y el gas (fase móvil) se pasa a través de una larga columna tubular recubierta con adsorbente (fase estacionaria) en las paredes internas que se colocan en una cámara calentada previamente y finalmente el detector obtiene los resultados. En la Figura 20, se observa el comportamiento de esta técnica.

Figura 20. Funcionamiento de la cromatografía de gases con espectrometría de masa



Fuente: Gas chromatography mass spectrometry. Modificado por autores. Disponible en: https://en.wikipedia.org/wiki/Gas_chromatography%E2%80%93mass_spectrometry

Otro método utilizado que no sigue el principio de cromatografía es la espectrometría FTIR, basados en el documento "Espectroscopia infrarroja"⁵⁷ se explica sus generalidades:

1.7.5 Un espectro de absorción de infrarrojo (IR). Se obtiene al pasar radiación a través de una muestra y determinar que fracción de esta radiación incidente ha sido absorbida. La energía particular a la que aparece cada pico en un espectro guarda relación con la frecuencia de vibración de una parte de la molécula.

Las regiones se pueden dividir en tres:

- IR cercano: 12800-4000 cm⁻¹
- IR medio: 4000-400 cm⁻¹

⁵⁷ SERRANO, José. Espectroscopia infrarroja. Fecha de consulta: 17 feb 2019. P. 1-35.

- IR lejano: $400-10\text{ cm}^{-1}$

La espectroscopía de infrarrojos permite obtener información de la composición molecular de diversos tipos de materiales: pinturas, barnices, adhesivos, papeles, tintas, textiles, cerámicas, gemas, pieles, maderas, etc. Gran parte de ellos están formados, tratados o restaurados con compuestos poliméricos⁵⁸.

El método convencional emplea un dispositivo para restringir la longitud de onda que se mide de forma sucesiva, y los aparatos basados en transformada de Fourier toman la medida simultánea de todas las longitudes de onda. Esto ofrece una relación señal/ruido mucho mejor y mayor rapidez en la obtención de espectros, por lo que se imponen en el mercado. Esta relación se hace con ayuda del detector que convierte la señal óptica en una señal eléctrica fácilmente medible, como el voltaje. En la Figura 21 se muestra el proceso de FTIR.

Figura 21. Funcionamiento de la espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR)



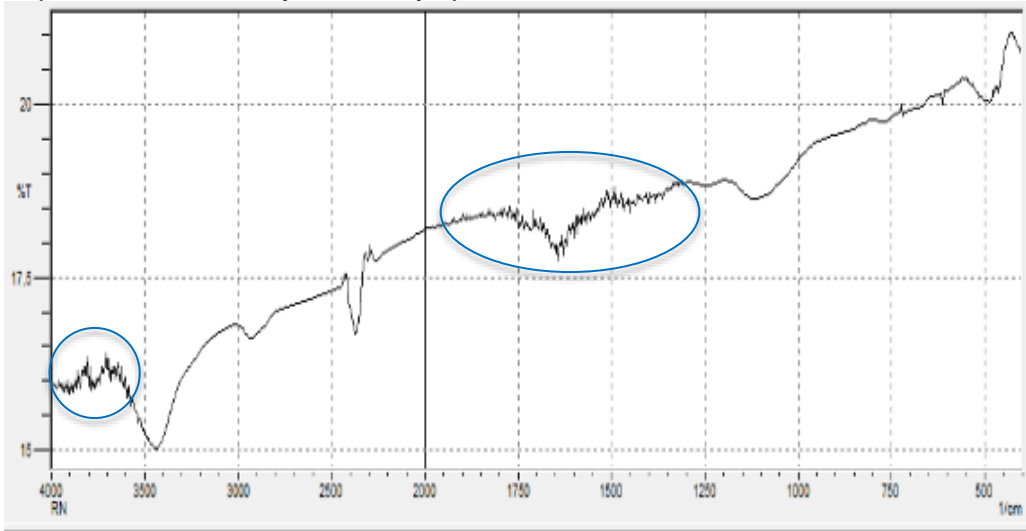
Fuente: SERRANO, José. Espectroscopia infrarroja. Disponible en: https://www.upct.es/~minaees/espectroscopia_infrarroja.pdf

Por otra parte, los equipos electrónicos para amplificar y digitalizar las señales han sido de gran importancia, ya que, actualmente, el ordenador es un componente esencial con múltiples posibilidades para procesar y almacenar los espectros. Por ejemplo, si en las gráficas se observan muchas señales consecutivas significa presencia de ruido (Figura 22), que es externo del análisis y pueden ser provenientes del equipo o ambiente⁵⁹, en cambio si la gráfica sale muy lineal (Figura 23) significa que el haz de luz no absorbió la muestra, para estos casos se puede manipular la gráfica desde el software o se debe repetir de nuevo la prueba para asegurar que las señales transmitidas sean propias de las muestras y tengan claridad.

⁵⁸ FERRER, Nuria y VILA, Ana. DETERMINACIÓN DE POLIMEROS EN OBRAS DE PATRIMONIO MEDIANTE LA ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS POR TRANSFORMADA DE FOURIER. 2005. P. 2.

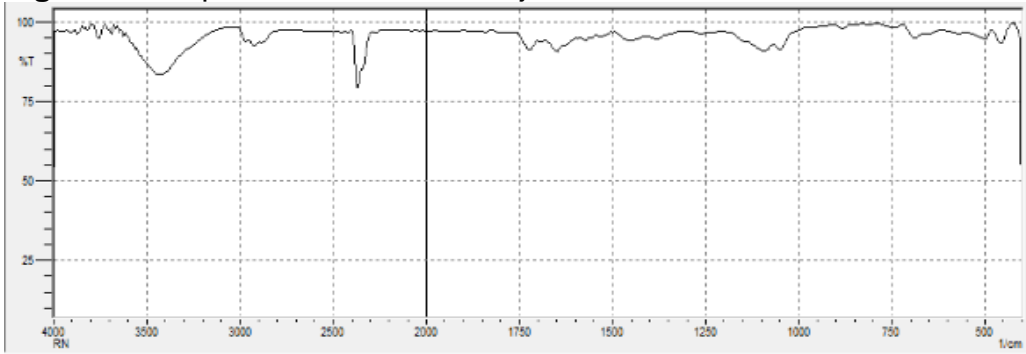
⁵⁹ RUIZ, José. Reconocimiento de Picos y Eliminación de Ruidos de Espectros Raman de Muestras Químicas y Biológicas. Tonantzintla. 2012. P. 15.

Figura 22. Ruido en un espectro de FTIR. En los círculos se encuentran las regiones espectrales con mayor ruido y que se deben linealizar



Fuente: elaboración propia, con base en. Universidad Javeriana. Equipo IR prestige -21

Figura 23. Espectro de FTIR con baja relación señal a ruido. Línea al 2000/cm⁻¹



Fuente: elaboración propia, con base en. Universidad Javeriana. Equipo IR prestige -21

Cabe aclarar que en un espectro típico se representa el porcentaje de transmitancia (%T) frente al número de ondas expresado en cm^{-1} . En el análisis cuantitativo es más común representar Absorbancia frente a número de ondas.

Para la preparación de las muestras sólida, generalmente se pulveriza hasta que el tamaño de sus partículas sea menor que la longitud de onda de la radiación. Una de las técnicas más populares es la formación de pastillas de KBr, sin embargo, también se pueden obtener, con ayuda de un par de placas calientes y una prensa, láminas delgadas de polímeros con un espesor altamente reproducible, desde 15 hasta 500 μm . Por ultimo existen los accesorios de reflectancia total atenuada (ATR) que son los más apropiados para sólidos gruesos insolubles o muy absorbentes, muestras líquidas, incluyendo láminas, recubrimientos, polvos, hilos,

adhesivos, polímeros y muestras acuosas. Los espectros FTIR de muestras conocidas de tintas son útiles para investigar componentes de tinte, resinas y otros aditivos en herramientas de escritura y también extractos de tintas de bolígrafos. Debido a que el software es capaz de restar espectros, se pueden detectar resinas que son invisibles en TLC⁶⁰.

1.8 MARCO LEGAL

1.8.1 REACh (Registro, evaluación, autorización y restricción de las sustancias y preparados químicos). reglamento de la Unión Europea (UE), adoptado con el fin de mejorar la protección de la salud humana y el medio ambiente contra los riesgos que pueden presentar los productos químicos. Este reglamento exige el registro de todas las sustancias químicas que se fabrican o importan en la UE en cantidades iguales o superiores a una tonelada al año. La Agencia Europea de Sustancias y Mezclas Químicas (ECHA) examina la información presentada por las empresas para evaluar la calidad de los expedientes de registro y las propuestas de ensayo, y aclarar si la sustancia en cuestión representa un riesgo para la salud humana o el medio ambiente. De conformidad con REACh, las autoridades pueden prohibir sustancias peligrosas si no es posible gestionar los riesgos, y también pueden decidir restringir un uso o que éste dependa de su autorización previa⁶¹.

1.8.2 Lista de estupefacientes de Colombia. listado de sustancias controladas por El Ministerio de Justicia y del Derecho (Subdirección de Control y Fiscalización de Sustancias Químicas y Estupefacientes): Establecen lineamientos de control y fiscalización basados en evidencia para sustancias químicas utilizadas en la producción ilícita de drogas y estupefacientes entre los cuales se resalta el manejo de Cannabis con fines exclusivamente médicos y científicos⁶². La lista de aquellas sustancias está en el Anexo A.

⁶⁰ AGARWAL, Anuja., SHARMA, Nisha y SINGH Yuvraj. Op. cit. P. 90.

⁶¹ European Chemicals Agency. Comprensión de REACh.

⁶² Ministerio de justicia. Colombia. Control para el manejo de productos y sustancias químicas. Fecha de consulta: 2 de febrero del 2019.

2. SELECCIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS ADECUADAS PARA TINTAS PERMANENTES BASE AGUA

En el presente capítulo se explicará detalladamente el proceso de selección de materias primas, para lo cual se realizan procesos de centrifugación y secado con el fin de preparar las muestras de dos tintas permanentes base agua encontradas en el mercado con las mejores características, cada una en color rojo y negro; consecuentemente se lleva a cabo una caracterización por FTIR, que es correlacionado con artículos de referencia, permitiendo una comparación entre materias primas referenciadas y las encontradas en las tintas.

Finalmente, los componentes hallados en patentes son averiguados en normatividad internacional (REACH) y nacional (lista de estupefacientes) ya que se busca un producto más amigable con el medio ambiente, y para esto es necesario eludir sustancias químicas restringidas.

2.1 PRUEBAS DE CALIDAD PARA ESCOGER TINTAS BASE AGUA PERMANENTES DEL MERCADO

La búsqueda de marcadores permanentes base agua en el mercado se realizó con el objetivo de tener una tinta como referencia sobre ciertas propiedades como tiempo de secado, adherencia y formación de película en distintas superficies, además de esto, la tinta con la mejor calidad en los aspectos ya mencionados será caracterizada, esto con el fin de comparar y confirmar materias primas encontradas en bibliografía para fabricar un producto que tenga la posibilidad de aumentar el aporte ambiental de la empresa y por consiguiente la competitividad en el mercado.

Para este fin, se adquirieron cinco marcadores y una tinta, nombrados en el Cuadro 5 (cabe aclarar que la tinta RE fue sugerida por la empresa).

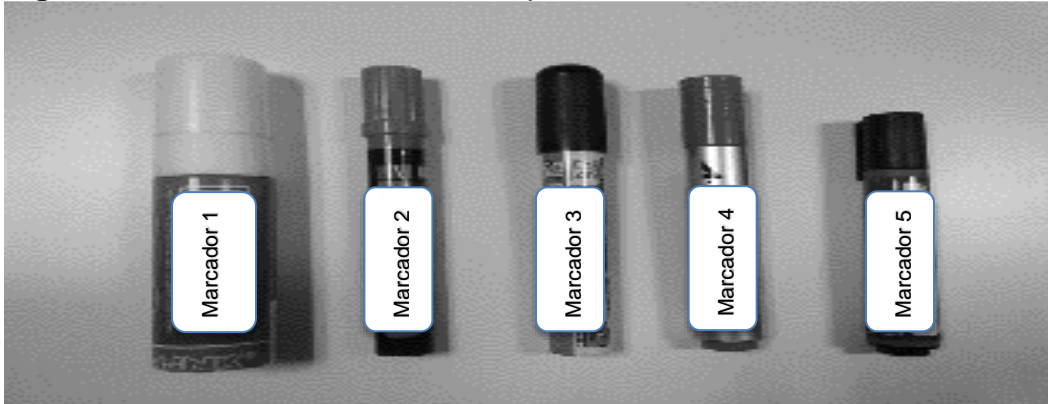
Cuadro 5. Marcadores y tinta encontrados en el mercado con sus respectivas abreviaturas

Referencia	Abreviatura
Marcador 1	WI
Marcador 2	E4
Marcador 3	PO
Marcador 4	AI
Marcador 5	E1
Tinta	RE

Fuente: Elaboración propia

Estas referencias fueron escogidas por ser marcadores permanentes, que tuvieran el logo *Aqua* que hace referencia a ser base agua o en su defecto que no presentarán un olor fuerte a alcohol, evidenciados en la Figura 24.

Figura 24. Muestras de marcadores permanentes encontrados en el mercado



Fuente: elaboración propia

Una vez adquiridos, se realizan las siguientes pruebas como:

2.1.1 Tiempo de secado. consiste en realizar una línea en una superficie no absorbente para contabilizar cuánto dura hasta que no se remueva rozando los dedos a lo largo del trazo⁶³. Esta prueba es de gran importancia ya que este es un factor determinante de un marcador permanente, que, al tener un tiempo de secado mínimo, conlleva a una buena formación de película y a una buena calidad. Aunque no hay un tiempo específico de cuánto debe demorar en secar la tinta, en comparación a un marcador permanente base solvente se espera que sea preferiblemente menor a un minuto.

2.1.2 Adherencia. una vez la tinta está seca, se puede proceder a probar los marcadores en superficies como vidrio, plástico y aluminio, estas fueron elegidas por ser no absorbentes y ser comunes en el uso de esta herramienta de escritura. Para esta prueba se puede utilizar, por ejemplo, una toalla de papel, con el fin de retirar la tinta⁶⁴, observando la facilidad de lograr esto. Si la tinta se remueve con facilidad, entonces sugiere una adherencia baja, pero si la fuerza ejercida es considerable hasta el punto de no lograr quitarla, entonces se considera una adherencia alta.

2.1.3 Encogimiento. El objetivo de esta prueba es observar un fenómeno que sucede cuando la tinta no seca rápido sobre una superficie no porosa. Se presenta una contracción que resulta en una película no homogénea. Teniendo en cuenta lo anterior, se espera poco encogimiento de las tintas en las distintas superficies.

⁶³ SHAPIRO, F, *et al.* Op cit. P. 64.

⁶⁴ MOTT, Christine. Aqueous permanent coloring composition. Pensilvania, 1992. P. 10.

2.1.4 Escritura uniforme. tiene que ver con sus características generales, en particular, uniformidad donde se tiene en cuenta intensidad y tono del color, además del encogimiento⁶⁵. La película sobre las superficies debe ser homogénea durante todo el trazo. En la Figura 19, se muestra un ensayo realizado en la empresa donde se evidencia escritura uniforme a lo largo del papel.

2.1.5 Otras pruebas. hacen referencia a la apariencia del producto. Si la película es sólida, translúcida, brillante u opaca. Esta prueba solo tiene como finalidad permitir una comparación en las tintas finales del presente proyecto respecto a apariencia, siendo muy subjetivos los resultados.

2.2 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE CALIDAD DE LOS MARCADORES ESTUDIADOS

Los marcadores permanentes base agua encontrados en el mercado se analizaron por medio de las pruebas mencionadas (soportadas por la Figura 25) para escoger las tintas con mejor desempeño.

Figura 25. Pruebas de calidad marcadores permanentes en el mercado con sus respectivas abreviaturas en: a) Vidrio b) Aluminio y c) Plástico



Fuente: elaboración propia

En las Tablas 2 y 3, se presentan los diferentes resultados en vidrio y aluminio respectivamente de apariencia, tiempo de secado, adherencia, encogimiento y escritura uniforme, con sus respectivas observaciones para cada marcador.

⁶⁵ Norma técnica colombiana NTC 2223. Equipos y útiles de oficina. Tinta líquida para escribir. Numeral 6.3.2 (b). P. 4.

Tabla 2. Pruebas de calidad de los marcadores permanentes adquiridos en vidrio

Referencia	Opaco	Brillante	Sólido	Translúcido	Tiempo de secado	Adherencia	Encogimiento	Escritura uniforme
E4	X		X		41 s	Alta	Medio	Buena
E1	X		X		No seca luego de 7 min	Media	Alto	La tinta desaparece casi por completo de la superficie
AI	X			X	6.40 s	Alta	Bajo	Buena
WI	X		X		05:40 min	Su adherencia es baja, removiéndose todo, aunque esté totalmente seco	Bajo	Depende de la presión que se ejerza, pero en general es buena
PO	X		X		43 s	Alta	Medio	Se observan puntos sin color
RE		X	X		01:20 min	Media	Bajo	Buena

Fuente: elaboración propia

Tabla 3. Pruebas de calidad de los marcadores permanentes adquiridos en aluminio

Referencia	Opaco	Brillante	Sólido	Translúcido	Tiempo de secado	Encogimiento	Escritura uniforme
E4	X		X		56.5 s	Bajo	Buena
E1	X		X		No se seca después de 3 min	Alto	Debido a su encogimiento, el trazo desaparece rápidamente
AI	X		X		7 s	Bajo	Buena
WI	X		X		3:47 min	Medio	Depende de la presión que se ejerza y se observan puntos sin color
PO	X		X		18 s	Bajo	Se observan puntos sin color y algunas zonas que no tienen una escritura uniforme
RE		X	X		01:15 min	Bajo	Buena

*La adherencia es la misma que en vidrio

Fuente: elaboración propia

Basados en los resultados obtenidos, las referencias E4 y RE son elegidas para la caracterización, esto debido a sus tiempos de secado de 41 s y 1:20 min en vidrio respectivamente, 56 s y 1:15 min en aluminio, adherencia alta de E4 y media de RE, y buena formación de película (Encogimiento bajo y una escritura uniforme) en ambas superficies, estas propiedades son resumidas en la Tabla 4. Es importante resaltar que se encuentran fácilmente en el mercado, ya que referencias como AI que presentaron propiedades favorables (7 s de tiempo de secado aprox. en ambas superficies) son difíciles de adquirir y es por esto que no se caracterizan.

Tabla 4. Marcadores escogidos para caracterizar luego de las pruebas de calidad

Referencia	Tiempo de secado	Encogimiento	Escritura uniforme
E4	56 s	Bajo	Buena
RE	1:15 min	Bajo	Buena

Fuente: elaboración propia





La muestra E4 fue probada en papel acetato y presentó tiempos de 41 s de secado y una escritura uniforme junto a una adherencia alta, esto confirma que es una tinta permanente, la cual junto RE tienen una preparación para ser caracterizadas por FTIR. Esta técnica se utiliza ya que la HPLC y la GC no son posibles por costos y disponibilidad de columnas para sistemas acuosos.

2.3 PREPARACIÓN Y FTIR DE LAS TINTAS SELECCIONADAS (EN, ER, RR y RN) PARA SU CARACTERIZACIÓN

La caracterización por FTIR necesita de una preparación en las muestras, en primera instancia se recurre a centrifugar para separar los compuestos de la tinta haciendo más simple la lectura de los espectros, además, es necesario un proceso de secado para eliminar solventes y principalmente agua, ya que esta última puede interferir en los picos resultantes de la prueba.

En el Cuadro 6 se mencionan los equipos utilizados tanto en la preparación de las muestras como en el ensayo de la técnica FTIR. Las especificaciones técnicas son descritas para cada equipo.

Cuadro 6. Equipos utilizados en preparación de muestras y técnica FTIR con sus respectivas especificaciones técnicas

Equipo	Especificaciones técnicas	Imagen
Deshumificador Whirlpool	-Frecuencia de operación: 60 Hz -Tensión de alimentación: 127 V -Potencia: 300 W	
IR prestige -21	-Usado para NIR, MIR y FIR. -Gran variedad de accesorios para varias aplicaciones -Software poderoso que mejora el rendimiento. -Rango número de onda: 1800-350 cm ⁻¹	
Heraeus Megafuge 8	-Velocidad máxima: 16000 rpm -Velocidad mínima: 300 rpm -Temperatura: -10°C a +50°C -Humedad: 15% a 85%	
Horno Hotbox Oven Size 1	-Tamaño interno: 480x330x330 mm -Temperatura máxima: 200°C -Dimensiones externas: 585x470x580 mm	

Fuente: elaboración propia

2.3.1 Centrifugación. para los análisis correspondientes de FTIR, fueron usadas las referencias escogidas anteriormente en dos colores, mostradas en el Cuadro 7, con las abreviaturas que se usarán hasta los resultados:

Cuadro 7. Referencias de tintas que serán caracterizadas con sus respectivas abreviaturas

Referencia	Abreviatura
E4 negra	EN
E4 roja	ER
RE negra	RN
RE roja	RR

Fuente: elaboración propia

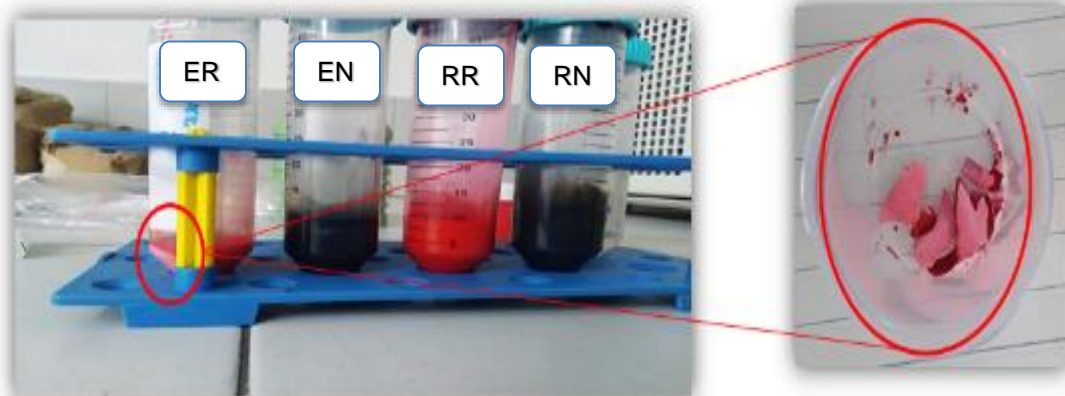
El procedimiento se basó en el libro “Analysis and deformation of polymeric materials”, del cual se espera que en el sobrenadante permanecerán las resinas, solventes y aditivos, mientras que en el precipitado los pigmentos y las cargas. Esta

centrifugación se hace con el objetivo de preparar las muestras para el FTIR, esperando encontrar diferentes componentes en sobrenadante y precipitado, haciendo más sencilla la lectura del infrarrojo⁶⁶.

En primer lugar, se realizó la extracción de las tintas de los marcadores, estas muestras se llevaron a una centrífuga Heraeus™ Megafuge™ a unas condiciones de 6000 rpm durante 5 minutos y a una temperatura de 17 °C, con el fin de separar los compuestos de la tinta, para esto, se utilizan aproximadamente 10 mL de muestra por cada tinta y se agregan a unos tubos Eppendorf, pesándolos previamente para asegurarse que haya un balance y no se generen grandes vibraciones en el equipo⁶⁷.

Al finalizar este procedimiento, se observaron ciertas diferencias en las muestras (Figura 26), la tinta ER fue la única que sedimentó obteniendo un sólido blanco, sin embargo, las tintas restantes no precipitaron, algunas de las causas pueden ser debido a su alta estabilidad, por falta de tiempo en el equipo o los rpm.

Figura 26. Resultados de las muestras de tintas de izq., a dcha., ER, EN, RR y RN luego de centrifugación donde se identifica un precipitado en ER distinto



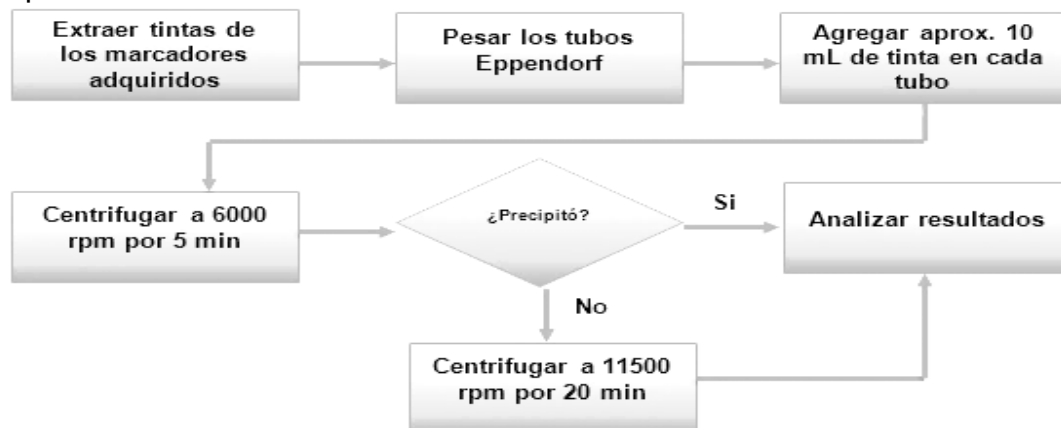
Fuente: elaboración propia

Puesto que se evidenciaron tres muestras que no separaron, se realizaron las pruebas de centrifugación de las tres tintas restantes, siguiendo la Figura 27.

⁶⁶ GOOCH, Jan. Analysis and Deformulation of Polymeric Materials: Paints, plastics, adhesives and inks. Atlanta, 2002. P. 226.

⁶⁷ PÉREZ, Alejandro. Universidad pontificia javeriana. 2019.

Figura 27. Procedimiento usado para centrifugación de tintas permanentes adquiridas en el mercado



Fuente: elaboración propia

En este caso, se observa que todas las muestras precipitaron, obteniendo una consistencia viscosa en el fondo y en el sobrenadante una apariencia lechosa, mostrados en la Figura 28.

Figura 28. Precipitado de la muestra RR (Izq.) de consistencia viscosa y sobrenadante de la muestra RN (dcha.) con apariencia lechosa



Fuente: elaboración propia

Estos ensayos dan una idea previa de algunos componentes en las tintas, por ejemplo, la apariencia lechosa en el sobrenadante sugiere una resina en emulsión, lo cual era esperado según la literatura, como lo expuesto en la patente "*Permanent aqueous marker inks including silicone*" donde mencionan que la resina debe estar preferiblemente en emulsión, aunque se pueda utilizar una soluble en agua⁶⁸; las emulsiones presentan este aspecto debido a que la luz se dispersa por igual entre

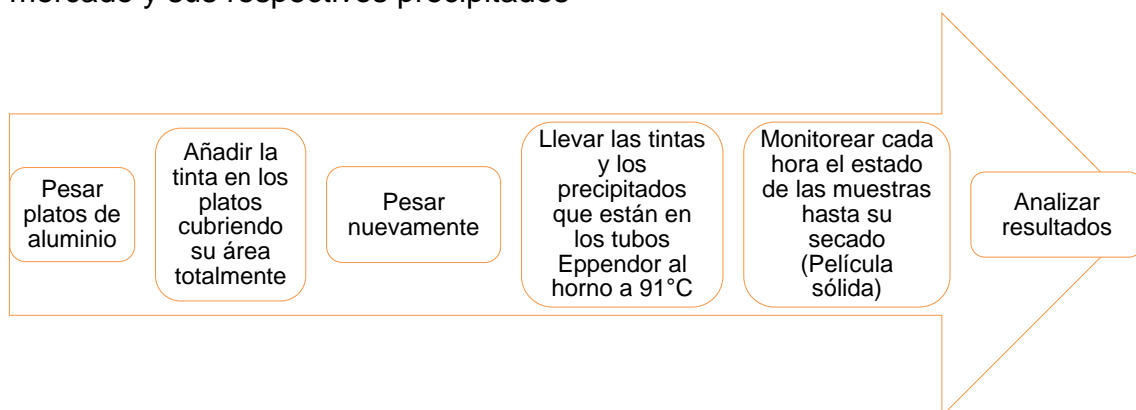
⁶⁸ LOFTIN, Rachel y SANBORN, Kimberly. Permanent aqueous marker inks including silicone. Canadá, 1998. P. 5.

los componentes, incluso pueden aparecer ligeramente azules al estar diluidas⁶⁹. En segunda instancia, tanto el sobrenadante como el precipitado presentaron color, quedando como opciones el uso de colorante y pigmento o un pigmento ultrafino; según las patentes encontradas es usual pigmentos en dispersión para una mezcla uniforme con tamaños de partícula entre 0.05-0.5 micrones ya que será una tinta utilizada en instrumentos de marcado y esto garantiza buenos resultados en una punta porosa⁷⁰, además, un tamaño de partícula menor a 0.5 micrones es preferible para evitar asentamientos en la tinta⁷¹.

Estos dos factores podrían explicar por qué fue necesario una segunda centrifugación, al tener una resina en emulsión con tamaños de partícula típicamente entre 100-500 nm⁷² y pigmentos en dispersión, la estabilidad de la tinta es alta, a diferencia de la ER, de la cual puede inferirse una resina soluble lo que la hace menos estable.

2.3.2 Pruebas de secado para las tintas EN, RR y RN. este procedimiento es necesario para remover el agua presente en las muestras de tintas, dado que tiene una fuerte absorción en la región infrarroja, su presencia en el FTIR solapa los picos de interés⁷³, el secado de las diferentes muestras se realizó en un tiempo aproximado de 6 horas, para esto se usan unos platos de aluminio pesados previamente (2.54 g) en una balanza Ohaus Adventurer Pro modelo AV3102. Las tintas se añaden sobre estos cubriendo toda el área superficial y los precipitados se dejan en los tubos Eppendorf, para ser llevados a un horno Hotbox Oven Size 1 (Estufa Gallenkamp) a una temperatura de 91 °C. El procedimiento completo se explica en la Figura 29.

Figura 29. Procedimiento usado para secar tintas permanentes adquiridas en el mercado y sus respectivos precipitados



Fuente: PELIKAN COLOMBIA S.A.S. 2019

⁶⁹ ANÓNIMO. ¿Qué es una emulsión? Definición y ejemplos. 2018.

⁷⁰ MOTT. Op cit., p. 3.

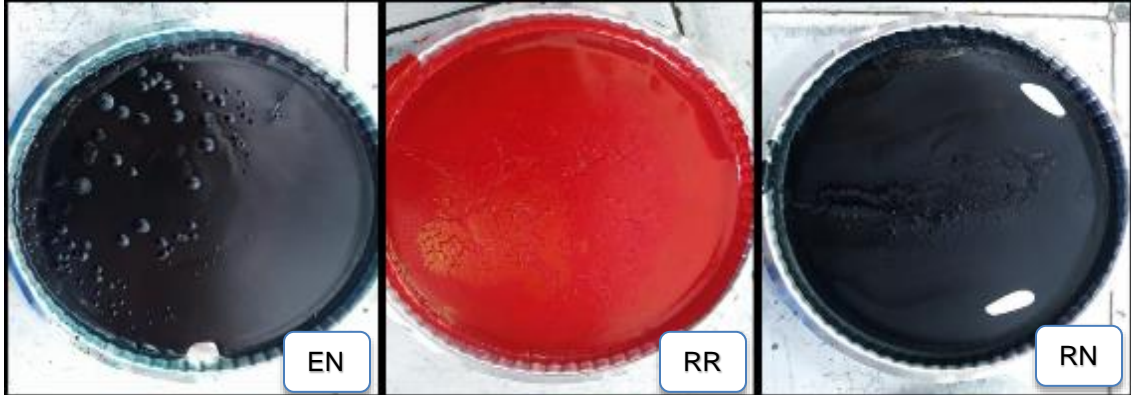
⁷¹ LOFTIN. Op cit., p.4.

⁷² LAMBOURNE, R y STRIVENS, T. Op cit., P. 54.

⁷³ SERRANO. Op. cit., p. 17.

En 2:30 h, los precipitados están completamente secos, por otro lado, las tintas tuvieron un tiempo adicional para su secado de 3 h y 17 min; los resultados de apariencia física se observan en la Figura 30.

Figura 30. Muestras de tintas secas luego de tres horas en el horno a 60°C de izq., a dcha., EN, RR y RN



Fuente: elaboración propia

Los pesos antes y después del secado para cada tinta se evidencian en la Tabla 5.

Tabla 5. Peso de las tintas y precipitados antes y después del secado

Tipo de tintas	Peso tinta antes del secado (g)	Peso tinta después del secado (g)	Sólidos (%)
RN	4,02	3,55	24
RR	4,03	3,54	24
EN	7,00	4,83	32

Fuente: elaboración propia

En la Figura 30, luego de prueba de secado se pueden llegar a presentar algunas irregularidades en las adherencias superficiales de la tinta seca con el plato de aluminio. Por ejemplo, en la EN se observan unos pequeñas aglomeraciones de sustancia con diferentes tamaños lo que se conoce como retención de burbujas; en las otras tintas (RR, RN) se observa una característica de cuarteo o encogimiento, presentando también diferencias de tonalidad del color sobre los platos de aluminio conocido como flotación⁷⁴. Estas irregularidades pueden estar asociadas principalmente a una separación espontánea de la dispersión del pigmento debido a la pérdida de estabilidad coloidal, sugiriendo uso de pigmentos y no de colorantes.

Respecto a lo evidenciado en la Tabla 5, con los pesos obtenidos se realiza el cálculo para la medición de porcentajes de sólidos de cada tinta basándose en el

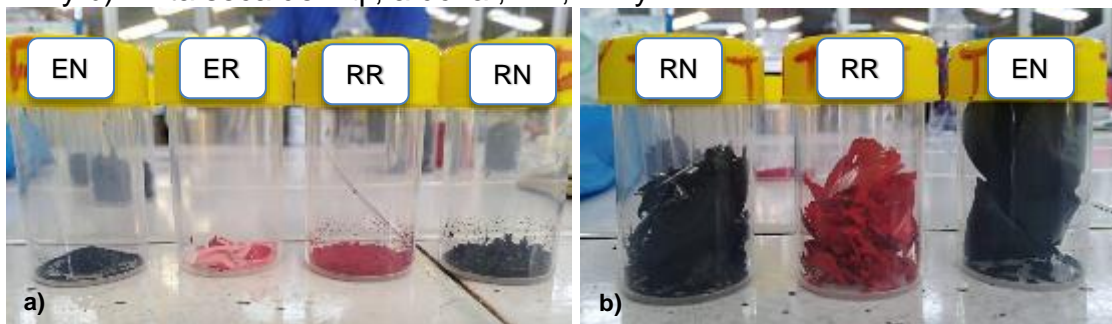
⁷⁴ LAMBOURNE. Op cit., p. 15.

peso total de la muestra antes y después del secado, los cuales corresponden a: 24% de RN, RR y de 32% de EN, que corresponde a todos los componentes no volátiles presentes en la tinta. Estimando así, que los solventes incluyendo agua están en un rango de 65% y 70 % de la proporción tinta/solvente.

Estos porcentajes son representativos porque establecen un parámetro de calidad en la formulación de la tinta, ya que si el porcentaje de sólidos es muy alto se debe lograr una estabilización en el momento de su uso debido a que se debe agregar solvente. Esto también puede llegar a generar demora en la etapa de proceso, y si por el contrario es muy bajo, la resina no estará completamente disuelta afectando la dispersión del pigmento y su uniformidad al momento de la aplicación⁷⁵. Al momento de retirar las muestras secas de los platos de aluminio y de los tubos Eppendorf, se debe evitar al máximo la contaminación de las mismas debido a la sensibilidad que presenta el equipo FTIR, por lo que preferiblemente se deben mantener en unos recipientes sellados.

En la Figura 31a los precipitados muestran una textura similar a la de un polvo fino, de colores opacos como un pigmento, a diferencia de la ER donde se presenta un sólido, que se estima es una resina acrílica, ya que estas son usadas para fabricar dentaduras parciales o totales⁷⁶. Por otra parte, las tintas secas (31b) tienen una apariencia elástica con características similares a una resina vinílica, por ejemplo, el polivinil acrilato**, que tiene este tipo de apariencia⁷⁷. Estos son resultados esperados ya que normalmente las resinas acrílicas son las utilizadas en tintas base agua⁷⁸, sin embargo, los copolímeros acrílicos con estireno también se han usado⁷⁹.

Figura 31. Muestras para FTIR. a) Precipitado seco de izq., a dcha., EN, ER, RR, y RN y b) Tinta seca de izq., a dcha., RN, RR y EN



Fuente: elaboración propia

⁷⁵ LAURENT, Juan. Análisis de desempeño del proceso de producción de tinta para impresión flexográfica. 2015. P 49.

⁷⁶ TELLEZ, Rodrigo. Práctica 13: "Resina Acrílica". 2006.

⁷⁷ Quiminet. Usos y aplicaciones del acetato de polivinilo. 2012.

⁷⁸ SHEPHERD, William. Water-based ink composition containing acrylic copolymer, polyurethane and rosin or resin component. Nueva Zelanda, 1992. P. 1-2.

⁷⁹ SASAKI, Keijyou, *et al.* Ink emulsion composition and water-based ink. Japón, 2018. P. 4.

2.3.3 FTIR de las muestras. una vez realizado el secado de las muestras de las tintas, se llevaron a su análisis para el FTIR con el objetivo de caracterizarlas e identificar los grupos funcionales más relevantes presentes. Se utiliza KBr para solubilizar las muestras, esto debido a que el material en cuestión debe ser transparente a la radiación incidente y los haluros alcalinos son los que más se emplean en los métodos de transmisión, el KBr (Anexo B) es el más usado por su amplio rango de transmisión de $40000-400\text{ cm}^{-1}$ ⁸⁰.

Para contrarrestar factores externos que afecten estos análisis, se dispone de un Deshumidificador Whirlpool, reduciendo así la humedad en el ambiente, se utiliza acetona/etanol para limpiar los utensilios de laboratorio (mortero, mini espátula) y accesorios después de cada muestra asegurando que no haya contaminación cruzada. Se utiliza la técnica de formación de pastilla de KBr, primero se agrega menos de 1 mg de muestra (tinta o precipitado seco) en un mortero y se solubiliza con 100-300 mg de KBr, el cambio de color asegura que está bien mezclado (Figura 32).

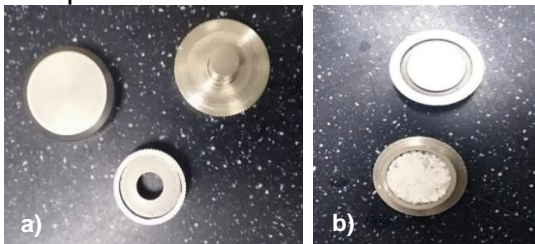
Figura 32. Muestra de tinta seca con KBr después del proceso de solubilización para la preparación al FTIR



Fuente: elaboración propia

Esta mezcla se coloca en un pastillero para ser sometido a presión utilizando una prensa manual, compactando hasta formar una fina película que debe ser transparente (Figura 33).

Figura 33. a) Pastillero sin muestra y b) Pastillero con muestra seca solubilizada en KBr para el FTIR



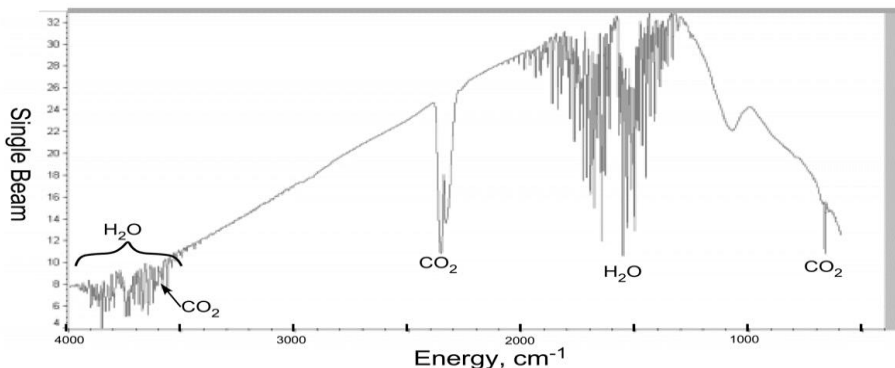
Fuente: elaboración propia

⁸⁰ SERRANO. Op cit., p. 14.

** Miembro de la familia de ésteres de vinilo más fácilmente obtenible y usado principalmente en pegamentos

Esta pastilla es colocada en la trayectoria del haz de luz del equipo. Antes de realizar la prueba se debe realizar un *Background* como el de la Figura 34, para que los componentes atmosféricos como dióxido de carbono y agua se no se consideren en el espectro resultante, sino que se resten automáticamente de cada espectro⁸¹.

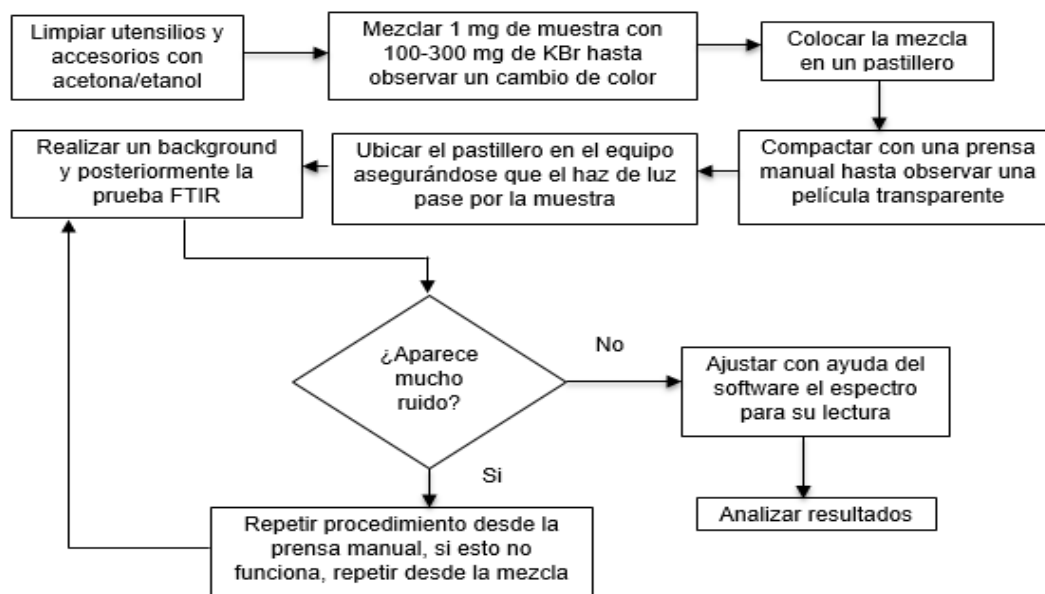
Figura 34. Background de un espectro evidenciando picos para H₂O Y CO₂



Fuente: Index of /FTIR/Literature/General. Disponible en: <https://mmrc.caltech.edu/FTIR/Literature/General/>

Finalmente, con ayuda del software⁸², se obtienen los infrarrojos con picos claros para la lectura. La prueba está descrita en la Figura 35.

Figura 35. Procedimiento para realizar el FTIR con las muestras secas de tinta y precipitado



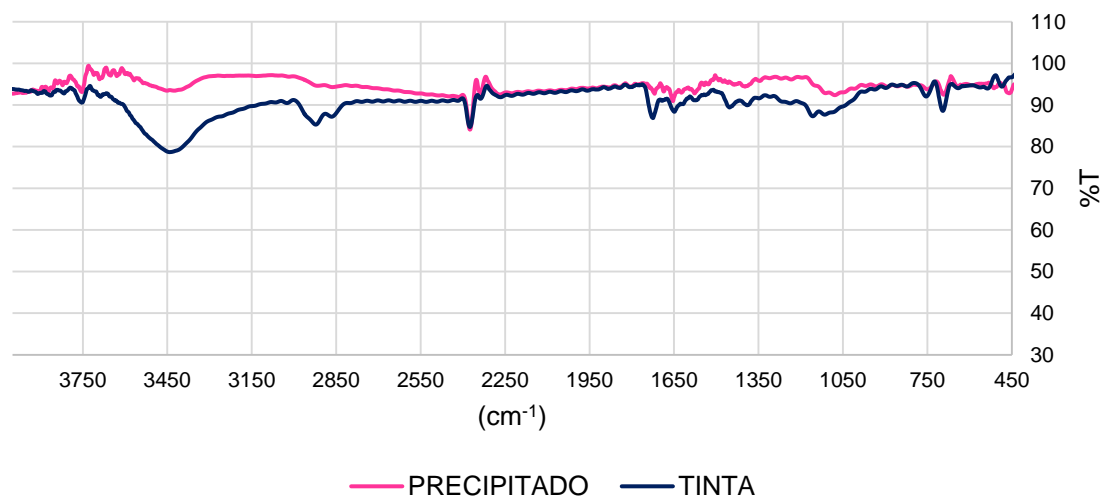
Fuente: elaboración propia

⁸¹ K. Gable. FTIR espectroscopia. 2013.

⁸² Software incorporado en el equipo IR Prestige 21 Shimadzu

2.3.4 Resultados del FTIR para las muestras de tintas seleccionadas. en primera medida, al obtener los infrarrojos (IR) de las muestras (ER, EN, RR, RN) se identificó dióxido de carbono por las bandas en 2345 y 2640 cm^{-1} ⁸³, por ello, son picos descartados en la lectura. Por otra parte, es en este punto donde se comprobará si la centrifugación previa funcionó para separar los pigmentos de la tinta y así poder descartar algunos picos, ya que el objetivo principal de este ensayo es identificar el tipo de resina, comparando con las encontradas en bibliografía. Se tomó la muestra EN, (Figura 36), la cual no presenta una diferencia significativa entre la tinta con su respectivo precipitado, es decir, los picos no están en longitudes de onda distintas. Lo anterior, afirma que el pigmento no se separó en su totalidad de la tinta, esto puede ser debido a que la resina en emulsión confiere alta estabilidad por tener tamaños de partícula entre 10-500 nm que mantienen propiedades de sedimentación⁸⁴, al igual que los pigmentos como se mencionó anteriormente, haciendo que por su tamaño fino queden presentes en sobrenadante y precipitado.

Figura 36. Comparación espectros FTIR tinta seca y precipitado seco (EN)



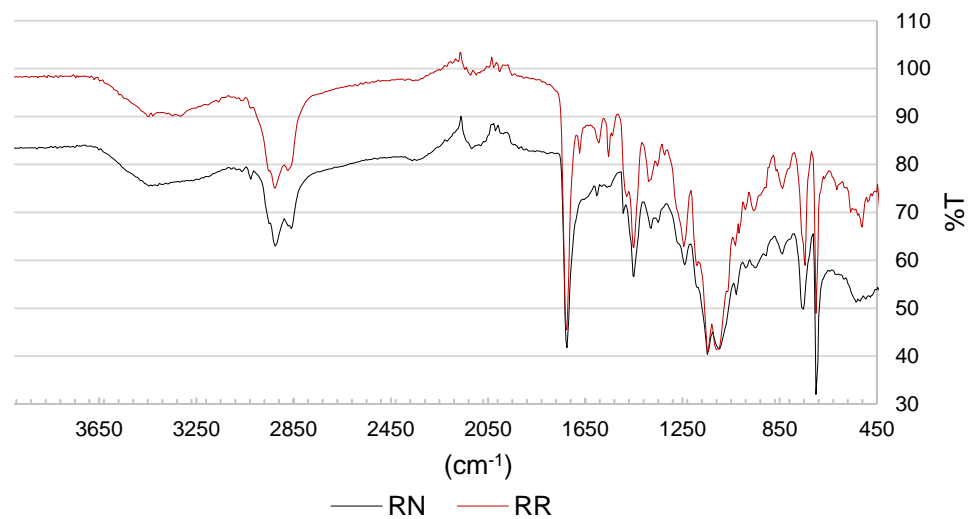
Fuente: elaboración propia

En segunda instancia, se realizó la comparación entre las tintas RN y RR, con el fin de observar alguna diferencia ante el pigmento usado, ya que son de un color distinto, pero nuevamente no hay una diferencia notable en los picos (Figura 37), de lo cual se puede inferir que la resina es la que está en mayor proporción y puede tapar picos de los pigmentos.

⁸³ UHEREK, Elmar. Técnicas de medida - la espectroscopía. 2004.

⁸⁴ SASAKI. Op cit., p.2.

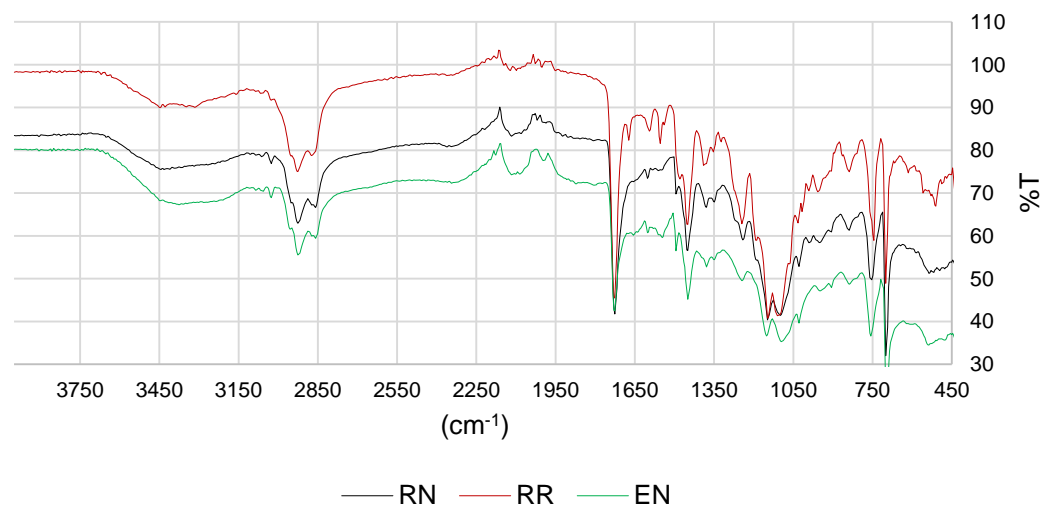
Figura 37. Comparación de los espectros FTIR de las tintas RE (color rojo y negro)



Fuente: elaboración propia

Finalmente, se comprueba que tres de las cuatro tintas tienen los mismos picos (Figura 38) facilitando la lectura del IR, donde la cuarta tinta (ER) será analizada más adelante por tener un resultado diferente.

Figura 38. Comparación de los espectros FTIR de las tintas RN, RR y EN

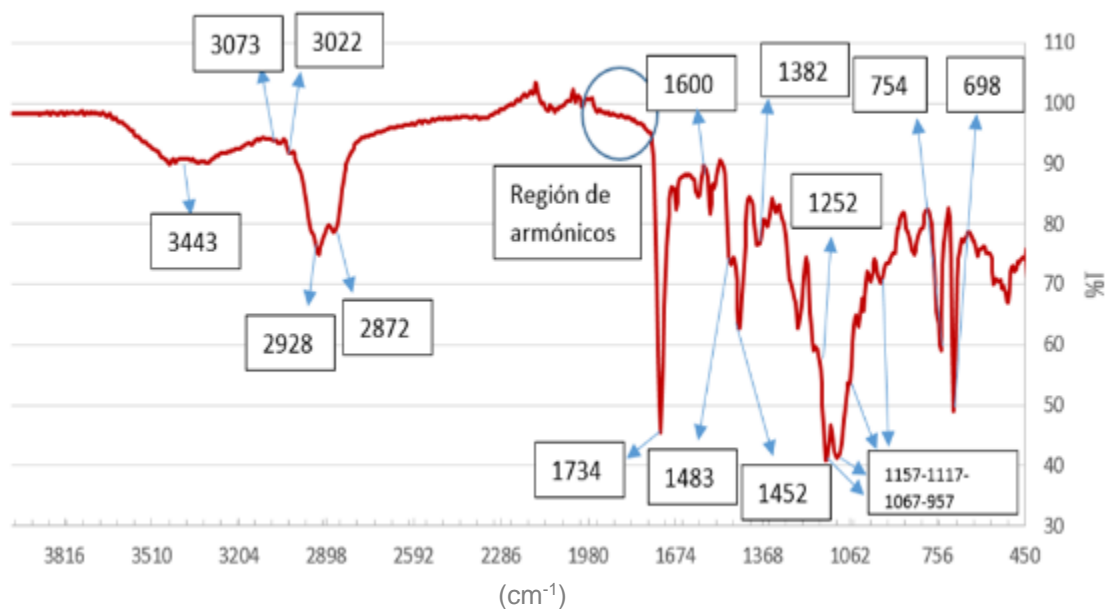


Fuente: elaboración propia

Teniendo en cuenta lo analizado anteriormente, se puede tomar el IR de cualquiera de las tres muestras (EN, RR, RN) sea el pigmento o la tinta, arrojando el mismo resultado luego de la lectura; en este caso se eligió el IR de la tinta RR, para la cual

se encontraron los picos observados en la Figura 39, que luego de una revisión bibliográfica pudieron identificarse^{85, 86, 87,88} (Tabla 6).

Figura 39. Identificación de los diferentes picos en el espectro tomando como base la muestra RR



Fuente: elaboración propia

⁸⁵ AVILA, Fernanda. Identificación Espectroscópica de Compuestos Orgánicos. Fecha de consulta: 23 ene 2019. P. 1-27.

⁸⁶ ROJO, Francisco. Tablas de espectroscopía infrarroja. Fecha de consulta: 23 ene 2019.

⁸⁷ POSADA, Jhon. Infrarrojo con Transformada de Fourier, FT-IR. 2008. P. 73-87.

⁸⁸ ARREDONDO, Alejandro, *et al.* MATRIZ A PARTIR DE UN HIDROGEL DE ALCOHOL POLIVINÍLICO (PVA) COMBINADA CON SULFADIAZINA DE PLATA CON POTENCIAL APLICACION EN EL MANEJO Y CONTROL DE LA SEPSIS EN HERIDAS DÉRMICAS. Colombia. 2011. P. 178-187.

Tabla 6. Asignación de bandas a los diferentes picos

Longitud de onda (cm⁻¹)	Asignación de bandas
3443	-OH Polimérico
3073 y 3022	Tensión -CH aromáticos
2928 y 2872	Tensión -CH alifáticos -CH ₂ -
1660-2000	Sobretono de las flexiones fuera del campo C-H y combinaciones
1734	Tensión -C=O grupo éster
1600	Tensión anillo aromático C=C
1483 y 1452	Vibraciones de flexión C-H
1382	Vibraciones de flexión -CH ₃ -
1252	Estiramiento C-O
1157, 1117, 1067 y 957	Estiramiento C-C y C-O
754 y 698	Monosustitución del anillo bencénico

Fuente: elaboración propia

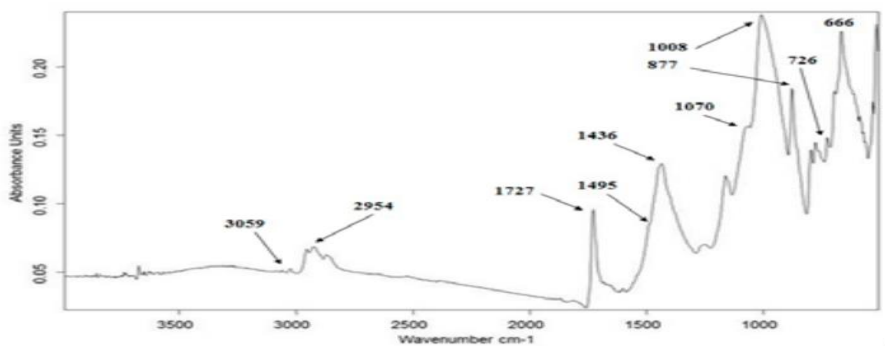
Una vez han sido identificados los picos con sus respectivos grupos funcionales, es importante tener una idea de lo que se está buscando en el IR, en este caso por bibliografía se sabe que la resina puede ser de tipo acrílica o estireno acrílica principalmente (Ver Anexo C), y es precisamente eso lo que se desea comprobar en la lectura del espectro.

Con ayuda de un espectro analizado en el artículo “Estudio del comportamiento de pinturas acrílicas sobre tablero contrachapado tras envejecimiento artificial”⁸⁹ se logra confirmar la presencia de una resina estireno acrílica. Este espectro fue

⁸⁹ TALAMANTES, Piquer, *et al.* Estudio del comportamiento de pinturas acrílicas sobre tablero contrachapado tras envejecimiento artificial. 2017. P. 261.

realizado con el accesorio ATR, que es el ideal para muestras sólidas, sin embargo, es comparativo ya que para caracterizar las tintas se realiza el método de la pastilla que también puede ser usado. En la Figura 40, se observa el espectro.

Figura 40. Espectro FTIR-ATR obtenido de la muestra extraída de la imprimación Gesso Acrílico Vidal® donde se detallan las bandas de absorción más significativas

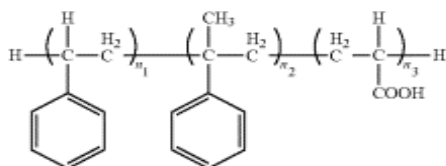


Nota: Donde se reporta la intensidad en unidades de absorbancia arbitrarias y la longitud de onda en 1/cm

Fuente: TALAMANTES, Piquer, *et al.* Estudio del comportamiento de pinturas acrílicas sobre tablero contrachapado tras envejecimiento artificial. 2017.

El estireno se confirma por ciertas bandas como tensiones de –CH aromáticos en 3073 y 3022, tensión de anillo aromático C=C en 1600, y finalmente los picos en 754 y 698 que por su intensidad y ancho sugieren la monosustitución del anillo bencénico. En la Figura 41, se presenta la estructura de un copolímero estireno-acrílico, en la cual se encuentran los grupos funcionales expuestos anteriormente.

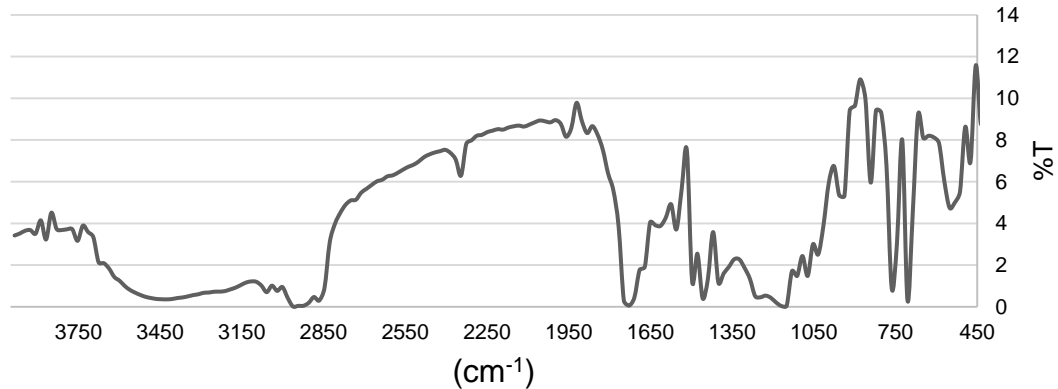
Figura 41. Copolímero estireno-acrílico



Fuente: SASAKI, Keijyou, *et al.* Ink emulsion composition and water-based ink. 2018

Finalmente, para corroborar la lectura, se hace la prueba FTIR para una resina de butil acrilato y estireno, encontrada en el mercado. Como se evidencia en la Figura 42, los picos de este espectro son similares a los encontrados en las tintas, incluyendo los característicos del estireno.

Figura 42. Espectro FTIR de una resina estireno acrílica encontrada en el mercado



Fuente: elaboración propia

Por otra parte, como se mencionó anteriormente la tinta ER presento picos distintos a los explicados para presencia de estireno, esto infiere el uso de una resina acrílica, la cual concuerda con la expuesto en la centrifugación, la diferencia en la lectura se observa en la Figura 43, donde se enfoca las bandas en 754 y 698 de la huella dactilar.

Figura 43. Comparación entre tinta EN (arriba) y tinta ER (abajo). En el círculo (diagrama superior) se encuentran las bandas características de estireno, mientras que para ER, en el círculo no se evidencian estos picos

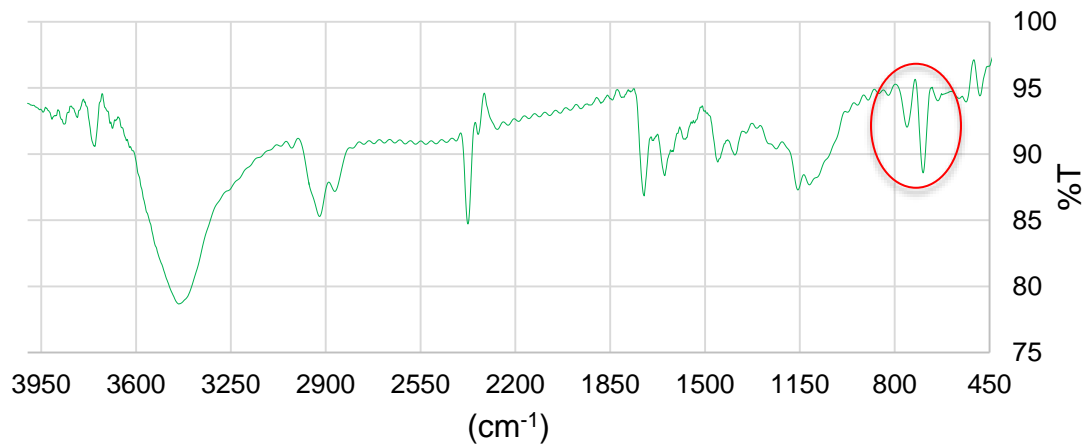
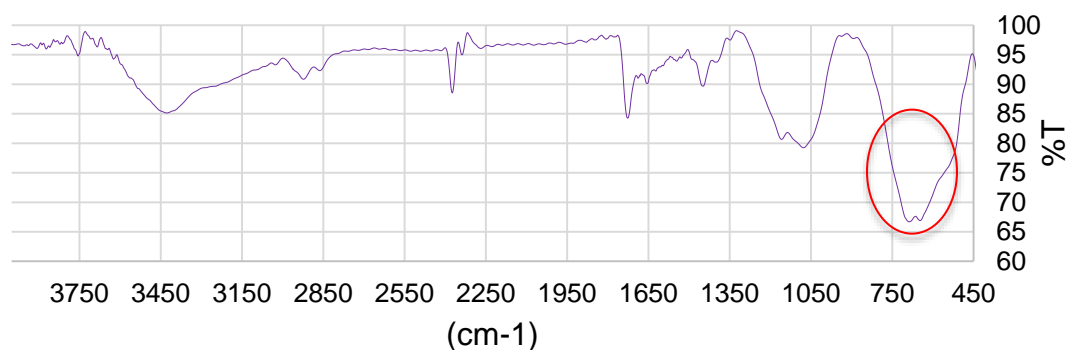


Figura 43. (Continuación)



Fuente: elaboración propia

2.4 CROMATOGRAFÍA EN PAPEL

Esta técnica se fundamenta en separar mezclas de pigmentos y/o colorantes para comprobar si solo se usa un color o es una combinación compleja de varios en la formulación de las tintas⁹⁰. La prueba se realiza con el fin de confirmar el uso de pigmentos. Para esto, se utilizaron los precipitados de las tintas RR y RN. Se tiene como fase móvil dipropilenglicol metil éter (Anexo D) y como fase estacionaria la mezcla de los pigmentos extraídos en la centrifugación con propanol (Anexo E) evidenciado en la Figura 44, debido a la afinidad química o propiedades similares entre los componentes a analizar, para que así se desplace el pigmento por capilaridad.

Figura 44. Solubilización del precipitado rojo (RR) y negro (RN) con propanol

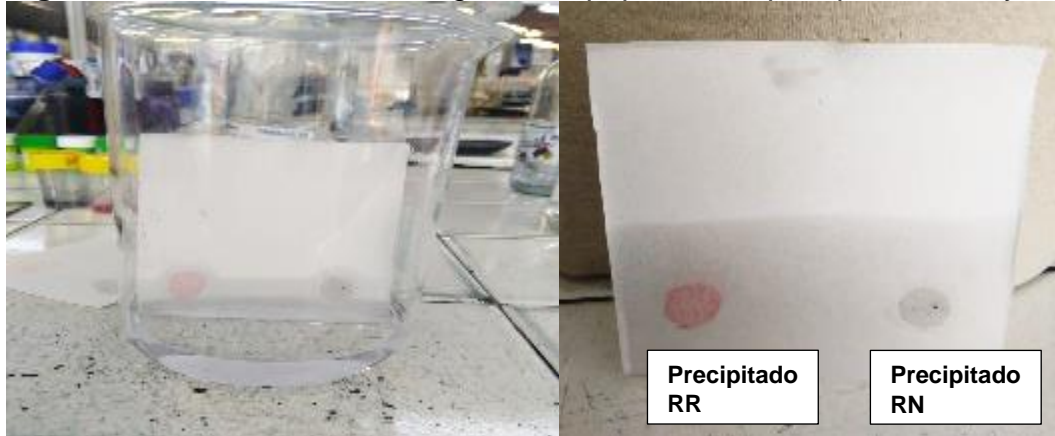


Fuente: elaboración propia

⁹⁰ IZZO, Francesca, et al. Multi-analytical investigation on felt-tip pen inks: Formulation and preliminary photo-degradation study. Netherlands, 2016. P. 923.

En la Figura 45, no se observa ningún desplazamiento de diferentes colores a través del papel, por tal motivo se infiere que no hay mezcla de pigmentos en estas formulaciones.

Figura 45. Muestra de cromatografía en papel de los precipitados RR y RN



Fuente: elaboración propia

2.5 MATERIAS PRIMAS SELECCIONADAS

Principalmente, es necesario evaluar las materias primas encontradas en las diferentes patentes, las cuales, aunque podrían funcionar, deben ser limitadas por sus restricciones legales tanto en el Reglamento de la Agencia Europea de Química (REACH) como en la lista de estupefacientes colombiana; solo serán consideradas aquellas que no estén prohibidas o que tengan permitido un porcentaje que pueda usarse en la tinta. En el Cuadro 8, se observan las diferentes materias primas que tienen algún tipo de restricción, sin embargo, la lista de familias químicas completa para cada componente de la tinta puede ser consultada en el Anexo B, cabe aclarar que los pigmentos no serán expuestos ya que son muchos los encontrados en bibliografía y su elección depende del color deseado, es decir, su colour index, que es un sistema internacional para designar un nombre y número a todos los pigmentos.

Cuadro 8. Materias primas utilizadas para formulación tintas base agua permanente con alguna restricción legal

Materias Primas		Restricciones Legales	
		Normatividad Colombiana/ Uso de estupefacientes	Normatividad Europea ECHA (2019)
Solventes	Dietilenglicol	NTC 6018-Sujeto a control de ICA. /No se encuentra restringida	Sustancia evaluada.
	Propilenglicol	Sujeto a control de ICA.	No se encuentra restringida
	Metanol	NTC 6018-Sustancia prohibida/ Restringida	Sustancia evaluada.
Surfactantes	Monoetanolamina	----	Sustancia evaluada
	ZONYL FSA (25% de fluorotensioactivo, 37,5% de alcohol isopropílico y 37,5% de agua.)	----	Productos discontinuados por tener fluorocarbonos, que son tóxicos para la vida acuática con efectos de larga duración, causan irritación grave en los ojos, la piel y puede causar afecciones respiratorias
	ZONYL FSN (2-(PERFLUOROALKYL)ETHANOL)		
Conservantes	Metil-p-hidroxibenzoato	----	Sustancia evaluada

Fuente: elaboración propia

Cuadro 9. Materias primas seleccionadas para la formulación de tintas permanentes base agua

Componentes	Materias Primas	Características de selección
Dispersión de pigmentos	-Negro (C.I. DISPERSE BLACK 7) -Rojo (C.I. DISPERSE RED 112) -Azul (C.I. DISPERSE BLUE 15:3) -Verde (C.I. DISPERSE GREEN 7)	-Solubilidad en agua -pH amplio (6-10) -Tamaño de partícula (<0.5 µm) -Datos de resistencia (Luz, alcalinidad, acidez y agua)
Solventes (para disminuir tiempo de secado y humectantes)	-Dipropilenglicol monometil éter o Metoxi-1-2 propanol -Propanol y etanol -Polietilenglicol y glicerina (Humectantes)	-Solubilidad en agua -Coalescencia -Volatilidad media a alta
Surfactantes	-Basados en glicol: Tetramethyl-5-decyne-4,7-diol, 2,4,7,9 -Siloxano modificado con poliéter -4-nonilfenoxi polietoxi polipropoxi etilacetato -Poli(oxi-1,2-etanodiol), alfa-(fenilmetil)-omega- (1,1,3,3-tetrametilbutil) fenoxi -Propoxilado etoxilado de C12-14-tert-alkuil aminas -Otros como coco-glucósido no iónico	-Solubilidad en agua -pH (6-10) -No iónicos -Poca formación de espuma -Punto de fluidez bajo (≤8°C) -HLB (8-13+) -Sin Flúor
Biocidas	-Etilhexilglicerina en fenoxietanol -Clorfenesina en fenoxietanol -Ácido benzoico -Fenilpropanol	-pH amplio (4-10) -Solubilidad en agua -Grado cosmético -Disponibilidad
Resinas	-Ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico -Copolimero de butil acrilato-estireno -Vinil acrílica silanizada -Aducto fumárico de colofonia -Copolimeros acrílicos	-Emulsión -pH neutro a básico (7-10) -Compatibilidad con pigmentos -Bajo COV -Resistencia a la intemperie, al agua y a la abrasión

Fuente: elaboración propia

Como se evidencia, hay ciertas sustancias como los surfactantes fluorocarbonados que están restringidas, al igual que algunos biocidas que para su selección se tuvo en cuenta las recomendaciones que los fabricantes brindan, puesto que hay un amplio rango, pero no todos son útiles o adecuados en la formulación. Algunos son menos efectivos contra hongos que contra bacterias o viceversa o se debe comprobar completa afinidad química con la formulación que se realiza. Por otra parte, los biocidas en la actualidad, para garantizar una eficacia prolongada los fabricantes frecuentemente están realizando combinación de sustancias o de compuestos activos⁹¹. Además de esto, los biocidas seleccionados también se verificaron en la norma safety of toys BS EN 71-7:2014 para los cuales es importante tener en cuenta las dosificaciones permitidas (No pueden ser muy altas)⁹², además, en la normatividad colombiana algunos solventes como el metanol están prohibidos; teniendo en cuenta todo esto, y los resultados del FTIR, en el Cuadro 9, se mencionan las materias primas seleccionadas para el desarrollo de la formulación de las tintas, aquellas que se espera proporcionen ciertas características tales como: permanencia, viscosidad constante, adherencia a la mayoría de superficies, resistencia a la luz, brillo (opcional), película homogénea, secado y durabilidad.

Finalmente, la tinta en la que se va a trabajar se compone de solventes, uno que cumple la función de humectante y otro como coalescente o de cadena corta que ayude a minimizar tiempo de secado, un surfactante que genera poca espuma y reduce la tensión superficial del agua, un biocida, dispersiones de pigmento, resinas acrílicas y/o copolímeros vinil-acrílicos y agua como complemento de la formulación, cualquier otra materia prima utilizada es debido a cambios inesperados y ajustes en la formulación, aclarando que cada sustancia utilizada es consultada en la normatividad colombiana y europea.

⁹¹ SCHWEIGGER, E. Manual de pinturas y recubrimientos plásticos. 2005. P. 75

⁹² Safety of toys. Part 7: Finger paints. Requirements and test methods BS EN 71-7:2014. P.19

3. ENSAYOS DE MATERIAS PRIMAS ADQUIRIDAS

La caracterización de tintas permanentes base agua junto a revisión bibliográfica, fue necesaria para encontrar materias primas similares. Es necesario identificar si las sustancias adquiridas son útiles para las formulaciones, es por esto, que se realizan ensayos a cada una de ellas. La solubilidad en agua será uno de los principales factores a evaluar.

3.1 VERIFICACIÓN DE SOLUBILIDAD DE COLOFONIA ESTERIFICADA EN AGUA

Se utiliza un aducto fumarico de colofonia, parcialmente esterificada. De acuerdo a la ficha técnica de la resina solo es dispersable en amoniaco o agua de amina y en alcoholes. En primera instancia, es necesaria la maceración de la colofonia, ya que su presentación es de un sólido color ambar, este procedimiento se confirma que la colofonia no es soluble en agua, por lo tanto, se usa un alcohol amino, con el fin de neutralizar este tipo de resina ácida, haciéndola adecuada para su uso en la formulación base agua.

Se realizan cuatro ensayos para observar el comportamiento de dispersividad de la colofonia en el agua potable, manteniendo constante la cantidad de esta última. El alcohol amino, se agrega en gotas hasta alcanzar pH de 9-10. En el transcurso de la prueba se disminuye la cantidad de resina, para observar si la solubilización no se daba por punto de saturación. Las cantidades de cada materia prima de las pruebas se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Ensayos de solubilidad de colofonia esterificada en agua potable con ayuda de un alcohol amino

Material/ número de ensayo	1	2	3	4
Colofonia esterificada (g)	1.00	1.00	0.86	0.50
Alcohol amino (gotas)	3-10	3-25	3-15	3-50
Agua potable (mL)	60	60	60	60

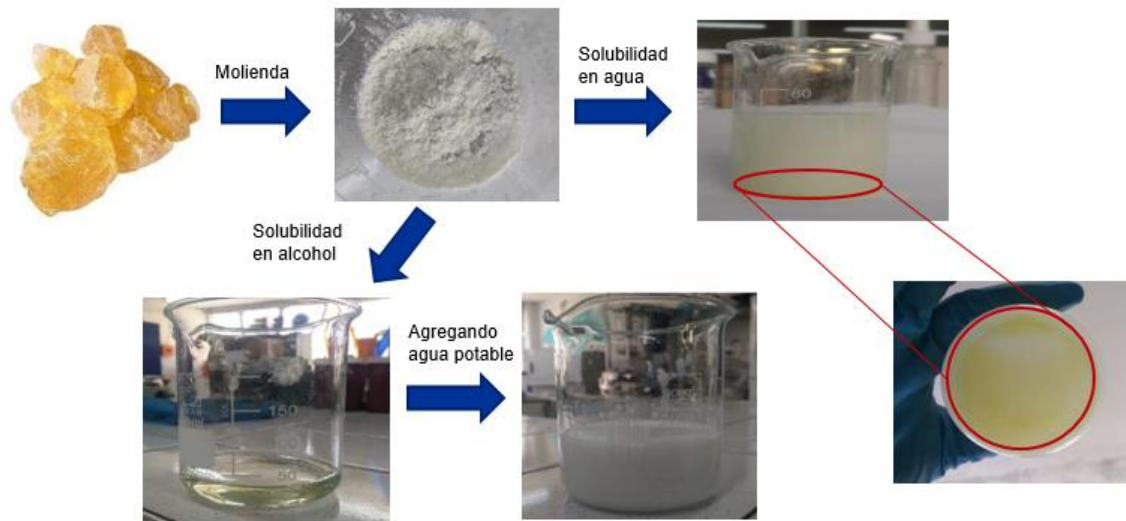
Fuente: elaboración propia

Estos ensayos se realizaron en un agitador magnético con calefacción (IKA modelo: C-MAG HS 7), el cual cuenta con 6 niveles de velocidad, con un rango de 100-1500 rpm. En la ficha técnica no se especifica a qué velocidad corresponde cada nivel, es por esto que en el documento se hablará de los niveles usados. Por ese motivo, las pruebas se realizan del segundo al tercer nivel de velocidad del equipo, en un tiempo aproximado de 10 min a 30°C. Ninguna de las pruebas muestra un resultado

óptimo, porque se observa un precipitado amarillo, es decir, parte de la resina se sedimenta en el fondo del beaker luego de unos minutos, aunque durante la agitación se observe solubilizada.

Posteriormente, se realiza la prueba de solubilidad de la colofonia esterificada en un alcohol. La resina se prueba en un rango de 1-3 g en 20 g de propanol. El procedimiento es el mismo que con agua potable. Para estos ensayos se evidencia completa dispersión de la resina en alcohol, sin presentar sedimentación, lo cual es favorable para su implementación en la tinta. Una vez evidenciado esto, se procede a agregar agua en proporción que complete los 100 g, resultando en un líquido de color blanco lechoso tipo emulsión, que funciona para la formulación. En la Figura 46, se observa el resumen de esta prueba, con las imágenes pertinentes.

Figura 46. Prueba de solubilidad en agua potable y alcohol de la colofonia esterificada para su uso en formulaciones base agua



Fuente: elaboración propia

3.2 SELECCIÓN DE SURFACTANTES SEGÚN FORMACIÓN DE ESPUMA Y TENSIÓN SUPERFICIAL

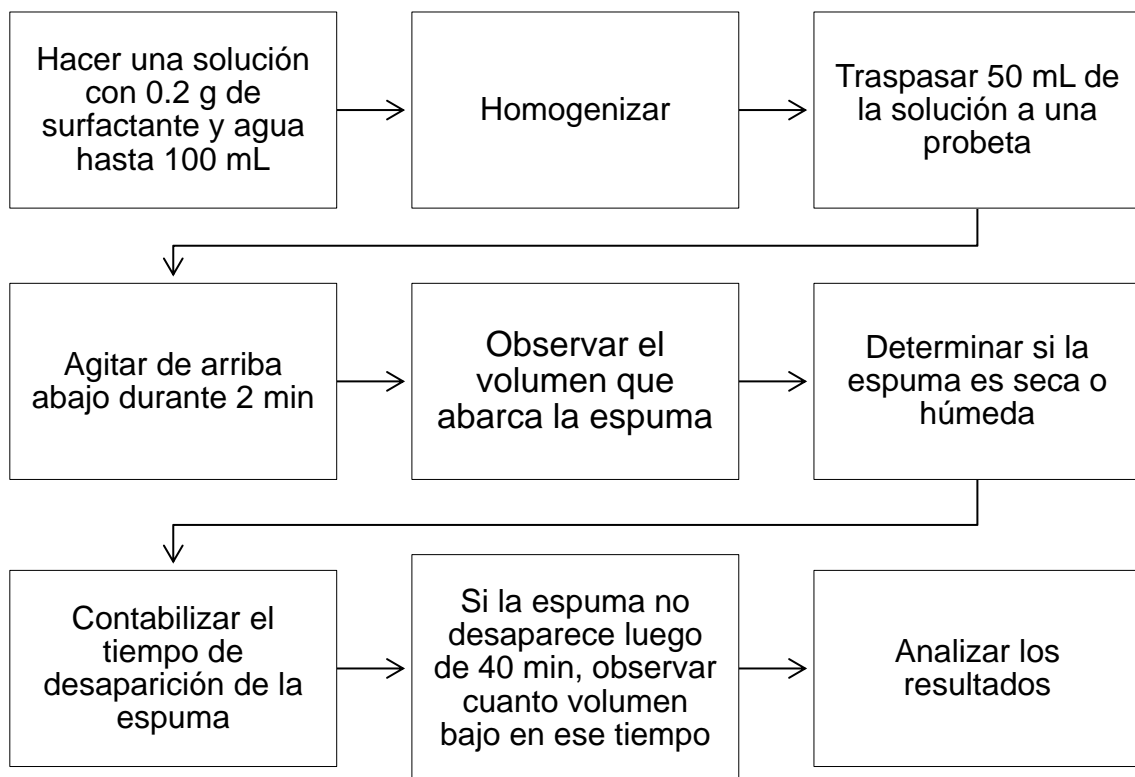
Con el objetivo de seleccionar algunos surfactantes adecuados para la formulación, se realiza un ensayo de formación de espuma y de tensión superficial, con los siguientes seis tipos de surfactantes:

- Texapon ASV 70 (Mezcla de alcohol graso especial éter sulfatos)
- Dehyton MC (Cocoanfoacetato de sodio)
- Dehyton K (Cocamidopropil betaína)

- Plantacare 818 UP (Coco glucósido)
- Plantaren 2000 N (Decil glucósido)
- Plantaren 1200 (Lauril glucósido)

La formación de espuma se analiza según una prueba sugerida por la empresa. Primero, se hacen seis soluciones, cada una con 0.2 g de surfactante, utilizando agua como disolvente hasta los 100 mL. Se homogeniza y se traspasan 50 mL de esta a una probeta. Se agita de arriba a abajo durante 2 minutos, provocando espuma, luego de esto, se contabiliza el tiempo de desaparición de esta. El procedimiento completo se observa en la Figura 47.

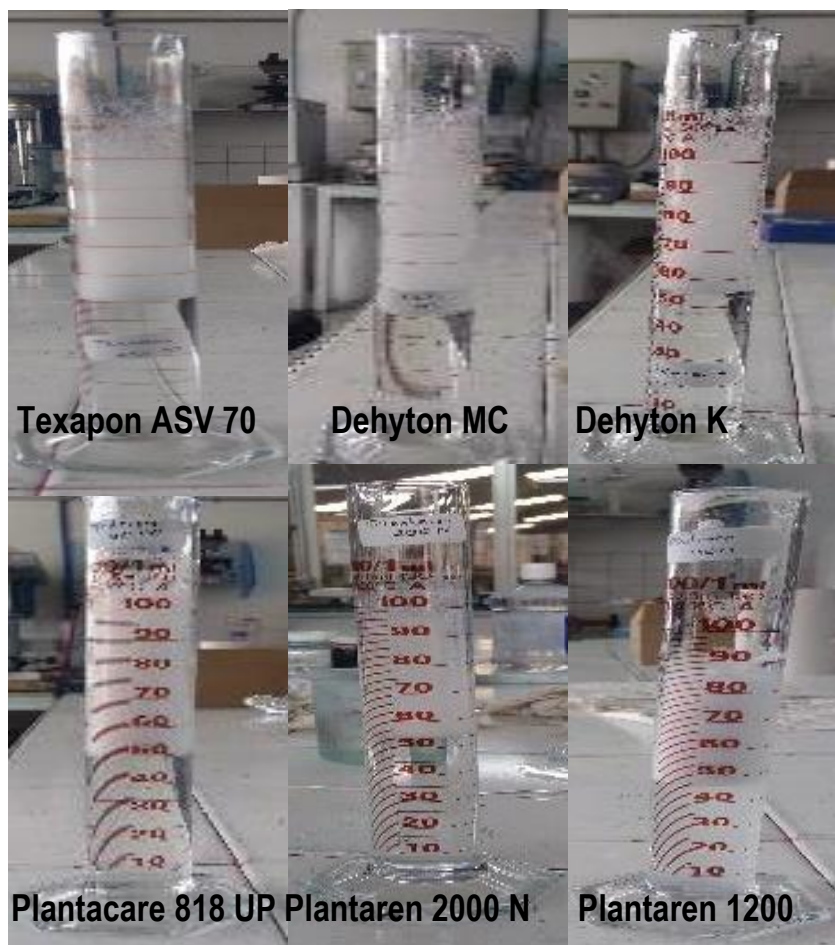
Figura 47. Procedimiento para determinar tiempo de desaparición de espuma de los surfactantes adquiridos



Fuente: PELIKAN COLOMBIA S.A.S. 2019

De manera general, todas las soluciones forman espuma alcanzando los 100 mL de la probeta, con algunas excepciones tales como: Plantacare 818 UP, Plantaren 2000 N y 1200 alcanzando los 80 mL (Figura 48).

Figura 48. Formación de espuma luego de la agitación de cada surfactante



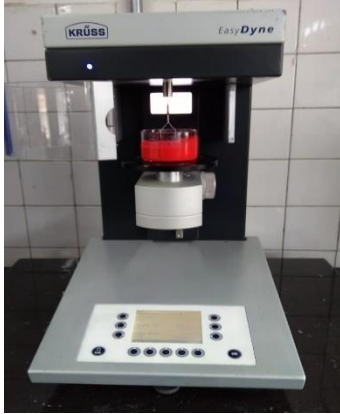
Fuente: elaboración propia

Se puede inducir, que la naturaleza química depende de la formación de espuma, aquellos que tienen una espuma seca (paredes delgadas y burbujas en forma de poliedros) son alcoholes grasos etoxilados y los de espuma húmeda (celdas gruesas y burbujas esféricas) son glucósidos, teniendo así un efecto de adsorción del surfactante en el agua. Cuando se forma la espuma esta sufre un proceso de maduración (tiempo que toma en degradarse completamente), la cual fue incompleta para todas las soluciones, causado por varios mecanismos como: segregación y drenaje gravitacional, la succión capilar y la difusión gaseosa intraburbuja⁹³ (en este caso no se profundizará sobre estos mecanismos ya que no es relevante para el caso). Para la medición de la tensión superficial se utiliza el equipo Kruss de anillo y placa (modelo: K20), aplicando el método del anillo, que actúa por fuerza de mojado en una punta en forma de aro. Por cada solución se debe lavar el

⁹³ SALAGER, Jean-Louis., ANDÉREZ, José María., FORGIARINI Ana. Influencia de la formulación sobre las espumas. [Consultado 13 de abril de 2019]. P. 1-14.

anillo y la placa con alcohol para evitar contaminación. Cada análisis de tensión superficial dura aproximadamente 5 minutos. La Figura 49, muestra el equipo con una tinta a la cual se le tomara la tensión superficial.

Figura 49. Equipo para medir tensión superficial, marca Krüss (Easy Dyne)



Fuente: elaboración propia

Los resultados de tiempo de desaparición de espuma, tipo de espuma y tensión superficial, se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Tiempo de desaparición de espuma, tipo de espuma y tensión superficial de surfactantes

Surfactante	Tiempo de desaparición de espuma (min)	Tipo de espuma	Tensión superficial (mN/m)
Texapon ASV 70	40	Seca	34.8
Dehyton MC	36	Seca	31.1
Dehyton K	40	Seca	33.9
Plantacare 818 UP	38	Húmeda	28.2
Plantaren 2000 N	40	Húmeda	28.2
Plantaren 1200	30	Húmeda	28.1

Fuente: elaboración propia

Según lo anterior, para la selección de los surfactantes se tiene en cuenta aquellos que tienen una formación de espuma baja y un periodo corto de degradación. Se prefiere la espuma húmeda que la seca, ya que esta última tiene baja estabilidad. Así mismo, es importante, que hayan cumplido su funcionalidad de obtener una

tensión superficial menor a la del agua, la cual es 73 mN/m. Aquellos surfactantes que tienen estas características son: Plantacare 818 UP, Plantaren 2000 N, Plantaren 1200, con una tensión promedio final de 28.1 mN/m.

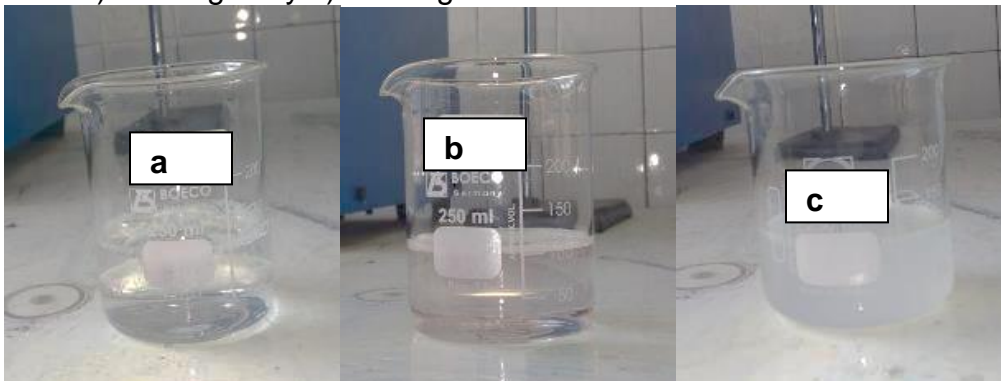
3.3 PRUEBAS DE SOLUBILIDAD DEL BIOCIDA EN AGUA

Como se ha expuesto anteriormente, para prevenir la contaminación microbiológica se utilizan biocidas de grado cosmético. Para este fin, se adquieren estas materias primas:

- Etilhexilglicerina en fenoxietanol
- Fenoxietanol

Al realizar las pruebas de solubilidad en agua, el etilhexilglicerina en fenoxietanol solubiliza completamente. Al contrario, el fenoxietanol presenta una separación similar a la del agua y aceite, por lo que se utiliza algunos solubilizantes no iónicos como Eumulgin HPS (mezcla de alcoholes grasos etoxilados), Eumulgin - L (alcoxilato de alcohol laurílico) y Eumulgin CO 40 (aceite de ricino hidrogenado) para mejorar la solubilidad. Los resultados se muestran en la Figura 50.

Figura 50. Solubilización de fenoxietanol en agua con solubilizantes a) Eumulgin HPS b) Eumulgin L y c) Eumulgin CO 40



Fuente: elaboración propia

Estos tres solubilizantes funcionan aceptablemente al solubilizar el fenoxietanol en agua, pero la apariencia física varía, como se observa en las imágenes de la Figura 44, va de aspecto translúcido a opaco presentando turbidez. Además de una pequeña formación de espuma que desaparece al instante. Estos factores no son óptimos para la formulación de la tinta afectando el color final. Por lo tanto, se selecciona el biocida etilhexilglicerina en fenoxietanol, por su completa solubilización sin algún agente externo. Las pruebas con solubilizantes se realizaron para tener otra alternativa de biocida dado el caso que el seleccionado no estuviera disponible en el mercado.

4. TINTAS BASE AGUA CON POTENCIAL PERMANENTE A ESCALA LABORATORIO

Una vez se han elegido las materias primas para las formulaciones, se procede a realizar pruebas preliminares con el objetivo de dejar ciertas materias primas como constantes y reducir el número de ensayos. En este capítulo se describen algunos problemas encontrados de incompatibilidad entre los componentes, junto a las diferentes medidas tomadas como cambios en el orden de adición. Además, se muestran propiedades como tensión superficial, viscosidad, % sólidos, pH, y pruebas de estabilidad que serán fundamentales para elegir tres tintas que tienen potencial permanente.

4.1 PRUEBAS PRELIMINARES

Con el propósito de plantear formulaciones, es necesario intentar mantener constante la mayor cantidad de materias primas, con el objetivo de reducir la cantidad de ensayos. Para esto, se considera el agua como un complemento de las otras sustancias incluidas en la tinta y así será durante todas las formulaciones, en segundo lugar, se tiene como constante dispersiones de pigmento los cuales dependen exclusivamente de la tonalidad y el color al que se quiere llegar en el producto. Teniendo en cuenta esto, se entiende que para conferir color es preciso una base estable, que depende en gran parte de la(s) resina(s) y el surfactante. Por otra parte, los biocidas al estar en poco porcentaje debido a restricciones de uso pueden ser constantes. Esto deja la posibilidad de realizar ensayos preliminares a los solventes (alcohol de cadena corta y humectante) con el fin de mantenerlos también constantes. En el Cuadro 10, se resumen constantes y variables.

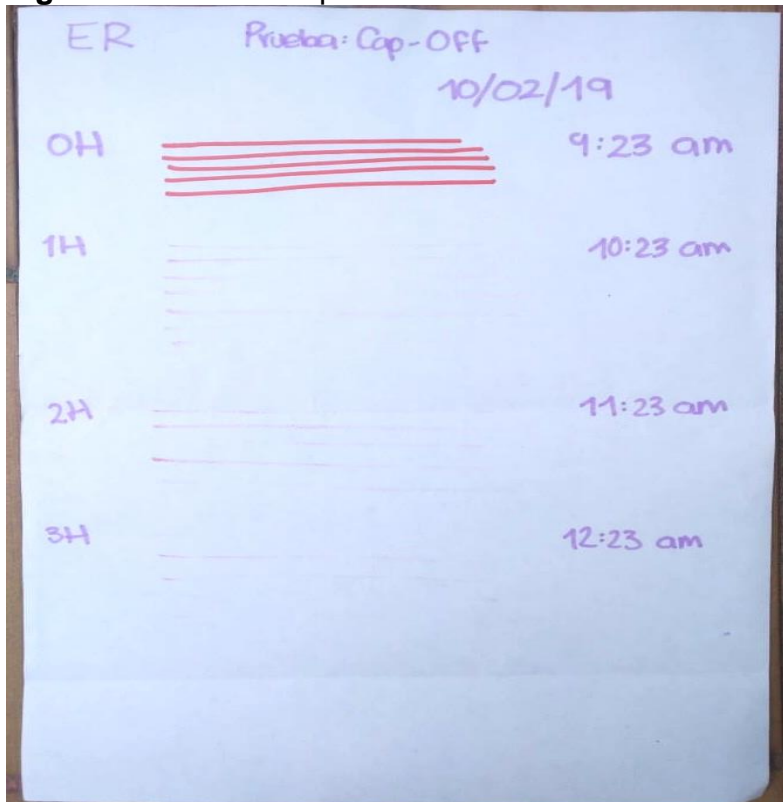
Cuadro 10. Materias primas constantes y variables en las formulaciones

Materia prima	Constante	Variable	Justificación
Agua	-	-	Complemento
Solventes (Alcohol y humectante)	x	-	Ensayos preliminares
Biocidas	x	-	Porcentaje bajo por restricciones
Resinas vinil-acrílicas o acrílicas	-	x	Confiere adherencia, resistencia y estabilidad
Surfactantes	-	x	Confiere estabilidad y reduce tensión superficial
Dispersiones de pigmento	x	-	Son compatibles con las resinas y se agregan según tonalidad, se necesita una base estable

Fuente: elaboración propia

La finalidad de estos ensayos preliminares se logra con una comparación de la tinta ER (No interesa el color), a la cual se le realiza una prueba Cap-Off. Para esta referencia, la tinta en la punta del marcador se seca en una hora (Figura 51). La intención con las tintas realizadas en esta sección es que tengan resultados similares en la prueba Cap-Off que la tinta de referencia y que su tiempo de secado sea de máximo un minuto.

Figura 51. Prueba Cap-Off muestra ER



Fuente: elaboración propia

Para el primer ensayo se utiliza una tinta base con colorantes, sin surfactantes ni biocidas, la cual se maneja como complemento para los solventes y la resina; Cabe aclarar que varias resinas serán evaluadas a diferentes porcentajes (5%-20%) observando la adherencia y película que forman como se describió en el capítulo 2.1, para de este modo descartar aquellas que no cumplen con los requisitos. El solvente usado es dipropilenglicol monometil éter (DPM) que es un glicol éter hidrofílico con una tasa de evaporación moderada con excelente coalescencia y como humectante se usa glicerina que es opcional para retardar el tiempo de secado de la tinta en la punta del marcador⁹⁴. En el desarrollo de estas muestras, se pesa cada componente según los porcentajes en la Tabla 9, tomando como base 100 g, posteriormente se lleva al agitador magnético, hasta que la mezcla quede

⁹⁴ MOTT, Christine. Op Cit. P. 5.

homogénea teniendo precaución de cubrir cada beaker, para evitar pérdidas de muestra.

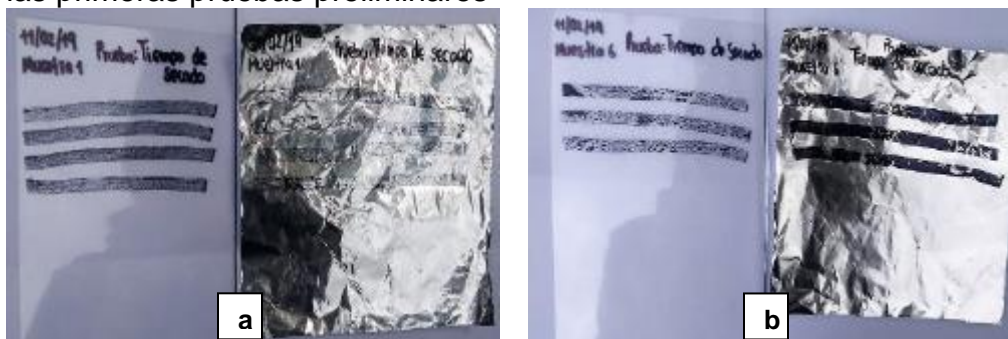
Tabla 9. Primeras pruebas preliminares para observar el comportamiento del solvente y humectante

Materia prima/número de muestra	1	2	3	4	5	6
Tinta	85%	80%	80%	75%	75%	70%
Resina acrílica	5%	5%	5%	5%	5%	5%
Alcohol (DPM)	5%	5%	10%	10%	15%	15%
Humectante (Glicerina)	5%	10%	5%	10%	5%	10%

Fuente: elaboración propia

Después, cada muestra se ensambla en un marcador para realizar pruebas tales como Cap-Off y tiempo de secado. Al realizar las pruebas, la película no presenta buena adherencia a las superficies aplicadas (acetato, aluminio). Además, su tiempo de secado no es óptimo ya que pasadas 24 h no seca, también se verifica en la prueba Cap-Off que pasadas 48 h la tinta en la punta del marcador no se seca. A continuación, en la Figura 52 se compara el mejor resultado con el menos favorable, que en este caso corresponde a la muestra 1 y la muestra 6 respectivamente, el restante de las fotografías al igual que las pruebas Cap-Off se encuentran en el Anexo F.

Figura 52. Comparación entre el resultado más sobresaliente (a) y deficiente (b) en las primeras pruebas preliminares



Fuente: elaboración propia

Con los resultados obtenidos, se decide disminuir el porcentaje de glicerina y mantener constante el DPM en 15%, también se evalúa una nueva resina (estireno-

acrílica), ya que, en las primeras pruebas, aunque fue acrílica, no se obtuvo buena calidad en la escritura (Tabla 10).

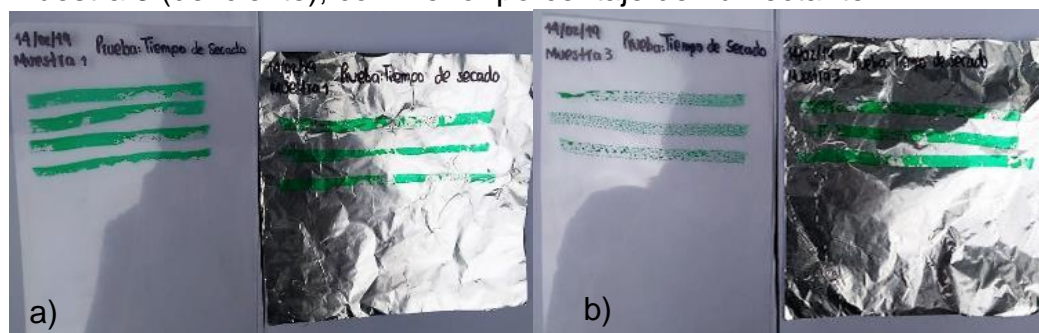
Tabla 10. Pruebas preliminares con menor porcentaje de humectante y alcohol constante en 15%

Materia prima/Número de muestra	1	2	3	4
Tinta	79%	78%	77%	76%
Resina estireno-acrílica	5%	5%	5%	5%
Alcohol (DPM)	15%	15%	15%	15%
Humectante (Glicerina)	1%	2%	3%	4%

Fuente: elaboración propia

En la Figura 53, no hay una escritura uniforme ya que se presentan pequeños puntos en la línea del trazo, así como encogimiento de la tinta, tanto en las pruebas de adherencia, tiempo de secado y Cap-Off los efectos no fueron los esperados, porque la tinta desaparece y no se mantiene sobre las superficies aplicadas. El restante de las fotografías y las pruebas Cap-Off se encuentran en el Anexo G.

Figura 53. Comparación de resultados entre a) muestra 1 (sobresaliente) y b) muestra 3 (deficiente), con menor porcentaje de humectante



Fuente: elaboración propia

Por estos motivos, para los siguientes ensayos se decide eliminar por completo la glicerina como la principal causa de estos imprevistos⁹⁵ y se agrega un alcohol de cadena corta como lo es el propanol debido a que el metanol se encuentra

⁹⁵ Pelikan Colombia S.A.S. 2019.

restringido y se realiza una combinación de resinas estireno-acrítica y acrílica para mejorar las propiedades antes descritas (tiempo de secado y adherencia). En la Tabla 11, se muestran los porcentajes para los diferentes ensayos.

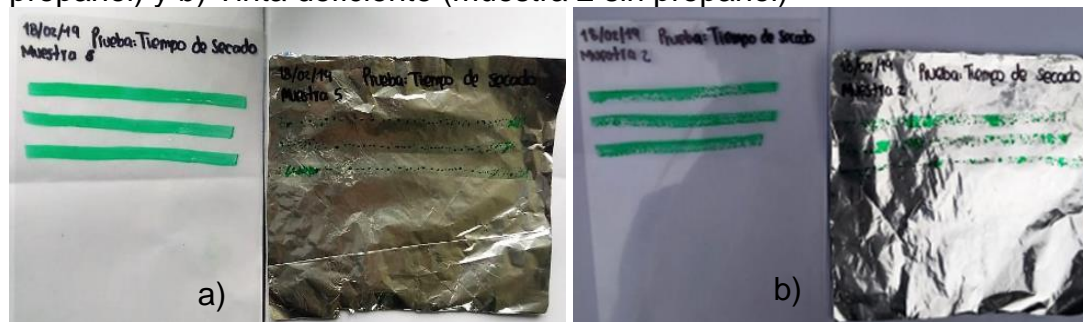
Tabla 11. Pruebas preliminares descartando glicerina y adicionando propanol

Materia prima/Número de muestra	1	2	3	4	5
Tinta	84%	79%	74%	74%	69%
Resina estireno acrílica (50%) +Resina acrílica (50%)	6%	6%	6%	6%	6%
Alcohol (DPM)	10%	15%	20%	15%	15%
Alcohol (Propanol)	--	--	--	5%	10%

Fuente: elaboración propia

Al momento de hacer estas tintas, se presentan pequeños abultamientos por la combinación de estas resinas, las cuales no se mezclan adecuadamente quedando residuos en el fondo del beaker, lo cual ocasiona problemas a la hora de ensamblar un marcador. Los resultados de estas tintas con estos cambios son favorables, como se observa en la Figura 54. Aunque la tinta en las diferentes superficies sigue sin secar, la escritura es más uniforme, confirmando que la eliminación de la glicerina fue una buena decisión en comparación a los resultados de la Figura 46. La muestra 5 (con propanol) presenta una mejor uniformidad en el acetato, aunque en el aluminio si presenta pequeños puntos y encogimiento, a comparación de la muestra 2 (sin propanol) que en ambas superficies no tiene buena uniformidad en el trazo. El restante de las fotografías y las pruebas Cap-Off se encuentran en el Anexo H.

Figura 54. Comparación de resultados entre a) tinta sobresaliente (muestra 5 con propanol) y b) Tinta deficiente (muestra 2 sin propanol)



Fuente: elaboración propia

En cuanto a las pruebas antes mencionadas, no se obtuvieron los resultados esperados de secado. Debido a esto, se decide reducir el porcentaje de DPM y así mismo aumentar el del propanol, ya que en las pruebas anteriores se observaron resultados favorables, pero la tinta aún no se seca, por lo que también se cambia la resina por una vinil-acrílica, aumentando el porcentaje de resina a 10%. En la Tabla 12, se muestran los porcentajes de este ensayo.

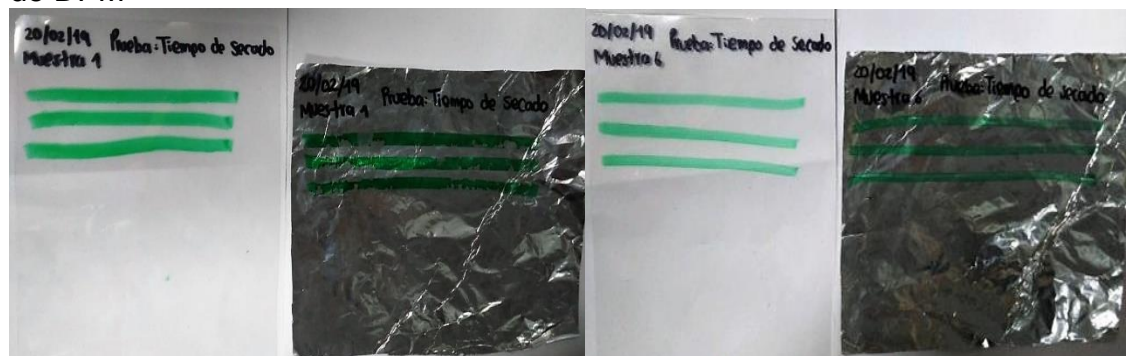
Tabla 12. Pruebas preliminares con aumento de porcentaje de n-propanol, disminución de DPM y porcentaje de 10% de resina vinil-acrílica

Materia prima/número de muestra	1	2	3	4	5	6
Tinta	75%	80%	70%	78%	71%	64%
Resina vinil acrílica	10%	10%	10%	10%	10%	10%
Alcohol (DPM)	---	---	---	2%	4%	6%
Alcohol (Propanol)	15%	10%	20%	10%	15%	20%

Fuente: elaboración propia

En la Figura 55, se observa que la escritura es más uniforme, esto sucede para todas las tintas, sin embargo, las de mejor resultado son las 4,5 y 6. Hay una mejor adherencia, pero siguen sin secarse, por lo que este ensayo da una guía para lograr el objetivo de mantener constantes los porcentajes de n-propanol y DPM para las formulaciones en 20% y 4% respectivamente. El restante de las fotografías y las pruebas Cap-Off se encuentran en el Anexo I.

Figura 55. Pruebas preliminares: Muestras con aumento de propanol y disminución de DPM



Fuente: elaboración propia

Por último, se realizan unos ensayos sin una base de tinta antes preparada y con las materias primas descritas en la Tabla 13, el tipo de resina es acrílica, pero se indaga una diferente a la anterior con ciertas características tales como: gran resistencia a la abrasión, gran capacidad de pulverización, y excelente anclaje.

Tabla 13. Pruebas preliminares: Elaboración de tintas con porcentajes de alcohol y DPM constantes usando resina acrílica

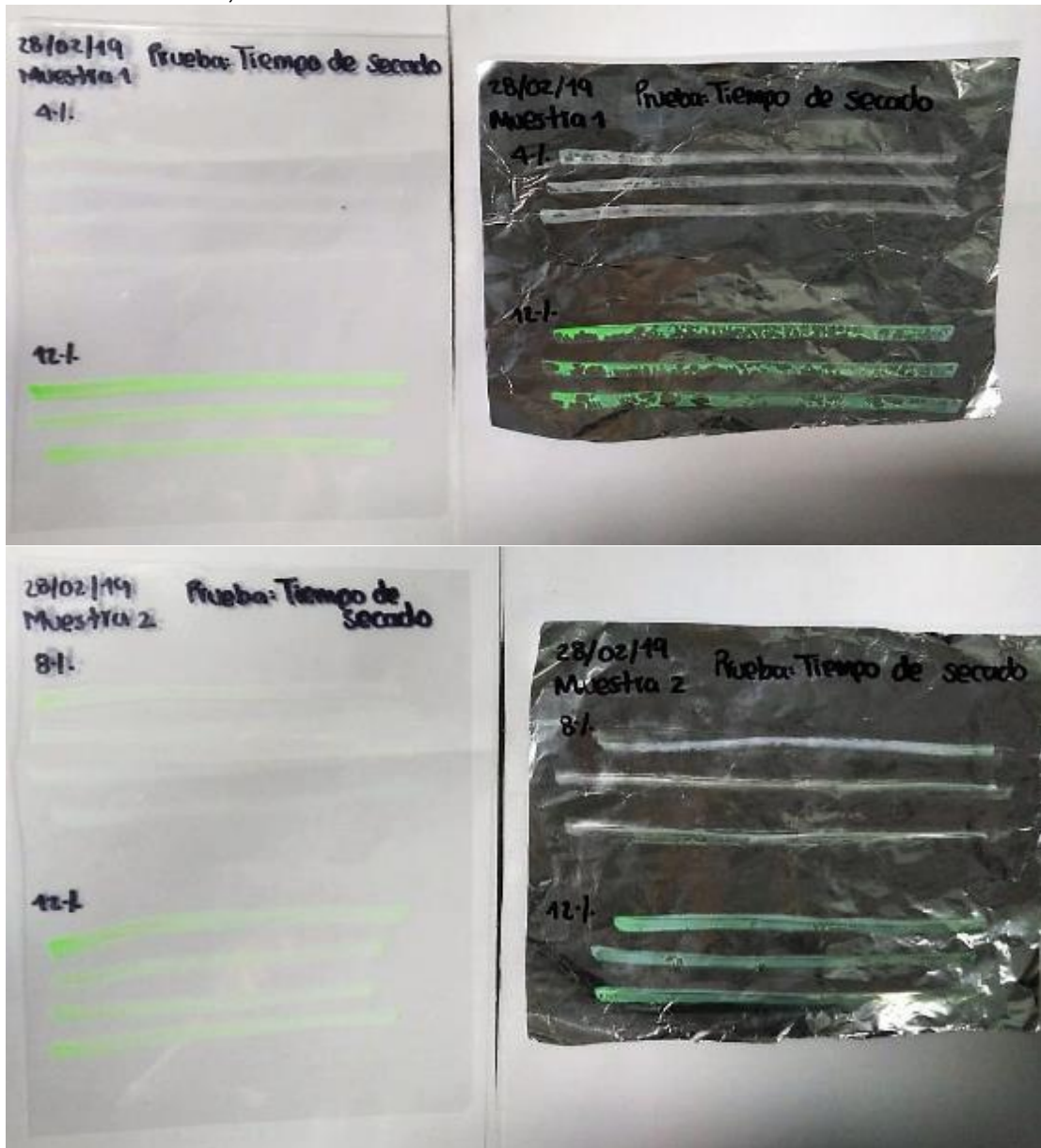
Materia prima/número de muestra	1	2
Alcohol (DPM)	4%	4%
Alcohol (Propanol)	20%	20%
Resina acrílica	15%	20%
Agua potable	57%	48%
Pigmento en dispersión (Green TEM 18)	4%	8%
	12%	12%

Fuente: elaboración propia

Durante el desarrollo de estas tintas, se presenta buena homogeneización de todas las materias, no hay precipitado de algún componente. Un problema que sucede, es que el pigmento aplicado no se visualiza fácilmente, por lo que se aumentó su porcentaje a un 12% para cada muestra.

En la Figura 56, se evidencia que los trazos son más uniformes, presentan buena cobertura, aunque hay un leve encogimiento de la tinta sobre ambas superficies. En cuanto a las pruebas de secado en aluminio y acetato las tintas, tienen un tiempo de 30-40 s, y de 15-20 s en vidrio, mejorando los resultados de los ensayos anteriores. En estas pruebas se concluye también que el uso en mayor porcentaje de pigmento disminuye el tiempo de secado. Las pruebas Cap-Off, arrojan que la punta del marcador se seca aproximadamente a las 6 horas (Anexo J).

Figura 56. Pruebas preliminares: Muestras de tintas con porcentajes de alcohol y DPM constantes, sin usar tinta base



Fuente: elaboración propia

Todas las observaciones y conclusiones de los ensayos preliminares se describen en la Tabla 14.

Tabla 14. Observaciones y conclusiones de los ensayos preliminares para dejar las proporciones de alcohol y humectante constantes

Ensayos					
	1	2	3	4	5
Tiempo de secado	Las tintas no se secan luego de 4:00 min en acetato y aluminio	Las tintas no se secan luego de 4:00 min en acetato y aluminio	Las tintas no se secan luego de 4:00 min en acetato y aluminio	Las tintas no se secan luego de 4:00 min en acetato y aluminio	Aluminio: 30-40 segundos Acetato: 30-40 segundos Vidrio: 15-20 segundos
Prueba Cap-Off	Luego de un día la punta no seca	Luego de un día la punta no seca	Luego de un día la punta no seca	Luego de un día la punta no seca	La punta se seca a las 6 horas
Observaciones	Todas las tintas presentaron mala apariencia en ambas superficies, contrayéndose hasta incluso su desaparición.	Todas las tintas presentaron mala apariencia en ambas superficies, contrayéndose hasta incluso su desaparición.	La apariencia de la película mejoró notablemente sin humectante en ambas superficies	La película presenta menor humedad con respecto a las anteriores muestras mejorando su trazabilidad.	La película tiene una apariencia homogénea, con buena cobertura y un tiempo de secado bajo.
Conclusiones	A menor porcentaje de humectante la película es mejor	El uso de humectante afecta el tiempo de secado y la prueba Cap- Off no concuerda con lo necesario, por esto decide eliminarse	Es recomendable usar humectante y alcohol. El porcentaje de este último no puede ser tan bajo ($\geq 10\%$)	Al usar solo alcohol se nota una baja compatibilidad con la resina, por lo que es necesario el solvente coalescente para generar una buena película.	Al aumentar el porcentaje de resina la tinta seca más rápido al igual que la dispersión de pigmento.

Fuente: elaboración propia

4.2 FORMULACIONES DE TINTAS PERMANENTES BASE AGUA

Al realizar algunos ensayos y observar su completa homogeneización y propiedades aceptables, se establecen rangos para cada materia prima, con ayuda de patentes y de la empresa Pelikan, los cuales fueron contemplados para las pruebas preliminares. Estos valores son mostrados en la Tabla 15.




Tabla 15. Rangos establecidos para cada materia prima en la formulación de la tinta permanente base agua

Materias primas	Porcentajes
Resina	20%-40%
Dispersión de pigmento	5%-20%
Alcohol	1%-30%
Surfactante	0.2%-0.6%
Biocida	0.1%-1%
Agua	Complemento

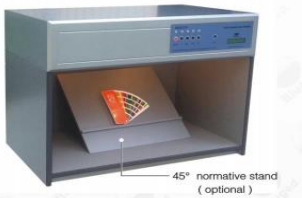
Fuente: elaboración propia

De acuerdo a los rangos establecidos, se empieza con los ensayos para la formulación de la base para las tintas negra, roja, azul y verde. Cabe aclarar que no siguen un diseño de experimentos, son ensayos de prueba y error. Los equipos usados en su preparación y análisis son expuestos en el Cuadro 11.

Cuadro 11. Equipos usados en la preparación y análisis son expuestos

Equipo	Especificaciones técnicas	Imagen
Brookfield DV-II + Pro	-Dimensiones: 56 cm W x 28 cm L x 56 cm H -Rango de temperatura: -100°C-300°C -Repetitibilidad: $\pm 0.2\%$	
Tensiómetro de fuerza K20-KrÜss	-Resolución: 0.1 mN/m -Rango: 1 a 999 mN/m -Consumo de poder: 40 W -Frecuencia: 47 a 63 Hz	
Estufa universal UF260	-Rango de temperatura en°C: Al menos 10 sobre la temperatura ambiente hasta +300 -Peso neto: 110 kg	

Cuadro 11. (Continuación)

Equipo	Especificaciones técnicas	Imagen
Color assessment cabinet BGD 276	Para luz UV -Poder: 20W -Temperatura de color: Longitud de onda 365 nm	

Fuente: elaboración propia

Se realiza una tinta idéntica al último preliminar, que incluye biocida, surfactante y pigmento. Se implementa el siguiente orden de adición:

1. Resina
2. Alcohol (propanol)
3. Alcohol (DPM)
4. Surfactante
5. Biocida
6. Agua
7. Dispersión de pigmentos

La formulación se agita a una temperatura de 30 °C del segundo al tercer nivel de velocidad; al terminar este ensayo, se observa una sedimentación espontánea, lo cual significa que la resina reaccionó con alguna materia prima (Figura 57).

Figura 57. Sedimentación espontanea en una formulación base debido a una reacción entre la resina y otro componente



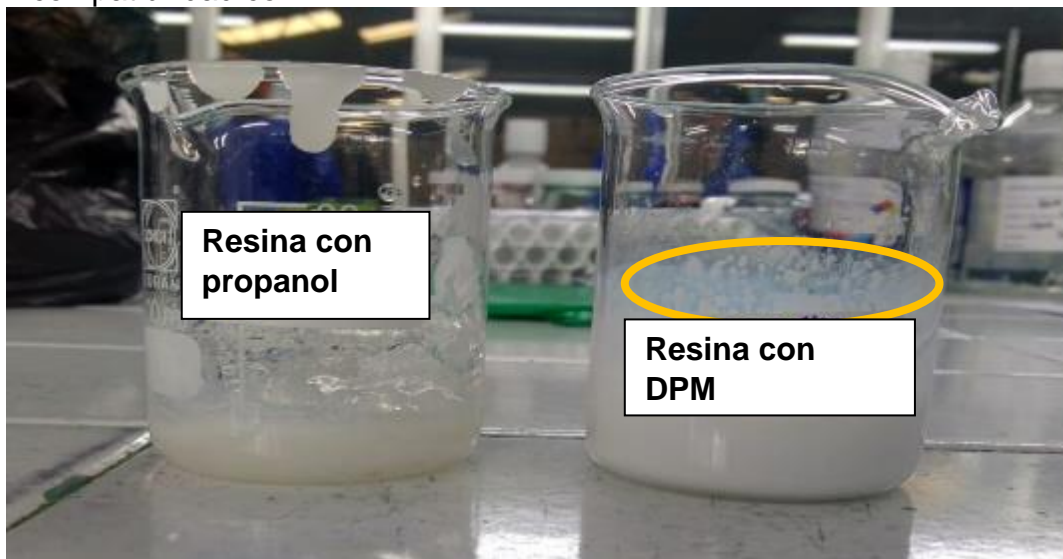
Fuente: elaboración propia

Dado este resultado, se analiza cuál fue el causante de esta reacción. Se decide probar la resina con los solventes para verificar la causa de este evento y así mismo

se mide el pH para verificar si hay que ajustarlo, ya que la resina tiene un mejor desempeño en pH 9-11.

Primero, se utiliza agua destilada teniendo la hipótesis de la presencia de contaminación en el agua potable, para una tinta base sin alcoholes. Sin embargo, no se observan cambios desfavorables, y se descarta el agua como fuente de la reacción. En segunda instancia, se toma el pH de la tinta base con alcoholes, sin alcoholes, así como el de la resina, cuyos resultados fueron: 8.47, 8.47 y 8.79 respectivamente. Ambas tintas tienen pH básico, sin embargo, la resina funciona de manera óptima en un pH de 9.2 a 9.5, por esto, se usa una solución al 14% de NaOH y un alcohol amino por separado, para ajustar el pH. No se observaron cambios favorables, y al ser pH básico como dice la bibliografía, se descarta la opción de una incompatibilidad por esta propiedad. Seguido de esto, se prueban únicamente los alcoholes por separado (propanol y DPM) con la resina, agitándolos hasta su completa homogeneización, como se observa en la Figura 58.

Figura 58. Mezcla de la resina con cada alcohol luego de su agitación evidenciando incompatibilidad con DPM



Fuente: elaboración propia

En el caso del propanol (alcohol de cadena corta) no hay una reacción ni precipitación de la resina, lo contrario con DPM (alcohol coalescente) que presenta una aglomeración con tamaños de partícula grande, la cual no desaparece o no se dispersa al agitar la mezcla. Esta incompatibilidad puede ser porque el DPM estaba contaminado. Por lo tanto, este compuesto se descarta de la formulación, además, la resina en su descripción no especifica el uso como tal de un agente coalescente (proceso durante el cual se deforman y se unen las partículas de manera continua formando una película), como sí lo especificaba otros tipos de resinas, haciendo posible su eliminación.

Al verificar el causante del resultado y hacer las debidas correcciones, se procede a hacer formulaciones manteniendo los siguientes parámetros:

- Orden de adición antes establecido sin DPM
- Rango de tiempo de agitación: 30 min-60 min
- Temperatura de 30 °C (si la temperatura sobrepasa los 45 °C, la resina se puede degradar).
- De segundo a tercer nivel de velocidad

En las dos primeras formulaciones, se deja en menor proporción al n-propanol para evitar alguna incompatibilidad con las demás materias primas, aunque ya se había comprobado con anterioridad, quizás en un mayor porcentaje utilizado podría generar alguna reacción desfavorable. Para la tercera se deja el 20 % de propanol antes establecido, porque al agregar otro componente (colofonia esterificada) se debía mantener este porcentaje, por pruebas de solubilidad. Los porcentajes de la primera formulación se encuentran en la Tabla 16.

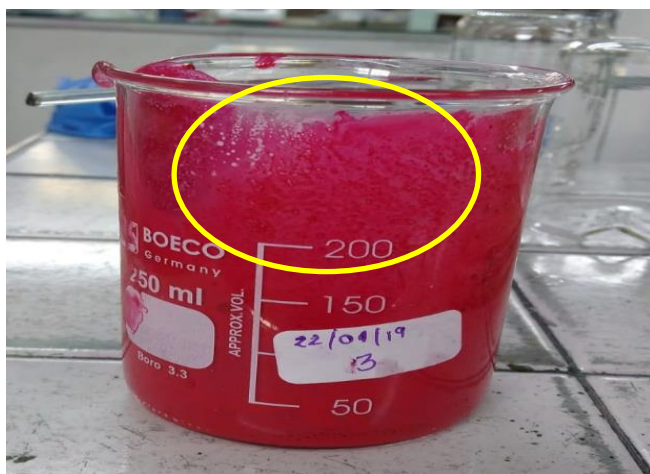
Tabla 16. Primera formulación de tintas permanentes base agua

Materia prima/ Formulación- Número de ensayo	1-1	1-2	1-3
Resina acrílica	20%	25%	20%
Colofonia	---	----	2%
Alcohol (propanol)	3%	3%	20%
Biocida	0.2%	0.2%	0.2%
Surfactante	0.2%	0.2%	0.3%
Pigmento	10%	10%	10%
Agua	66.6%	64.6%	47.5%

Fuente: elaboración propia

Como resultados de estas tintas, se observa una buena compatibilidad de todas las materias primas y una buena homogeneización, pero en el ensayo número 3, se presentan partículas en el beaker y luego de un tiempo hay sedimentación de la colofonia (Figura 59). Esta resina es descartada por esta causa, ya que esto puede provocar taponamiento en los poros del marcador afectando su fluidez.

Figura 59. Partículas de gran tamaño en la tinta 1-3 luego de agitación. En el círculo se hace énfasis en la presencia de residuos no disueltos



Fuente: elaboración propia

Para cada tinta realizada se mide la tensión superficial y el pH, cuyos resultados son:

- Ensayo 1, Tensión superficial: 34.4 mN/m, pH: 8.11
- Ensayo 2, Tensión superficial: 34.9 mN/m, pH: 8.42
- Ensayo 3, Tensión superficial: 28.1 mN/m, pH: 6.76

Los valores de tensión superficial deben estar entre 18-34 mN/m⁹⁶ y el pH entre 8-10⁹⁷. Teniendo en cuenta estos rangos, los valores de las formulaciones tienen una tensión superficial muy alta, su pH es correcto excepto el del número 3 que es de carácter ácido, esto, debido a que la colofonia esterificada es de bajo pH. Por otro lado, los ensayos 1-1 y 1-2, se llevan a una prueba de estabilidad durante 24 h en un horno a 60 °C en unos vasos de vidrio limpios, sellados y previamente marcados, este procedimiento es recomendado por la empresa a esta temperatura. El ensayo 3 no se coloca debido a los problemas de sedimentación de la resina colofonia esterificada. Pasado el tiempo establecido, se determina el sedimento, colocando el vaso en alto, contra la luz, este, se inclina suavemente y se observa presencia de partículas. Si hay sedimento, se agita el envase y se analiza si este desapareció⁹⁸, si es así, es buena señal. Una mala estabilidad resultaría en la presencia de dos fases o en una sedimentación que luego de agitar sigue presentándose. Este procedimiento es el que se sigue para todas las tintas por diferentes espacios de

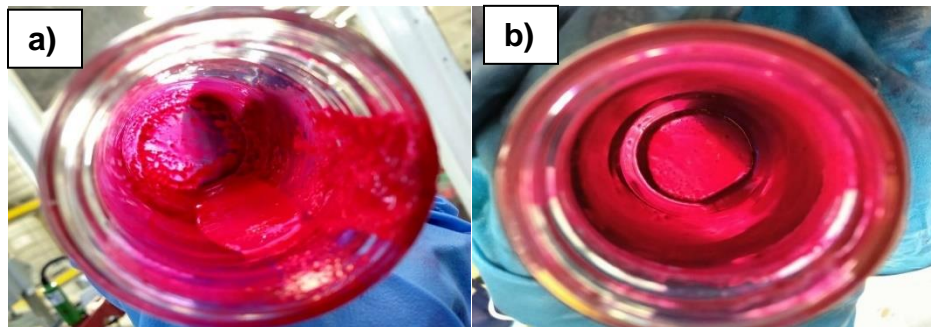
⁹⁶ LOFTIN, Rachel y SANBORN, Kimberly. Op. cit. P. 2.

⁹⁷ MOTT, Christine. Op. cit. P. 4.

⁹⁸ Norma técnica colombiana NTC 2223. Op. cit. Numeral 6.2. P. 3.

tiempo. En la Figura 60 se observa una de las tintas luego de la prueba de estabilidad, en la cual se presenta un sedimento, sin embargo, al agitar, este desaparece completamente, sin presencia de dos fases.

Figura 60. a) Tinta 1-2 después de un día en prueba de estabilidad con presencia de sedimento y b) Tinta 1-2 luego de agitación desapareciendo el sedimento. Según la norma NTC 2223



Fuente: elaboración propia

Las tintas se ensamblan en marcadores, para probar su adherencia en vidrio, plástico y aluminio, esto con el fin de cambiar la formulación hasta que se obtuvo tinta con potencial permanente. Siguiendo esta idea, se elaboran otras dos tintas, ya que las anteriores tuvieron poca adherencia en las diferentes superficies mencionadas. Los porcentajes de las nuevas formulaciones son mostrados en la Tabla 17. El porcentaje de n-propanol se mantiene en un 20 % como se había establecido en los ensayos preliminares, debido a que no se evidenció ninguna incompatibilidad nueva. Los cambios realizados en comparación con la formulación anterior, son un aumento en la resina y de surfactante para disminuir tensión superficial y aumentar adherencia.

Tabla 17. Segunda formulación con 20% de n-propanol constante, mayor cantidad de resina y surfactante

Materia prima/ Formulación-Número de ensayo	2-1	2-2
Resina acrílica	25%	40%
Alcohol (propanol)	20%	20%
Biocida	0.2%	0.2%
Surfactante	0.3%	0.3%
Pigmento	10%	10%
Agua	44.5%	29.5%

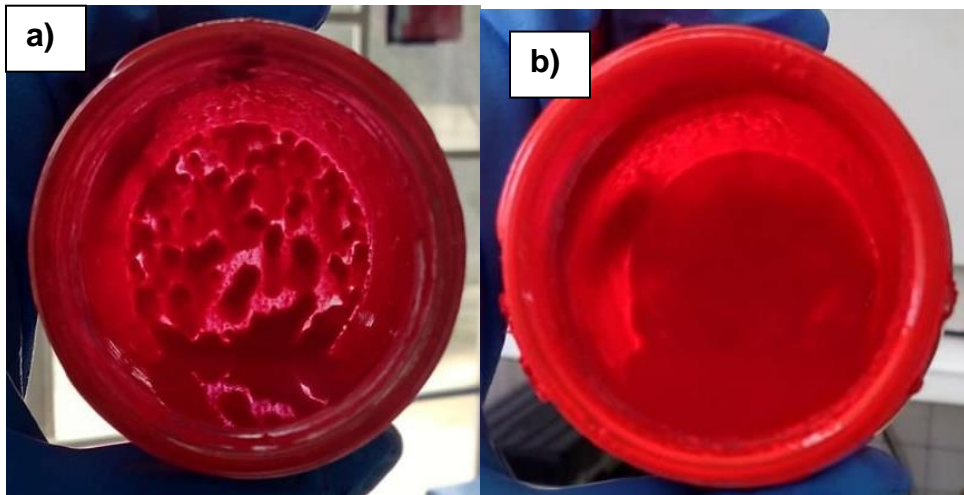
Fuente: elaboración propia

Resultados de tensión superficial y pH:

- Ensayo 1, Tensión superficial: 27.3 mN/m, pH:8.35
- Ensayo 2, Tensión superficial: 26.8 mN/m, pH:8.44

En este caso la tensión superficial ya está dentro del rango encontrado al igual que el pH. Sin embargo, se presenta precipitado luego de 48 h en prueba de estabilidad. Luego de agitación, el sedimento de la tinta 2-1 desaparece, pero la 2-2 no se homogenizaba, esto es debido a la gran cantidad de resina, por lo cual se establece el 40% de resina como un límite que no puede sobrepasarse. En la Figura 61 están ambas tintas luego de la prueba.

Figura 61. a) Tinta 2-1 y b) Tinta 2-2 luego de prueba de estabilidad por 48 h. Según la norma NTC 2223



Fuente: elaboración propia

Al ensamblar las tintas, la 2-2 se destacó por una película homogénea con buena adherencia, sin embargo, por estabilidad se descarta. Según lo anterior, es necesario encontrar la manera de mejorar la estabilidad con altas cantidades de resina, por lo tanto, se decide cambiar el orden de adición antes establecido por el siguiente, ya que este orden altera el resultado final de la tinta:

1. Alcohol (propanol)
2. Agua
3. Resina
4. Surfactante
5. Biocida
6. Dispersión de pigmentos

El cambio de orden se implementó a la tinta 2-2. Aunque es favorable porque hubo una excelente homogeneización, la tinta se ve más espesa que las formuladas

anteriormente, así que, además de medir las propiedades antes descritas, se mide su viscosidad con un viscosímetro Brookfield DV-II+ Pro con una aguja específica inmersa en la muestra para así evitar errores mayores al 10%, realizando primero la calibración y en seguida su respectiva medición, ajustando velocidad en rpm del equipo, cuyos resultados son:

- Tensión superficial: 29.6 mN/m
- pH:8.48
- Viscosidad: 1200 cps (Velocidad: 35 rpm, Aguja: S64, Temperatura: 23 °C).

La viscosidad de una tinta según lo establecido por algunas patentes (ver Anexo C) está en el rango de 1.5-10 cps⁹⁹, que en comparación al resultado de 1200 cps es una viscosidad baja. El orden de adición no fue efectivo, el aumento de la viscosidad afecta la calidad de deslizamiento de la tinta especialmente en el cuerpo del marcador, es decir no va a fluir adecuadamente. Por lo tanto, no se le realiza la prueba de estabilidad. Buscando disminuir la viscosidad sin perder adherencia, se elabora una tinta (3-2) con el mismo orden, pero menor cantidad de resina. El surfactante se cambió para observar si el tiempo de degradación podía mejorar, ya que, con el anterior la espuma no desaparecía rápidamente, aunque había poca formación. Además, se incorpora la colofonia en otra tinta (3-1) de la siguiente manera:

1. Solubilización de colofonia con alcohol (propanol)
2. Agua
3. Ajuste de pH ácido a básico de la mezcla con alcohol amino
4. Resina
5. Biocida
6. Surfactante
7. Dispersión de pigmentos

En la Tabla 18, se encuentra la formulación de la tinta 3-1 y 3-2.

⁹⁹ HWANG, Ki-Sup y OHIO, Xenia. Water based permanent jet printing ink and method of use. Estados Unidos. 1980. P. 3.

Tabla 18. Tercera formulación de tintas permanentes base agua

Materia prima/ Formulación-Número de ensayo	3-1	3-2
Colofonia	1%	--
Alcohol (propanol)	20%	20%
Resina acrílica	20%	20%
Biocida	0.2%	0.2%
Surfactante	0.3%	0.3%
Pigmento	10%	10%
Agua	48.5%	49.5%
Alcohol amino	10 gotas	-

Fuente: elaboración propia

La tinta 3-2 tenía como fin reducir la viscosidad en comparación a la tinta 2-2 de 1200 cps, su resultado fue de 247.4 cps. Aunque es una viscosidad menor, no estuvo dentro del rango, por lo cual este ensayo es descartado. Por otra parte, el ensayo 3-1 tiene valores apropiados. El valor del porcentaje de sólidos comenzó a medirse en una termobalanza Ohaus a una temperatura de 110 °C en unos platos de aluminio aproximadamente con 1 g de muestra para cada ensayo. Los resultados de ambas tintas están escritos a continuación:

- Ensayo 3-1. Tensión superficial: 27.5 mN/m, pH: 9.26 y viscosidad: 8.31 cps a 70 rpm con una aguja S64, %sólidos: 18.71.
- Ensayo 3-2. Tensión superficial: 30.6 mN/m, pH: 8.42 y viscosidad: 247.4 cps a 70 rpm con una aguja S64, %sólidos: 18.09.

La Figura 62 evidencia la apariencia después de la prueba de estabilidad durante 96 h del ensayo 3-1. El sedimento es poco a comparación de todos los ensayos anteriores, y al agitar desaparece por completo. Por otra parte, la desaparición de espuma mejora, por lo cual se descarta el surfactante de las primeras formulaciones.

Figura 62. Ensayo 3-1 luego de prueba de estabilidad durante 96 h. Según la norma NTC 2223



Fuente: elaboración propia

A continuación, se presenta una tabla resumen de todos los ensayos presentados hasta este punto.

Tabla 19. Resumen de propiedades y pruebas de estabilidad de las formulaciones 1,2 y 3. Donde Ts es tensión superficial

Formulación	Ensayo	Ts (mN/m)	pH	Viscosidad (cps)	%Sólidos	Prueba de estabilidad
1	1	34.4	8.11	----	----	Presencia de sedimentación que desaparece al agitar
	2	34.9	8.42	-----	-----	
	3	28.1	6.76	-----	-----	No se realiza debido a partículas de gran tamaño al realizar la tinta
2	1	27.3	8.35	-----	-----	Presenta gran contenido de sedimentación, aunque al realizar una agitación se incorpora nuevamente y se homogeniza.
	2	26.8	8.44	-----	-----	Gran cantidad de sedimento que no desaparece al agitar.
3	1	27.5	9.26	8.31	18.71	Poco sedimento que se homogeniza al agitar.
	2	30.6	8.42	247.4	18.09	No se realiza debido a una viscosidad alta.

Fuente: elaboración propia

Teniendo como base el ensayo 3-1 por ser el de mejor estabilidad, se realizan tres tintas. La primera aumentando (+) el porcentaje de resina acrílica manteniendo el porcentaje de colofonia esterificada. La segunda se mantiene el porcentaje de resina acrílica aumentando (+) el de la colofonia esterificada. Por último, aumentando (+) ambos porcentajes de estas resinas. Los porcentajes están descritos en la Tabla 20.

Tabla 20. Cuarta formulación de tintas permanentes base agua

Materia prima/Formulación-Número de ensayo	4-1	4-2	4-3
Colofonia	1%-2%	(+) 2%-3%	(+) 2%-3%
Alcohol (propanol)	20%	20%	20%
Resina acrílica	(+) 25%-30%	20%-25%	(+) 25%-30%
Biocida	0.2%-0.3%	0.2%-0.3%	0.2%-0.3%
Surfactante	0.3%-0.4%	0.3%-0.4%	0.3%-0.4%
Pigmento	10%-15%	10%-15%	10%-15%
Agua	Complemento	Complemento	Complemento
Alcohol amino	7 gotas	10-15 gotas	15-30 gotas

Fuente: elaboración propia

En la preparación de estos ensayos no se presentó alguna incompatibilidad o sedimentación. Se midió tensión superficial, pH, viscosidad y porcentaje de sólidos, cuyos resultados se encuentran en los rangos establecidos:

- Ensayo 4-1. Tensión superficial: 27.4 mN/m, pH: 9.10 y viscosidad: 7.97 cps a 70 rpm con una aguja S61 a T: 23°C, %sólidos: 19.06.
- Ensayo 4-2, Tensión superficial: 27.4 mN/m, pH: 9.34 y viscosidad: 6.94 cps a 70 rpm con una aguja S61 a T: 24°C, %sólidos: 21.59.
- Ensayo 4-3, Tensión superficial: 31.0 mN/m, pH: 8.91 y viscosidad: 7.37 cps a 70 rpm con una aguja S61 a T: 23°C, %sólidos: 24.22.

Estas tintas se llevan a unas pruebas de estabilidad, a una temperatura de 60 °C durante 72 h, de las cuales se observa que no hay una separación de pigmentos, sólidos o formación de fases, y que el sedimento observado es muy poco y desaparece al agitar (Figura 63).

Figura 63. Tinta 4-3 luego de prueba de estabilidad de 72 h. Según la norma NTC 2223



Fuente: elaboración propia

Estas tintas son las elegidas para usar en ensayos de estabilidad prolongados, durante 22 días, midiendo sus propiedades varias veces, de lo cual se hablará en el siguiente numeral junto a pruebas de adherencia y calidad.

4.3 PRUEBAS DE ESTABILIDAD

Estas pruebas consisten en colocar la tinta a unas temperaturas altas y bajas para medir ciertos cambios y características de la tinta, tales como uniformidad en la escritura, fuerza del trazo, tonalidad del color, entre otros. Estas pruebas se realizan según la Tabla 20 (4-1,4-2,4-3), donde son ensambladas en 2 marcadores por cada ensayo, teniendo un total de 6 marcadores; 3 de ellos (por cada ensayo) se dejan en una estufa universal a una temperatura de 43.5 °C y los otros 3 en un refrigerador a una temperatura de 3 °C durante 22 días, lo que equivale a aproximadamente 3 meses a temperatura ambiente (20°C). En el día cero antes de iniciar las pruebas de estabilidad, se hacen unos trazos sobre superficies como vidrio, aluminio y plástico, con el objetivo de tener un punto de comparación durante los días que los marcadores iban a permanecer en los equipos. En la Figura 64, se observan estos trazos realizados.

Figura 64. Trazos realizados sobre a) vidrio, b) aluminio y c) plástico. (Día cero) para las formulaciones 4-1 (26/1), 4-2 (26/2), 4-3 (26/3)



Fuente: elaboración propia

Como se observa en la Figura 64, el trazo en cada superficie aplicada tiene una escritura uniforme, opaca y sólida, la intensidad del color es buena, y no hay encogimiento de la tinta.

Con la formulación de la Tabla 20, a los 9, 15,19 y 22 días, estos marcadores se retiran de cada equipo y se realizan trazos de aproximadamente 20 cm de longitud sobre las superficies antes mencionadas para observar sus cambios.

En la Figura 65, se observa los trazos realizados luego de 22 días de haber comenzado la prueba de estabilidad. El restante de las fotografías se encuentra en el Anexo K. Las líneas trazadas en las superficies se vuelven más opacas, la intensidad del color es menos fuerte, pero especialmente para los ensayos número 4-1 y 4-2 tanto en frío como en caliente, la tinta tiene dificultad para fluir a través de la punta del marcador, haciendo que los trazos casi no sean perceptibles, no tienen uniformidad, la intensidad del color es débil comparándolos con las realizadas en el día cero antes de colocarlas en estabilidad. Para el ensayo 4-3, aunque hay cambios en los trazos realizados en comparación al día cero, estos son mínimos ya que su apariencia sobre las superficies es mejor paralelamente hablando de los ensayos 4-1 y 4-2.

Figura 65. Trazos realizados sobre a) vidrio, b) aluminio y c) plástico. (Día 22) para las formulaciones 4-1 (26/1), 4-2 (26/2), 4-3 (26/3) para temperatura caliente y frío



Fuente: elaboración propia

De igual manera, se hacen otros ensayos para determinar la calidad de la tinta previamente formulada. Para esto, se hacen los siguientes procedimientos de estabilidad basados según la Norma Técnica Colombiana NTC 2857¹⁰⁰. Todos los ensayos se realizan para la referencia E4, con el fin de comparar.

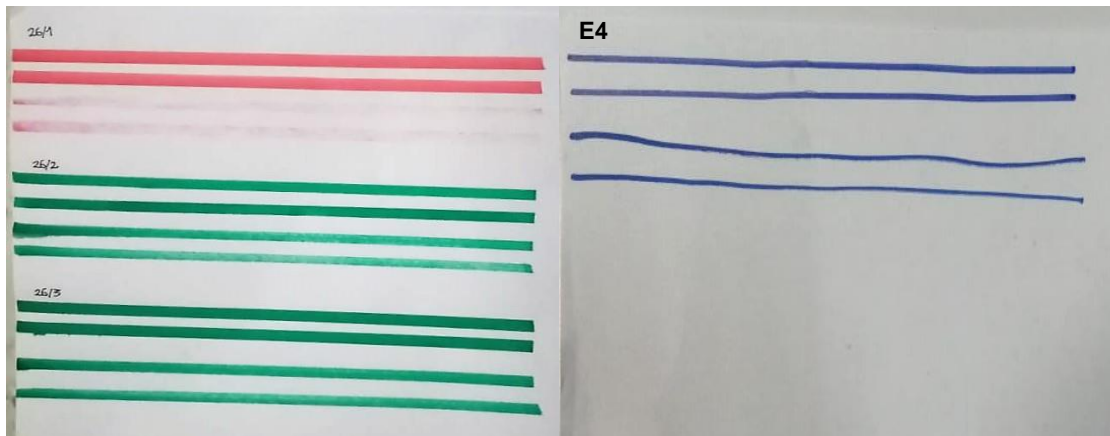
Determinación del envejecimiento acelerado. Con los marcadores de los ensayos 4-1,4-2,4-3 y el marcador E4, se dibuja una línea aproximadamente de 20 cm de largo sobre una hoja de papel bond. Se tapan los marcadores y se coloca en el horno a una temperatura de 60 °C durante 7 días, lo que equivale a 4 meses a temperatura ambiente (20°C).

Pasado los 7 días, se retiran los marcadores del horno y se examinan. Los marcadores se colocan de lado y se dejan enfriar a temperatura ambiente durante

¹⁰⁰ Norma técnica colombiana NTC 2857. Equipos y útiles de oficina. Ensayos. Numeral 6.8 P. 5. Y determinación del envejecimiento acelerado. Numeral 6.10 P. 6.

24 h. Se mueve la tapa de cada marcador y se dibuja una línea paralela a la hecha al comienzo de la prueba. Esta prueba finalizada se puede observar en la Figura 66.

Figura 66. Determinación del envejecimiento acelerado para las formulaciones 4-1 (26/1), 4-2 (26/2) y 4-3 (26/3) (izq.) y para la referencia E4 (dcha.)

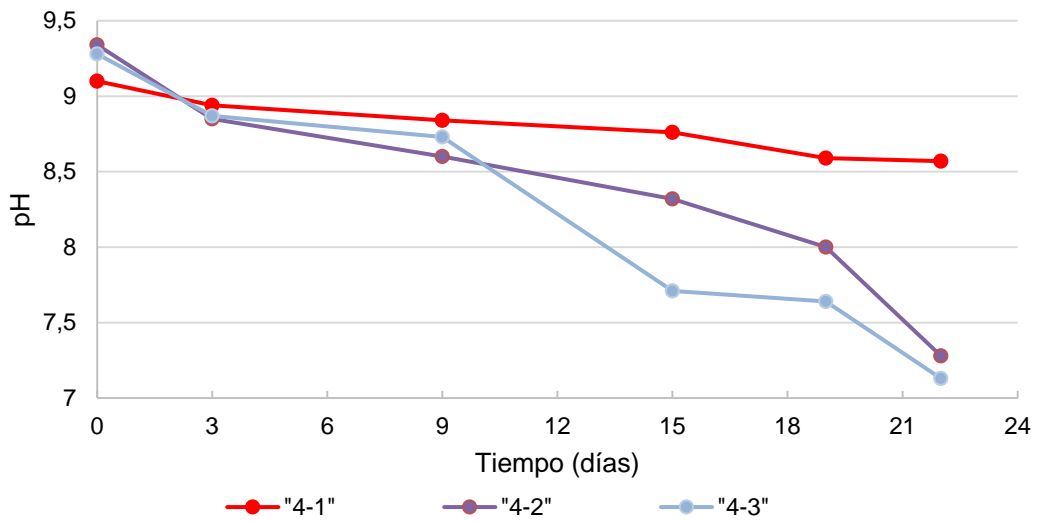


Fuente: elaboración propia

Para los ensayos 4-1 y 4-2 de la Figura 60, se observa que los trazos realizados al finalizar la prueba no son casi visibles, el trazo desaparece a lo largo de la hoja y el color es opaco y no continuo. En el ensayo 4-3, aunque el color es menos intenso que el primer día, aun la línea es visible y tiene buena uniformidad al igual que la referencia E4.

Por otra parte, las tintas sin ensamblar permanecieron en un horno a 60°C, para medir ciertas propiedades como: pH, tensión superficial, porcentaje de sólidos y densidad. Esto con el fin de analizar qué cambios tienen las tintas con el aumento de temperatura en el equipo en que se encontraban, siguiendo la analogía de la prueba de estabilidad, puesto que son un parámetro que reflejan cual será el comportamiento de la tinta a través del tiempo. Estas propiedades son importantes debido a que, si alguno de ellos no es el adecuado, la tinta perdería calidad en la fluidez, en la adherencia, en la uniformidad, encogimiento entre otras. Los datos obtenidos de estas propiedades se encuentran representados en las siguientes Figuras (67, 68, 69 y 70).

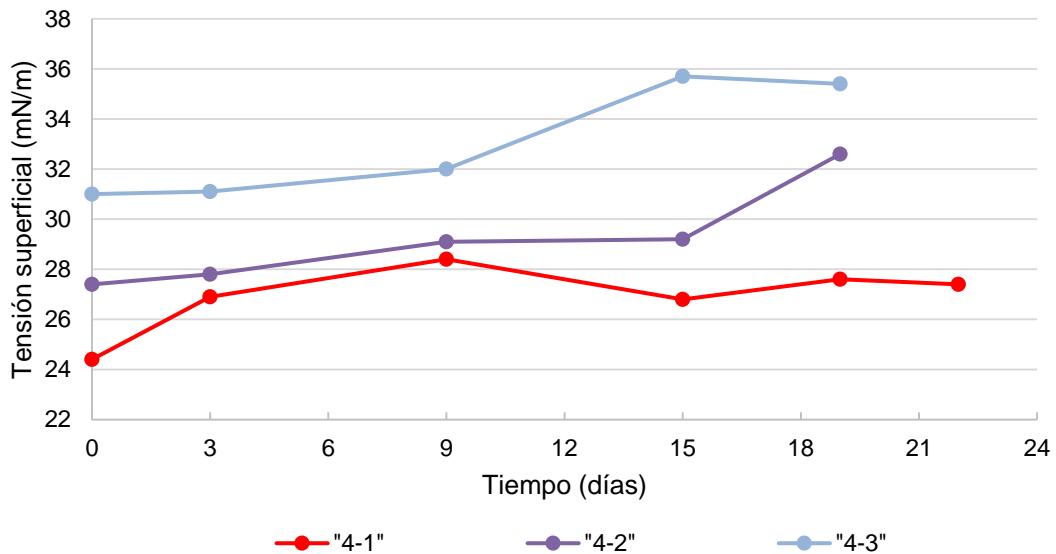
Figura 67. Comportamiento del pH vs Tiempo (días) de las formulaciones 4-1, 4-2 y 4-3



Nota: Ver Tabla 20

Fuente: elaboración propia

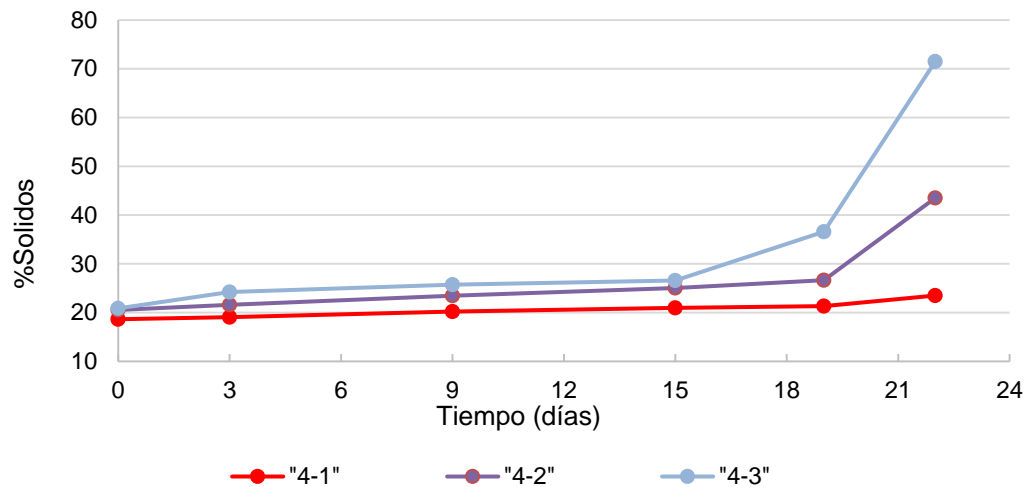
Figura 68. Comportamiento tensión superficial vs Tiempo (días) de las formulaciones 4-1, 4-2 y 4-3



Nota: Ver Tabla 20

Fuente: elaboración propia

Figura 69. Comportamiento % Sólidos vs Tiempo (días) de las formulaciones 4-1, 4-2 y 4-3



Nota: Ver Tabla 20

Fuente: elaboración propia

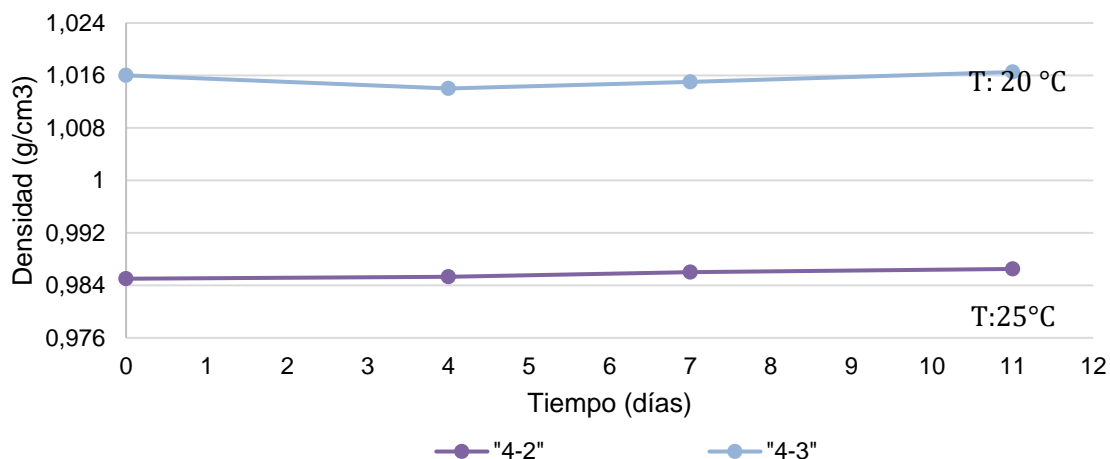
En la Figura 67, 68 y 69, se observa cambios que se relacionan en todos los ensayos (4-1, 4-2 y 4-3) ocurriendo:

- Disminución de pH. Una causa de este fenómeno es debido a que el buffer añadido (alcohol amino) después de cierto tiempo deja de ser estable provocando que haya una mayor concentración de iones de hidrogeno reduciendo así el pH de la tinta por la resina acida y aditivos añadidos.
- Aumento de tensión superficial, hay una mayor fuerza de cohesión entre las partículas, porque las moléculas del medio (Horno) donde estaba la tinta, ejercen acciones atractivas sobre las moléculas situadas en la superficie del líquido, a causa de solventes volatilizados.
- Aumento de % de sólidos, su aumento es considerable especialmente del ensayo 4-3, esto se debe a posibles errores experimentales presentados específicamente desde el día 19, ya que, este porcentaje no debe tener cambios drásticos a medida que pasa el tiempo. (Nota: este porcentaje de sólidos no es una representación de la formulación).
- Una relación que se puede establecer entre la disminución de pH y % sólidos es que cuando aumenta la concentración de iones de hidrogeno explicado anteriormente, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda provocando

floculación¹⁰¹, facilitando así que las materias primas añadidas se aglutinen y la tinta tome una apariencia más espesa a la inicial, evitando su fluidez.

La densidad se tomó para las formulaciones 4-2 y 4-3 luego de descartar la 4-1 por adherencia, como se describirá más adelante.

Figura 70. Comportamiento densidad vs Tiempo (días) de las formulaciones 4-1, 4-2 y 4-3



Nota: Ver Tabla 20

Fuente: elaboración propia

El comportamiento de la densidad (Figura 70) de esta es casi lineal en los dos ensayos, difiere de cada uno por la temperatura a la que este es tomado.

Pruebas de tiempo de secado, adherencia y otras propiedades de las tintas.

Con los marcadores de los ensayos 4-1, 4-2 y 4-3, se realizan estas pruebas en diferentes superficies, los resultados y observaciones se muestran en la Tabla 21.

Tabla 21. Pruebas de tiempo de secado, adherencia y características generales.

Formulación-Ensayo	Superficie	Tiempo de secado (s)	Observaciones generales	Adherencia
4-1	Vidrio	50	Translúcido, opaco, poco encogimiento	Mala en todas las superficies.
	Aluminio	55	Sólido	
	Plástico	70	Opaco, no hay encogimiento	
	Cerámica	60	Translúcido, opaco, sin encogimiento	
4-2	Vidrio	45	Translúcido, opaco, poco encogimiento	Media
	Aluminio	30	Sólido, poca intensidad del color	

¹⁰¹ Área de Edafología y química agrícola. Lección 5 Propiedades del suelo. Propiedades físicas. Estructura. Fecha de consulta: 30 julio 2019.

Tabla 21. (Continuación)

Formulación-Ensayo	Superficie	Tiempo de secado (s)	Observaciones generales	Adherencia
4-2	Plástico	45	Sólido, opaco	Media
	Cerámica	50	Translúcido, opaco, sin encogimiento, con una adherencia regular en comparación con vidrio y aluminio.	Media
4-3	Vidrio	30	Translúcido, opaco, poco encogimiento	Buena en todas las superficies.
	Aluminio	53	Sólido, Buena película, brillante.	
	Plástico	60	Translúcido, opaco.	
	Cerámica	50	Sólido, la escritura no es uniforme, se ven puntos.	

Fuente: elaboración propia

Estas tres pruebas realizadas, son criterios muy importantes para elegir la formulación y ensayo que se llevara a cabo, según los cambios observados y analizados en cada superficie, tiempo de secado, adherencia, entre otras, la más adecuada es la 4-3. Con esta base, además de las tintas verde y roja, se realizan la negra y la azul. Nota: La empresa realiza pruebas de adherencia a las formulaciones 4-2 y 4-3 en el color rojo y verde, la cual se encuentra en el Anexo L.

4.4 PROPIEDADES Y CARACTERISTICAS DE LA FORMULACIÓN FINAL

La formulación escogida (4-3) se desarrolla para cuatro colores: rojo, verde, negro y azul, todos en el mismo porcentaje de la Tabla 22.

Tabla 22. Formulación final de tinta permanente base agua

Materia prima	Formulación final
Colofonia	2%-3%
Alcohol (propanol)	20%
Resina acrílica	25%-30%
Biocida	0.2%-0.3%
Surfactante	0.3%-0.4%
Pigmento	10%-15%
Agua	Complemento
Alcohol amino	0.51%

Fuente: elaboración propia

En la Figura 71, se evidencian los cuatro marcadores de los cuales, cabe aclarar, se tiene varias réplicas, para las diferentes pruebas, incluyendo las realizadas por la empresa de escritura, fluidez, estabilidad y adherencia.

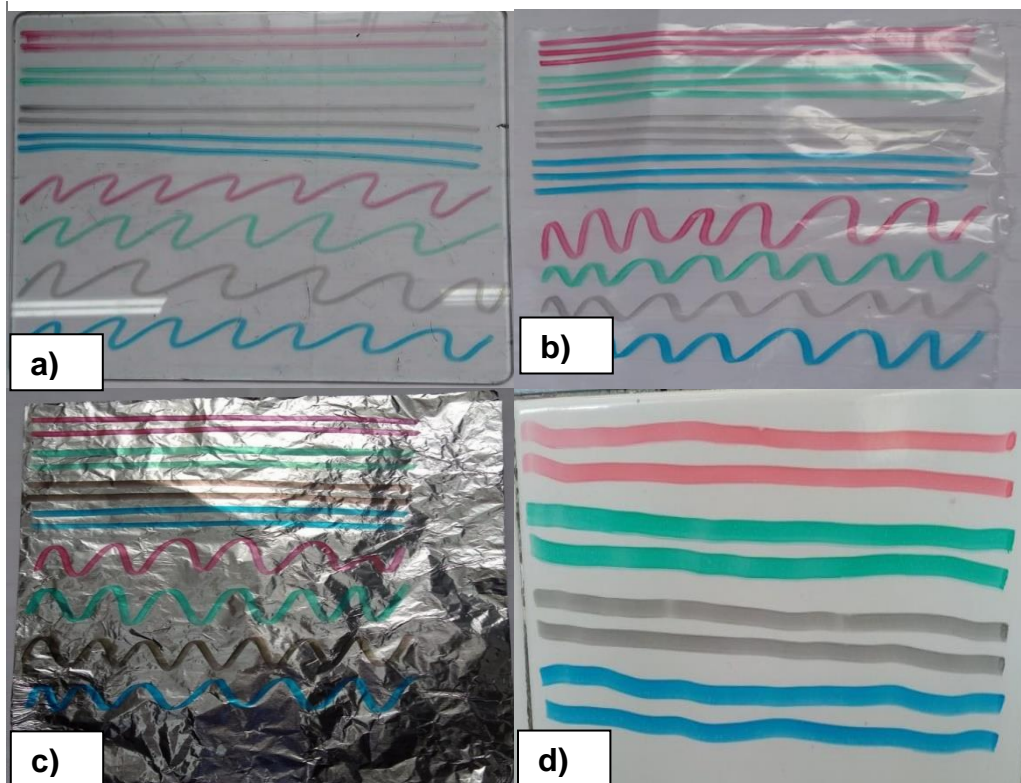
Figura 71. Marcadores ensamblados con la formulación final (4-3) en color verde, rojo, negro y azul



Fuente: elaboración propia

A estas tintas se les realiza las mismas pruebas de calidad que a los marcadores permanentes base agua adquiridos en el mercado. Las superficies analizadas son vidrio, plástico, aluminio y cerámica representadas en la Figura 72.

Figura 72. Pruebas de calidad de los cuatro colores (rojo, verde, negro y azul) en a) Vidrio, b) Plástico, c) Aluminio y d) Cerámica.



Fuente: elaboración propia

En la Tabla 23 se describe el comportamiento de las tintas en vidrio.

Tabla 23. Pruebas de calidad marcadores con formulación final en vidrio

Referencia	Opaco	Bbrillante	Sólido	Translúcido	Tiempo de secado	Adherencia	Encogimiento	Escritura uniforme
ROJO	X			X	50-60 s	Media-alta	Bajo	Aunque no se presenta encogimiento, hay mayor tonalidad en los extremos del trazo. Además, no escribe uniformemente si la superficie tiene defectos como rayones, fisuras, etc.
VERDE	X			X	40-45 s	Alta	Bajo	
NEGRO	X			X	35-40 s	Media-alta	Bajo	
AZUL	X			X	40-55 s	Alta	Bajo	

Fuente: elaboración propia

En la Tabla 24 se describe el comportamiento de las tintas en plástico.

Tabla 24. Pruebas de calidad marcadores con formulación final en plástico

Referencia	Opaco	Brillante	Sólido	Translúcido	Tiempo de secado	Adherencia	Encogimiento	Escritura uniforme
ROJO	X			X	50-60 s	Media	Bajo	Aunque no se presenta encogimiento, hay mayor tonalidad en los extremos del trazo. Además, no escribe uniformemente si la superficie tiene defectos como rayones, fisuras, etc.
VERDE	X			X	50-60 s	Media	Bajo	
NEGRO	X			X	45-55 s	Media	Bajo	
AZUL	X			X	55-60 s	Media	Bajo	

Fuente: elaboración propia

En la Tabla 25 se describe el comportamiento de las tintas en aluminio.

Referencia	Opaco	Brillante	Sólido	Translúcido	Tiempo de secado	Adherencia	Encogimiento	Escritura uniforme
ROJO		X	X		40-45 s	Alta	Bajo	Tiene una escritura uniforme a lo largo del trazo sin encontrar alguna imperfección.
VERDE		X	X		30-35 s	Alta	Bajo	
NEGRO		X	X		30-35 s	Media-alta	Bajo	
AZUL		X	X		40-45 s	Alta	Bajo	

Tabla 25. Pruebas de calidad marcadores con formulación final en aluminio

Fuente: elaboración propia

En la Tabla 26 se describe el comportamiento de las tintas en cerámica.

Referencia	Opaco	Brillante	Sólido	Translúcido	Tiempo de secado	Adherencia	Encogimiento	Escritura uniforme
ROJO	X			X	30-35 s	Alta	Bajo	No escribe uniformemente si la superficie tiene defectos como rayones, fisuras, etc.
VERDE	X			X	25-30 s	Media-alta	Bajo	
NEGRO	X			X	30-35 s	Media-alta	Bajo	
AZUL	X			X	28-35 s	Alta	Bajo	

Tabla 26. Pruebas de calidad marcadores con formulación final en cerámica

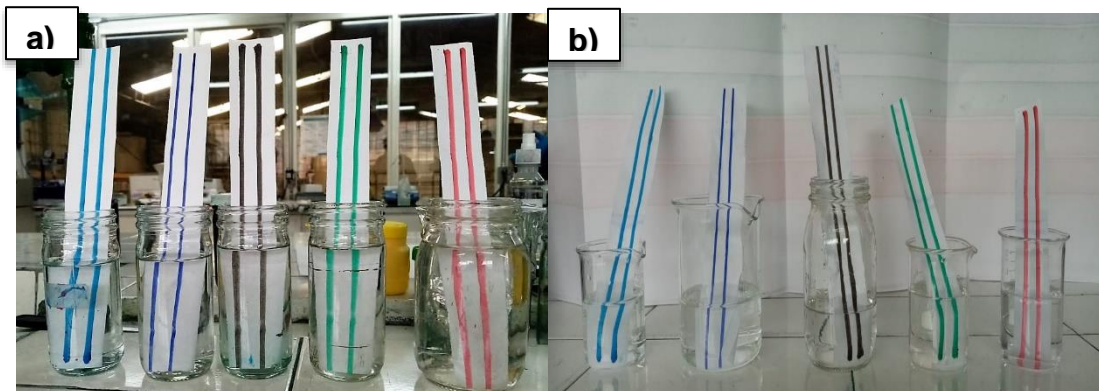
Fuente: elaboración propia

Las tintas presentan un rango de tiempo de secado de 28-60 s, una adherencia de media a alta siendo en plástico la más regular para los cuatro colores. En ninguna de las superficies se evidencia encogimiento. En cuanto a la escritura en vidrio y plástico hay mayor tonalidad en los extremos del trazo, además, si la superficie tiene defectos como rayones o fisuras, la película no es uniforme. Este fenómeno junto a una película opaca y translúcida también se presenta en la cerámica. La tinta presenta un mejor desempeño en aluminio, donde la escritura es uniforme sin presentar alguna imperfección, siendo brillante y sólida.

Con las 4 tintas formuladas (negra, azul, rojo y verde) y una tinta de referencia E4, se realiza las siguientes pruebas, según la Norma Técnica Colombiana NTC 2223¹⁰².

Resistencia al agua y al alcohol. Se dibujan líneas sobre papel bond, se dejan secar 5 min. Se sumerge cada papel en el agua y alcohol a la temperatura ambiente a una profundidad correspondiente a los 2/3 partes de la altura de los trazos durante 4 horas. La prueba se observa en la Figura 73.

Figura 73. Pruebas de resistencia al agua y al alcohol de las tintas verde, azul, rojo y verde. a) Sobre alcohol, b) sobre agua

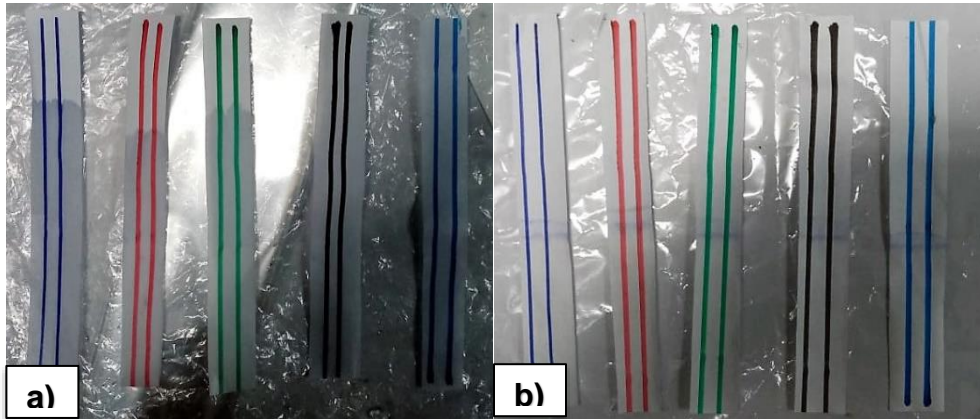


Fuente: elaboración propia

Se retira el papel del agua y del alcohol y se deja secar 1 h. En la Figura 74, se examinan los trazos para evidenciar cambios en el color y en la forma, además si hay manchado de los trazos. No se evidencia ninguno de los cambios antes mencionados, las líneas hechas mantienen su color y su uniformidad. Es importante mencionar que, en cualquier otra superficie no porosa, las tintas no tienen resistencia al alcohol ni al agua.

¹⁰² Norma Técnica Colombiana NTC 2223. Op. cit. Numeral 6.5. y 6.6 P. 4.

Figura 74. Pruebas de resistencia, a) agua y b) alcohol, luego de secado



Fuente: elaboración propia

Determinación de la resistencia a la acción de la luz. En papel bond se hacen 5 trazos de cada tinta aproximadamente de 20 cm de largo, con cartulina negra se tapa una parte de esta línea (mínimo 10 cm), Figura 75.

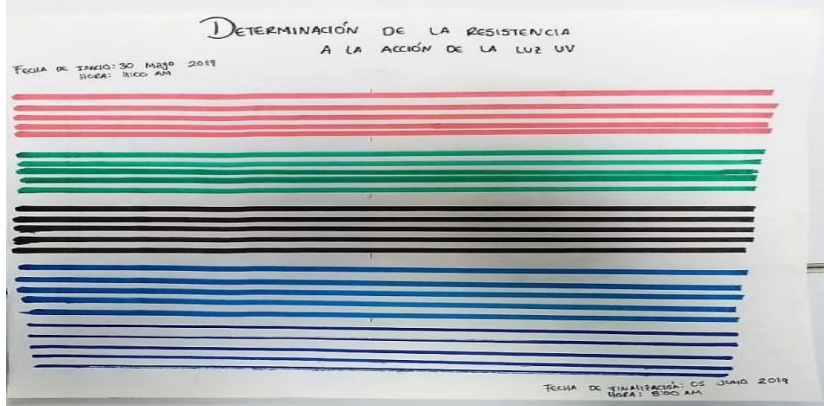
Figura 75. Determinación de la resistencia a la acción de la luz (hora cero)



Fuente: elaboración propia

La muestra se expone durante 150 h a la acción de una lámpara de rayos ultravioleta, situando el papel a 15 cm del foco. Esto se hace con el fin de poder comparar el color de los trazos de las tintas, en los cuales no se evidencia ningún cambio de color de las tintas, es uniforme y se mantiene a través del papel bond (Figura 76).

Figura 76. Determinación de la resistencia a la acción de la luz (150 h)



Fuente: elaboración propia

Las tintas presentan buenas características y propiedades con potencial permanente en los cuatro colores. Por consiguiente, la formulación 4-3 será evaluada en cuanto a sus costos de fabricación, especificando que el producto final no es la tinta, sino, un marcador que la contenga, además se calcula los costos de distribución a los puntos de venta.

5. COMPARACIÓN DE LOS COSTOS DE FABRICACIÓN PARA TINTAS PERMANENTES BASE AGUA CON RESPECTO AL PROCESO ACTUAL DE LA EMPRESA

En este capítulo, se presenta una estimación de costos para la implementación de las tintas permanentes base agua en la planta, teniendo en cuenta varios parámetros como materia prima directa, indirecta, costos fijos y costos variables. Con estos parámetros se obtendrá un valor aproximado del costo de producción, así mismo, se realiza una comparación con respecto al proceso actual de la empresa y el mercado.

5.1 COSTOS DE LA PROPUESTA

Para realizar un estimado de costos de la propuesta, se debe tener en cuenta:

Materia prima directa: se refiere a cada uno de los componentes de la tinta, con sus respectivos porcentajes y pesos, para calcular sus costos. Estos consisten en dispersiones de pigmentos, alcoholes, resinas, surfactante, biocida, agua.

Los precios de estas materias primas, se dan en unidades de COP \$/ Kg sin el impuesto de valor agregado (IVA). Nota: El impuesto para cada materia prima depende del proveedor. Cabe aclarar, que el costo de este ítem se calcula para cada color por separado.

Los costos de las diferentes materias primas, se muestran en la Tabla 27.

Tabla 27. Costos de las materias primas usadas en la formulación de tintas permanentes base agua para los diferentes colores

Materia prima directa		
Materia prima	COP \$/kg	Impuesto
Dispersión pigmento verde	42,500	IVA
Dispersión pigmento azul	23,100	IVA
Dispersión pigmento rojo	40,600	IVA
Dispersión pigmento negro	22,500	IVA
Colofonia esterificada	2,650	IVA
Propanol	5,250	IVA
Nivelador de pH	25,000	IVA
Resina acrílica	19,256	IVA
Surfactante	19,800	IVA
Biocida	74,000	IVA
Agua	80	IVA

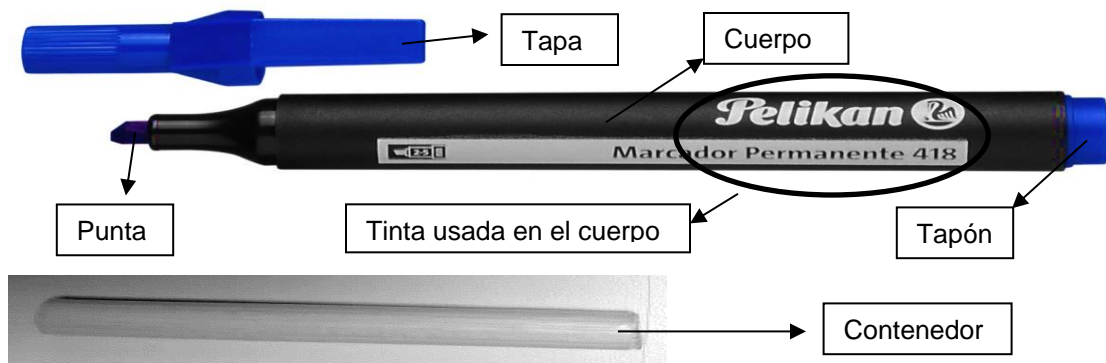
Fuente: PELIKAN COLOMBIA S.A.S.

Otros factores importantes, que, aunque no hacen parte de la formulación son necesarios para el producto final, que es un marcador son:

- Contenedor: Donde se inyecta la tinta
- Cuerpo del marcador
- Tapón
- Tinta usada en el cuerpo del marcador o en el empaque, por ejemplo, para el nombre de la empresa
- Punta
- Tapa del marcador

En la Figura 77, se señala cada parte del marcador

Figura 77. Partes de un marcador



Fuente: Mercado libre. Disponible en: <https://articulo.mercadolibre.com.co/MCO-468707297-marcador-permanente-pelikan-420-grueso-azul- JM>

Materia prima indirecta: se refiere a los insumos para su empaque y distribución, tales como: Plástico para empaquetar los cuatro marcadores, cartón donde va el nombre del producto, cinta que cierra el empaque de plástico, caja corrugada en la cual se distribuye el producto y otros insumos

Costos de mano de obra: es importante tener en cuenta todos los gastos que puede incluir un trabajador en funcionamiento de la empresa, y de aquellos que trabajan directamente e indirectamente con el producto. En la Tabla 28, se observa los parámetros y el costo de cada uno en relación con el salario del trabajador.

Tabla 28. Salario de un trabajador promedio.

Salario	
Item	COP \$
Salario mínimo vigente	826,116
Auxilio de transporte	97,032
Seguridad social (Salud)	103,515
Seguridad social (pensión)	132,499
Seguridad social (riesgos profesionales)	36,023
Seguridad social (caja de compensación)	33,125
Cesantías	77,096
Intereses de cesantías	9,251
Primas de servicios	77,096
TOTAL	1,391,753

Fuente: elaboración propia

Costos fijos: para esta parte, se tiene en cuenta aquellos ítems donde los costos no son sensibles a cambios durante el desarrollo del proyecto, los cuales corresponden a: arriendo, electricidad, agua, teléfono + internet, insumos y gastos de oficina, seguridad, reparación y mantenimiento de equipos, depreciación de estos, impuestos (locativos, impuestos de industria y comercio (ICA), IVA), gastos de administración (sueldos), gastos de comercialización.

Costos variables: dentro de estos costos, se incluyen aquellos que guardan dependencia con los volúmenes de operación en la empresa, entre los cuales están materia prima directa e indirecta, mano de obra directa e indirecta, costos de distribución, análisis de laboratorio y consumos energéticos.

En la Tabla 29 se muestra el valor mínimo y máximo calculados para cada ítem, teniendo en cuenta los cuatro colores en estos resultados.

Tabla 29. Costos de producción de los cuatro marcadores permanentes base agua

Item	Valor mínimo (COP \$)	Valor máximo (COP \$)
COSTOS FIJOS	287.9	344.0
COSTOS VARIABLES	20.9	20.9
TOTAL	308.7	364.9

Fuente: PELIKAN COLOMBIA S.A.S

Los costos expuestos en la Tabla 28, sugieren que la producción de cada marcador permanente base agua, en cualquier color, tiene un mínimo de 308.7 y un máximo de 364.9 pesos colombianos. Por políticas de la empresa no se puede detallar como se calcularon estos valores.

5.2 COMPARACIÓN CON EL PROCESO ACTUAL Y EL MERCADO

En comparación con el proceso actual de tintas permanentes base solvente, no es posible afirmar un valor mayor o menor a la tinta desarrollada en este proyecto, sin embargo, es preciso decir que las materias primas son distintas, al igual que el valor de algunas de ellas. No obstante, el costo de producción está dentro de lo esperado por la empresa. Teniendo en cuenta esto, es necesario fijar un precio adecuado de venta del marcador con tinta permanente base agua para obtener un buen porcentaje de utilidad. Como punto de partida, se toma el valor de los marcadores adquiridos en el mercado mencionados en el capítulo 2. En la Tabla 30 se describen sus precios.

Tabla 30. Precios de los marcadores permanentes base agua adquiridos en el mercado

Producto	Distribuidor	Presentación	Precio
E4	La 14	Individual con empaque de cartón y plástico	\$14.000
E1	Distribuidoras de útiles escolares	Individual	\$2.000
AI	Distribuidoras de útiles escolares	Individual	\$1.200
WI	Distribuidoras de útiles escolares	Individual	\$7.500
PO	Panamericana	Individual	\$10.500

Fuente: elaboración propia

En base a estos datos, se fija un precio de venta al público, que cubra los costos de producción, considerando la calidad del producto y la asequibilidad para los clientes, con la capacidad de tener una competitividad alta en el mercado por ser un producto amigable con el medio ambiente.

6. CONCLUSIONES

- La selección de materias primas para una tinta permanente base agua es muy importante porque de ellas dependen propiedades y la calidad final de la tinta. En primera instancia, por medio de la prueba de secado y la cromatografía en papel se determina que se usan pigmentos y no colorantes. El uso de una resina estireno-acrítica y acrílica, se evidenció en los resultados del FTIR, por ser las más usadas en formulaciones base agua. Las materias primas se seleccionaron por características como pH básico preferiblemente, para evitar floculaciones y generar una dispersión estable, además de ser solubles en agua. Cada sustancia utilizada fue consultada en la normatividad colombiana y europea (REACH) y solo son consideradas aquellas que no están prohibidas o que tengan permitido un porcentaje que pueda usarse en la tinta.
- En la formulación de tintas permanentes base agua, no es clave un humectante, puesto que el tiempo de secado se ve afectado. Por otro lado, el orden de adición si es imprescindible, altera las propiedades fisicoquímicas de la tinta como la viscosidad y la tensión superficial primordialmente, por consiguiente, la calidad final se ve influenciada. Este orden, también puede evitar que la tinta tenga sedimentaciones y/o floculaciones, es decir, problemas de estabilidad. Las variaciones de las propiedades como pH, tensión superficial, viscosidad, porcentaje de sólidos y densidad no deben ser muy altas independientemente de las condiciones a las que sea expuesta la tinta.
- La formulación 4-3 compuesta principalmente por colofonia, resina acrílica, propanol y agua, es la que tiene mejor desempeño, debido a su poca sedimentación, buena estabilidad en horno a 43.5 °C y refrigerador a 3°C y resultados óptimos en prueba de envejecimiento sin una notable pérdida de color. Manteniendo propiedades dentro de los rangos establecidos, los cuales son para tensión superficial de 18-34 mN/m y pH entre 8-10. Sin embargo, aunque la viscosidad se sale de lo sugerido en patentes (1.5 a 10 cps), no interviene en el funcionamiento de la tinta, cumpliendo valores estándares de la empresa. En relación a lo antes expuesto, las propiedades de la tinta sin color son: Tensión superficial: 31.0 mN/m, pH: 8.91, viscosidad: 7.37 cps a 70 rpm con una aguja S61 a T: 23°C, y % sólidos: 24.22. Respecto al porcentaje de sólidos, en comparación con las tintas analizadas del mercado se encuentra en el rango de 24-32 %. Por último, en comparación con la referencia E4 cuyo tiempo de secado es de 41 a 56 s, con adherencia alta, encogimiento bajo-medio y escritura uniforme en vidrio y aluminio, la tinta formulada tiene características similares en las superficies aplicadas con un potencial permanente.
- Se formula una tinta permanente base agua sustituyendo parcialmente el uso de solventes en los colores verde, rojo, azul y negro, con estándares de calidad aceptados por la compañía, cuyos costos de producción están entre 308.7 y

364.9 pesos colombianos. Precios atractivos para el desarrollo de una nueva línea de productos competitivos, debido a su aporte ambiental en comparación a los actuales, competitividad que se enmarca dentro de la filosofía del Grupo Pelikan.

7. RECOMENDACIONES

- Para la preparación de la colofonia esterificada, esta debe ser de un tamaño de partícula pequeño para que en los trazos no se observen puntos provenientes de esta resina, se recomienda molerla de manera industrial para llegar al menor tamaño de partícula posible.
- Las pruebas de estabilidad requieren de un mayor tiempo para un análisis más completo que incluya la viscosidad. Un tiempo adecuado son aproximadamente tres meses. Además, se debe tener un control de las tintas a temperatura ambiente.
- Para una mayor confiabilidad, se debe replicar las formulaciones para un análisis de las diferentes problemáticas encontradas como incompatibilidades y viscosidades altas.
- Para la caracterización preferible usar métodos como HPLC Y GC-MS, que pueden brindar resultados propios de las moléculas que no fueron encontrados en el FTIR.
- Para las formulaciones finales, es adecuado mejorar ciertos aspectos como una adherencia más alta a las superficies aplicadas, con la posibilidad de aumentar la resina acrílica revisando orden de adición. Además, los colores implementados deben ser más fuertes y si es posible el tiempo de secado se podría disminuir para evitar encogimiento del color.
- Además de la normatividad europea, confirmar que se cumple las normas colombianas y las de interés a nivel mundial para la venta del producto.
- Tener más posibilidades de Buffer que sean más estables y no afecten el pH de la tinta a largo plazo.
- Indagar la posibilidad de usar aceites esenciales que brinden menor impacto ambiental además de generar aromas, que pueden aumentar la competitividad.

BIBLIOGRAFÍA

AGARWAL, Anuja., SHARMA, Nisha y SINGH Yuvraj. Review: Techniques for the characterization of inks. En: Journal of applied chemistry. Octubre, 2016. Vol. 9. No. P. 76-96.

ANÓNIMO. ¿Qué es una emulsión? Definición y ejemplos. 2018. Disponible en: <http://100cia.site/index.php/quimica/item/7813-que-es-una-emulsion-definicion-y-ejemplos>

ÁREA DE EDAFOLOGÍA Y QUÍMICA AGRÍCOLA. Lección 5 Propiedades del suelo. Propiedades físicas. Estructura. Facultad de ciencias. Disponible en: <https://www.eweb.unex.es/eweb/edafo/ECAP/ECAL5PFestructura.htm>

ARREDONDO, Alejandro, *et al.* MATRIZ A PARTIR DE UN HIDROGEL DE ALCOHOL POLIVINÍLICO (PVA) COMBINADA CON SULFADIAZINA DE PLATA CON POTENCIAL APLICACION EN EL MANEJO Y CONTROL DE LA SEPSIS EN HERIDAS DÉRMICAS. En: Revista iberoamericana de polímeros. Agosto, 2011. Vol. 12 (4). No. P. 178-187.

AVILA, Fernanda. Manual de Experimentos de Química Orgánica II. Identificación Espectroscópica de Compuestos Orgánicos. P. 1-27. Disponible en: https://www.academia.edu/16897302/Identificaci%C3%B3n_espectrosc%C3%B3pica_de_compuestos_org%C3%A1nicos

BIERMANN, Christopher. Printing and the Graphic Arts. En: Handbook of Pulping and Papermaking. ScienceDirect. 2 Ed. 1996. 770 p. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/book/9780120973620/handbook-of-pulping-and-papermaking>

BRALLA, James. - Paper, Fiber and Printing Processes. En: Handbook of Manufacturing Processes - How Products, Components and materials are Made. Industrial Press. Retrieved. 2007. P. 27-69. ISBN 978-0-8311-3179-1.

CLICK PRINTING. Tipos de tintas para impresión digital en gran formato. [En línea]. Disponible en: <https://www.clickprinting.es/blog/tintas-para-impresion-digital-gran-formato>

Cofodex. Disponible en: <https://www.cofodex.com/>

COMAN, Virginia y COPACIU, Florina. Analysis of dye and inks. En: ResearchGate, Instrumental Thin-Layer Chromatography. Diciembre, 2015. P. 555-583. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/282595733_Analysis_of_Dyes_and_Inks

CRESSWELL, Lesley, *et al.* Product design: Graphics with materials technology. 2 Ed. 2002. P. 79. ISBN 043575768 7. Disponible en: <https://books.google.com.co/books?id=w0aaizDrfysC&printsec=frontcover&dq=Product+design:+Graphics+with+materials+technology&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwizkJW40dXiAhXK1VvKHScGD-MQ6AEIKDAA#v=onepage&q=Product%20design%3A%20Graphics%20with%20materials%20technology&f=false>

Data bridge market research. Water-based ink industry trends. Global ink additives market 2018 size, share, growth, trends, type, future analysis and forecast by 2025. 2016. Disponible en: http://www.abnewswire.com/pressreleases/global-ink-additives-market-2018-size-share-growth-trends-type-future-analysis-and-forecast-by-2025_210485.html

DIAZ, Oscar; CONDE, Francisco y VEGA, Daura. Comparison of the main dating methods for six ball-point pen inks. En: ScienceDirect. Mayo, 2018. vol. 138. no. P. 550-561.

DIAZ, Oscar; CONDE, Francisco y VEGA, Daura. Comparison of the main dating methods for six ball-point pen inks. En: ScienceDirect. Mayo, 2018. vol. 138. no. P. 550-561.

Dinero. Pelikan cree en Colombia. [Anónimo]. 30, Julio, 2009. 2009. Disponible en: <https://www.dinero.com/negocios/articulo/pelikan-cree-colombia/81155>

DRIER [Anónimo]. Disponible en: <http://printwiki.org/Drier>

Edding. Disponible en: <https://www.edding.com/es-co/>

EMBLEM, Anne; EMBLEM, Henry. Packaging Technology - Fundamentals, Materials and Processes. 2012.P. 600 En: Elsevier. ISBN 978-1-84569-665-8

European Chemicals Agency. Comprensión de REACH. [En línea]. Disponible en: <https://echa.europa.eu/es/regulations/reach/understanding-reach>

European Plasticisers. Plasticisers, Inks and Waxes. 2017. [En línea]. Disponible en: <https://www.plasticisers.org/applications/inks-and-waxes/>

FERRER, Nuria y VILA, Ana. DETERMINACIÓN DE POLIMEROS EN OBRAS DE PATRIMONIO MEDIANTE LA ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS POR TRANSFORMADA DE FOURIER. Enero, 2005. P. 1-5. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/41471902_Determinacion_de_polimeros_en_obras_de_patrimonio_mediante_la_espectroscopia_de_infrarrojos_por_transformada_de_Fourier

FRANCIS, Lorraine; STADLER, Bethanie y ROBERTS, Christine C. Materials Processing - A Unified Approach to Processing of Metals, Ceramics and Polymers. En: Elsevier. 2016. ISBN 978-0-12-38532-1.

GARZÓN, PELIKAN COLOMBIA S.A.S. 2019.

GOLDSCHMIDT, Roberto. MANUAL PARA LA FABRICACIÓN DE TINTAS INKJET. [En línea]. P. 8. Disponible en: http://www.quimicapaipe.com.ar/fs_files/user_img/Manual%20para%20la%20fabricacion%20TINTAS%20INK%20JET.pdf

GONG, Ying; HUANG, Bei-Qing y WEI, Xian-Fu. Comprehensive research into the influence of resin on properties of environmentally friendly water-based ink. En: Scientific. Febrero, 2014. vol. 525.no. P. 15-22.

GONZALES, MARIA., OROZCO, CARMEN. Contaminación ambiental. Una visión desde la química. ISBN: 978-84-9732-178-5. 2004. P. 576

GOOCH, Jan. Analysis and Deformation of Polymeric Materials: Paints, plastics, adhesives and inks. Nueva York: Kluwer academic, 1997. P. 1-353. ISBN 0-306-45541-2.

Groupe Veritas. MSDS isopropanol. P. 1-5. Disponible en: <http://www.hmlindia.com/MSDS/Isopropanol.pdf>

GTM. Ficha de datos de seguridad. Alcohol isopropilico. Agosto, 2016. Disponible en: [http://www.gtm.net/images/industrial/a/ALCOHOL%20ISOPROPILICO%20\(IPA\).pdf](http://www.gtm.net/images/industrial/a/ALCOHOL%20ISOPROPILICO%20(IPA).pdf)

HERBST, W. y HUNGER K. C. Classification of Organic Pigments. En: Industrial Organic Pigments. 3 Ed. 2004 P. 5-24. ISBN: 3-527-30576-9

HWANG, Ki-Sup y OHIO, Xenia. Water based permanent jet printing ink and method of use. Número de publicación: US 4, 229,747. Estados Unidos. Octubre 1980. P. 1-8.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Compendio de normas para trabajos escritos. NTC-1486-6166. Bogotá D.C.: El instituto, 2018. ISBN 9789588585673 153 p.

_____. Equipos y útiles de oficina. Marcadores. NTC 2857. Bogotá D.C. Abril de 1991.

_____. Equipos y útiles de oficina. Tinta líquida para escribir. NTC 2223. Bogotá D.C. Noviembre de 1986.

Inpra Latina. Coalescentes: Funciones, novedades y correcto uso. [En línea] 2017. Disponible en: <https://www.inpralatina.com/201710167280/articulos/pinturas-y-recubrimientos/coalescentes-funciones-novedades-y-correcto-uso.html>

International Food Information Service. Dictionary of Food Science and Technology. International Food Information Service. IFIS Publishing. Mayo, 2009. P.330. 2 Ed. ISBN 978-1405187404

IZZO, Francesca, et al. Multi-analytical investigation on felt-tip pen inks: Formulation and preliminary photo-degradation study. En: Microchemical Journal. 2016. Vol. 124. No. P. 919-928.

K. Gable. FTIR espectroscopia. Enero 2013. Disponible en: <https://chemistry.oregonstate.edu/courses/ch361-464/ch362/irinstrs.htm>

KARL, Johannes. The Chemistry of Printing Inks and Their Electronics and Medical Applications. 2014. P. 11-322. ISBN 978-1-119-04130-6

KLEIN, Carol. General use of inks and the dyes used to make them. En: TRACTON, Arthur. Technology handbook. 3 Ed. 2006. Taylor & Francis Group. P. 801-807. ISBN 1-57444-649-5

LAMBOURNE, R y STRIVENS, T. Paint and surfaces coatings: Theory and practice. 2 ed. Inglaterra: TJ International, 1999. P. 1-798. ISBN 1 85573 348 X.

LAURENT, Juan. Análisis de desempeño del proceso de producción de tinta para impresión flexográfica. Costa Rica. 2015. P. 1-88. Disponible en: <http://repositorio.sibdi.ucr.ac.cr:8080/jspui/bitstream/123456789/2828/1/38537.pdf>

LOFTIN, Rachel y SANBORN, Kimberly. Permanent aqueous marker inks including silicone. Número de publicación: CA 02237071. Canadá. Julio de 1998. P. 1-10.

Ministerio de justicia. Colombia. Control para el manejo de productos y sustancias químicas. Disponible en: <https://www.minjusticia.gov.co/Control-para-el-manejo-de-productos-y-sustancias-qu%C3%ADmicas>

MOTT, Christine. Aqueous permanent coloring composition. Número de publicación: EP 0 466 493 A1. Pensilvania. Enero de 1992. P. 1-18.

MOTT, Robert. Mecánica de fluidos. Cap 2: Viscosidad de los fluidos. México. 2006. P. 1-644. ISBN: 970-26-0805-8.

NEMEROW, NELSON. Tratamiento de vertidos residuales y peligrosos. 2000. P.145

OHASHI, Y. *et al.* An experimental study on the respiratory toxicity of isopropyl alcohol. En: Journal of Applied Toxicology. Febrero, 1988. vol. 1. no. P. 25-38. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/19799183_An_experimental_study_on_the_respiratory_toxicity_of_isopropyl_alcohol

Pelikan group. Colombia. Sostenibilidad. Disponible en: https://www.pelikan.com/pulse/Pulsar/es_CO.CMS.displayCMS.226386./sostenibilidad

PÉREZ, Alejandro. Universidad pontificia javeriana. 2019.

PÉREZ, Julián y GARDEY, Ana. Definición de resina. 2014. Disponible en: <https://definicion.de/resina/>

PIGMENTOS VERSUS COLORANTES [Anónimo]. [En línea]. Disponible en: <https://www.royaltalens.com/es-es/informaci%C3%B3n/un-manual-para-los-pigmentos/pigmentos-versus-colorantes/>
Pilot. Disponible en: <http://www.pilotpen.com.br/>

POSADA, Jhon. Infrarrojo con Transformada de Fourier, FT-IR. 2008. P. 73-87. Disponible en: www.bdigital.unal.edu.co/2358/7/johnalexanderposadaduque.2008_Parte7.pdf

Propiedades de los alcoholes. [Anónimo]. En: Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo. No 104. P. 1-41. Disponible en: https://www.insst.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/EnciclopediaOIT/tomo4/104_03.pdf

Quiminet. Usos y aplicaciones del acetato de polivinilo. Abril 2012. Disponible en: <https://www.quiminet.com/articulos/usos-y-aplicaciones-del-acetato-de-polivinilo-2714389.htm>

RODRIGO, Isabel y Collado Rocio. Tintas para fleet marketing y lonas. En: Preparación para la impresión en serigrafía. 1Ed. IC Editorial. 2014. ISBN 978-84-16067-71-8.

ROJO, Francisco. Tablas de espectroscopía infrarroja. P. 1-14. Disponible en: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/TablasIR_24985.pdf

RUIZ, José. Reconocimiento de Picos y Eliminación de Ruidos de Espectros Raman de Muestras Químicas y Biológicas. Tonantzintla. Agosto, 2012. P. 1-129. Disponible en: <https://inaoe.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1009/773/1/RuizCJB.pdf>

Safety of toys. Part 7: Finger paints. Requirements and test methods. BSI Standards Publication. BRITISH STANDARD. ISBN 978 0 580 78517. BS EN 71-7:2014. P.19.

SALAGER, Jean-Louis. Surfactantes tipos y usos. Anfifilos, tensoactivos y surfactantes. [En línea] 2002, p. 2-3. Disponible en: <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S300A.pdf>

SALAGER, Jean-Louis., ANDÉREZ, José María., y FORGIARINI Ana. Influencia de la formulación sobre las espumas. P. 1-14. Disponible en: http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S263_Espumas.pdf

SASAKI, Keijyou, *et al.* Ink emulsion composition and water-based ink. Número de publicación: US 2018/0305566 A1. Japón. Octubre 2018. P. 1-15.

SCHASCHKE, Carl. Dictionary of Chemical Engineering. Oxford University Press. 2014. [En línea]. Disponible en: <https://www.oxfordreference.com/abstract/10.1093/acref/9780199651450.001.0001/acref-9780199651450>

SCHWEIGGER, E. Manual de pinturas y recubrimientos plásticos. Universidad de Heidelberg. Alemania. ISBN: 84-7978-707-4. 2005. P. 75

SERRANO, José. Espectroscopia infrarroja. INSTRUMENTACIÓN Y MÉTODOS DE ANÁLISIS QUÍMICO. Universidad politécnica de Cartagena. P. 1-35. Disponible en: https://www.upct.es/~minaees/espectroscopia_infrarroja.pdf

SHAPIRO, F, *et al.* Chemistry and Technology of Water Based Inks. Reino unido: P. Laden, 1997. P. 1-357. ISBN 13: 978-94-010-7 190-1.

SHEPHERD, William. Water-based ink composition containing acrylic copolymer, polyurethane and rosin or resin component. Número de publicación: NZ 233195 A. Nueva Zelanda. Diciembre 1992. P. 1-19.

SJOBLOM, JOHAN. Emulsions and Emulsion Stability: Surfactant Science Series. 2 ed. vol. 232. 2005. P. 652

TALAMANTES, Piquer, *et al.* Estudio del comportamiento de pinturas acrílicas sobre tablero contrachapado tras envejecimiento artificial. Instituto universitario de restauración del patrimonio. Octubre-diciembre, 2017. P. 257-266.

TELLEZ, Rodrigo. Práctica 13: “Resina Acrílica”. 2006. P. 1-4. <https://www.studocu.com/en/document/instituto-politecnico-nacional/materiales-dentales/practical/resinas-acrilicas/2541715/view>

The Editors of Encyclopaedia Britannica. Surface Active Agent. 2010. Disponible en : <https://www.britannica.com/science/surfactant>

The International Group, INC. Inks and Toner, Wax for the Ink, Printing and Toner Industries. [En línea]. Disponible en: <https://iqiwax.com/inks/>

TOMSIC, Joan L. Dictionary of Materials and Testing. SAE International. 2000. SAE International. P 450. ISBN 978-0-7680-0531-8. Disponible en: <https://www.sae.org/publications/books/content/r-257/>

UHEREK, Elmar. Técnicas de medida - la espectroscopía. Mayo 2004. Disponible en: http://klimat.czn.uj.edu.pl/enid/1_Oxidantes_y_observaci_n/-_observaci_n_espectroscopica_2xe.html

US Art supply. Disponible en: <https://usartsupply.com/>

ZALBIDEA, Antonia. Las resinas naturales y su léxico. Universidad Politécnica de Valencia. P. 1-8. Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/68311/Zalbidea%20>

ANEXOS

ANEXO A.
LISTA CONTROLADOS ESTUPEFACIENTES 2017

#	NOMBRE / SINONIMOS	CAMPO DE APLICACIÓN
1	Acetato de butilo	Todo el Territorio Nacional
2	Acetato de etilo	Todo el Territorio Nacional
3	Acetato de isobutilo	Todo el Territorio Nacional
4	Acetato de isopropilo	Todo el Territorio Nacional
5	Acetato de n-propilo	Todo el Territorio Nacional
6	Acetona	Todo el Territorio Nacional
7	Ácido clorhídrico	Todo el Territorio Nacional
8	Ácido sulfúrico	Todo el Territorio Nacional
9	Alcohol isopropílico / Isopropanol / 2-propanol	Todo el Territorio Nacional
10	Amoníaco / Amonio Hidróxido	Todo el Territorio Nacional
11	Anhídrido acético	Todo el Territorio Nacional
12	Butanol / Alcohol Butílico / n-butanol / Alcohol n-butílico	Todo el Territorio Nacional
13	Carbonato de sodio	Todo el Territorio Nacional
14	Cloroformo	Todo el Territorio Nacional
15	Cloruro de calcio	Todo el Territorio Nacional
16	Diacetona alcohol	Todo el Territorio Nacional
17	Dióxido de manganeso	Todo el Territorio Nacional
18	Disolvente No 1 y 1A (Éter o Bencina de Petróleo)	Todo el Territorio Nacional
19	Disolvente No 2	Todo el Territorio Nacional
20	Éter etílico	Todo el Territorio Nacional
21	Hexano	Todo el Territorio Nacional
22	Manganato de potasio	Todo el Territorio Nacional
23	Metanol / Alcohol metílico	Todo el Territorio Nacional
24	Metabisulfito de sodio	Todo el Territorio Nacional
25	Metil etil cetona	Todo el Territorio Nacional
26	Metil isobutil cetona	Todo el Territorio Nacional
27	Permanganato de potasio	Todo el Territorio Nacional
28	Thinner	Todo el Territorio Nacional
29	Tolueno	Todo el Territorio Nacional
30	Cemento	Departamentos con mayor afectación por presencia de cultivos ilícitos (No aplica Bogotá)
31	Gasolina para motor	Departamentos con mayor afectación por presencia de cultivos ilícitos (No aplica Bogotá)
32	Acelte combustible para motor- A.C.P.M.	Departamentos con mayor afectación por presencia de cultivos ilícitos (No aplica Bogotá)
33	Hidróxido de sodio / Soda Cáustica	Todo el Territorio Nacional

Fuente: Ministerio de justicia. Colombia. Control para el manejo de productos y sustancias químicas

ANEXO B.
INFORMACIÓN REACTIVO KBR

Ficha de Datos de Seguridad

ACOFARMA

Conforme al Reglamento (CE) Nº 1907/2006 (REACH)

1.- Identificación de la sustancia o del preparado y de la sociedad o empresa

Identificación de la sustancia o del preparado

Denominación: Potasio Bromuro Ph. Eur.

Identificación de la sociedad o empresa: Acofarma Distribución S.A.
Llobregat, 20
08223-Terrassa. España.
Tel: 93 736 00 88 / Fax: 93 785 93 62

Teléfono de urgencias: Instituto Nacional de Toxicología. Madrid. Tel: 91 562 04 20

2.- Identificación de los peligros

Clasificación de la sustancia o mezcla

De acuerdo al Reglamento (EC) No1272/2008
Irritación cutánea (Categoría 2)
Irritación ocular (Categoría 2)
Toxicidad específica en determinados órganos (stot) - exposición única (Categoría 3)

De acuerdo con la Directiva Europea 67/548/CEE, y sus enmiendas.
Irrita los ojos, la piel y las vías respiratorias.

Elementos de la etiqueta

Pictograma



Palabra de advertencia

Atención

Indicación(es) de peligro

H315
H319
H335

Provoca irritación cutánea.
Provoca irritación ocular grave.
Puede irritar las vías respiratorias.

Declaración(es) de prudencia

P261
P305 + P351 + P338

Evitar respirar el polvo/el humo/el gas/la niebla/los vapores/el aerosol.
EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.

Símbolo(s) de peligrosidad

Xi

Irritante

Frase(s) - R

R36/37/38

Irrita los ojos, la piel y las vías respiratorias.

Frase(s) - S

S26

En caso de contacto con los ojos, lávense inmediata y abundantemente con agua y acúdase a un médico.

S36

Úsese indumentaria protectora adecuada.

3.- Composición/información sobre los componentes

CAS-Nº.: 7758-02-3 EINECS-Nº.: 231-830-3
PM: 119,01
Fórmula molecular: KBr

4.- Primeros auxilios

En caso de contacto con la piel, lavar con jabón y abundante agua.
Tras contacto con los ojos: aclarar inmediatamente con abundante agua durante, al menos, 15 minutos, manteniendo abiertos los párpados.
En caso de inhalación: sacar al sujeto al aire libre. Si no respira, administrar respiración artificial.
Si respira con dificultad, administrar oxígeno.
Tras ingestión: enjuagar la boca con agua si la persona está consciente. Llamar al médico.

5.- Medidas de lucha contra incendios

Medios de extinción adecuados:

No combustible.

Adaptar a los materiales del entorno.

Procedimientos especiales para la lucha contra incendios:

Usar aparato de respiración autónomo y ropa protectora para evitar contacto con la piel y ojos.

Riesgos especiales:

Emite humos tóxicos en caso de incendio.

6.- Medidas a tomar en caso de vertido accidental

Usar máscara de respiración, gafas de seguridad química, botas y guantes fuertes de goma.

Recoger en seco y depositar en una bolsa para su posterior eliminación como residuo.

No levantar polvo.

Ventilar el local y lavar el lugar donde se haya derramado el producto, una vez retirado por completo.

7.- Manipulación y almacenamiento

Consultar sección 8.

8.- Controles de exposición/protección personal

Límites de exposición:

TWA 8H: 10 mg/m³ (Bromuro potásico polvo)

Protección personal:

Ropa de protección adecuada.

Protección respiratoria: Máscara de respiración homologada en presencia de polvo.
Protección de las manos: Guantes químico-resistentes.
Protección de los ojos: Gafas de seguridad.

Medidas de higiene particulares:

Ducha de seguridad y baño para los ojos. Lavar la ropa contaminada antes de volver a usarla.
Lavarse cuidadosamente, manos y piel, al finalizar el trabajo.

Almacenamiento:

Mantener herméticamente cerrado.
En lugar fresco y seco.

9.- Propiedades físicas y químicas

Estado físico: Sólido
Color: Blanco
Olor: Inodoro

Valor pH	solución acuosa neutra
Punto de fusión	730 °C
Solubilidad en	
Agua	Soluble
Etanol	Poco soluble
Glicerina	Soluble

10.- Estabilidad y reactividad

Estabilidad:

Estable.

Condiciones a evitar:

Proteger de la humedad y el calor.

Materias a evitar:

Agentes oxidantes fuertes liberan Bromo. Ácidos fuertes. Alcaloides. Sales de metales pesados. El Cloruro mercurioso se transforma parcialmente en sal mercúrica por los bromuros alcalinos y la mezcla se ennegrece por la formación simultánea de Mercurio metálico. Las sales de Plomo, Plata, Manganeso, Antimonio y mercuriosas causan precipitación. Los enzimas en solución son precipitados por los bromuros en concentración medianamente fuerte.

Productos de descomposición / combustión peligrosos:

Humos tóxicos por descomposición térmica de: Bromo.

11.- Información toxicológica

Toxicidad aguda:

DL₅₀ (oral, rata): >5000 mg/kg

Dosis elevadas pueden causar depresión del sistema nervioso central.

Puede causar irritación de ojos y piel.

Es irritante para las mucosas nasales y el tracto respiratorio superior.

Por ingestión provoca dolor abdominal, náuseas y vómitos.

Toxicidad crónica:

La ingestión prolongada puede causar dolor de cabeza, confusión, temblores, pérdida de memoria, habla confusa, anorexia y erupciones cutáneas similares al acné.

En contacto intensivo con la piel causa dermatitis.

12.- Informaciones ecológicas

Manteniendo las condiciones adecuadas de manejo no deben esperarse problemas.

13.- Consideraciones relativas a la eliminación

Producto:

Disolver o mezclar con un solvente combustible adecuado e incinerar en instalaciones apropiadas.

En la Unión Europea no están regulados, por el momento, los criterios homogéneos para la eliminación de residuos químicos. Aquellos productos químicos, que resultan como residuos del uso cotidiano de los mismos, tienen en general, el carácter de residuos especiales. Su eliminación en los países comunitarios se encuentra regulada por leyes y disposiciones locales.

Le rogamos contacte con aquella entidad adecuada en cada caso (Administración Pública, o bien Empresa especializada en la eliminación de residuos), para informarse sobre su caso particular.

Envases:

Su eliminación debe realizarse de acuerdo con las disposiciones oficiales. Para los embalajes contaminados deben adoptarse las mismas medidas que para el producto contaminante. Los embalajes no contaminados se tratarán como residuos domésticos o como material reciclable.

Fuente: Acofarma. Disponible en:

https://www.javeriana.edu.co/documents/4486808/5015300/Bromuro+Potasio+_A_COFARMA.pdf/64663264-e376-4b87-987b-3612beefa76a?version=1.0

ANEXO C.
MATERIAS PRIMAS INVESTIGADAS EN PATENTES

Nombre de la patente	Autor-Año/País	Resina	Surfactante	Aditivos	Solventes
High molecular weight modified rosin resin for water-based ink and preparation method thereof	XU SHEYANG AI JIAOYAN- 2013/CN (China).	Colofonia modificada (Contiene polioli, Ácido dibasico insaturado (ácido fumárico), catalizador (óxido de zinc)).	NA	NA	NA
Ink emulsion composition and water-based ink	SASAKI KEIJYOU- 2018/US (Estados Unidos)	Copolímero de estireno metacrílico	No iónicos: Polioxietileno nonilfenil éter, polioxietileno alquil éter, éster de ácido polioxietileno oleico, basados en glicol como 2,4,7,9-tetramethyl-5-decyne-4,7-diol Siliconados: polieter modificado con siloxano	Ajustador de pH: dietanolamina, hidróxido de sodio Conservantes: acetato de sodio anhidro, sorbato de sodio o benzoato de sodio.	Metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol Humectantes: propilenglicol y glicerina
Water-based ink composition containing acrylic copolymer, polyurethane and rosin or resin component	SHEPHERD DAVID WILLIAM- 1992/ NZ Nueva Zelanda	Copolímero acrílicos y / o poliuretanos. Resina Colofonia o derivado de colofonia (5 a 40% en peso), colofonias estabilizadas, Resinas de fenol-formaldehido.	NA	NA	Agente de secado: Alcohol isopropílico Glicol éter para solubilizar Humectantes: Glicerina, etilenglicol, etc
Pseudoplastic waterbased Ink for ball point pen	Massimiliano Buzetti- 2004/US (Estados Unidos)	Copolímero estireno.ácido acrílico, estireno-ácido maleico, polivinilpirrolidona, polietilenglicol, goma xantan, goma de guar	Tensioactivos no iónicos con base Fluor	Prevención de microorganismos: metil-p-hidroxibenzoato, propil-p-hidroxibenzoato	Etilenglicol, propilenglicol, glicerina, trietanolamina, etc.

Anexo C. Continuación

Nombre de la patente	Autor-Año/País	Resina	Surfactante	Aditivos	Solventes
Permanent aqueous marker inks including silicone	SANBORN KIMBERLY BORELLI, LOFTIN RACHEL M- 1994/CA (Canadá)	Polimetacrilatos, tales como polimetacrilato de metilo y otros acrilatos de metilo. RHOPLEX AC-261 (Rohm and Haas) es una combinación de copolímero totalmente acrílico, una mezcla de acrilato de butilo / metacrilato de metilo que tiene un bajo contenido de ácido.	Surfactantes siliconados de siloxano o silano, además de ser fluorados. También puede usarse fluorocarbonos y/o surfactantes hidrocarbonados en relación 1:1	NA	Humectantes: Glicoles como dietilenglicol o dipropilenglicol o glicerol, prefiriendo propilenglicol 2-propanol
Water based permanent jet printing ink and method of use	HWANG KI-SUP-1980/US	NA	NA	Agente solubilizante fuertemente hidrófilo: fosfato de amina-amida etoxilado (Polycomplex Y) Agente antiespumante: copolímero de un alcohol polihídrico y silicona (Foambreaker)	Éter de glicol
Aqueous permanent coloring composition	MOTT CHRISTINE R- 1992/EP (Europa)	Polímeros o copolímeros de esterres acrílicos o metacrílicos, incluyendo copolímeros acrílicos con estireno	NA	Regulador de pH volátil como hidróxido de amonio Preservante: (1-(3-chloroallyl)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantane), isotiazolinonas	Se presenta una mezcla de 90%etanol, 5% metanol y 5% isopropanol Propilenglicol, glicerina como humectantes
Ink jet recording method	UMEBAYASHI TSUTOMU- 2018/Tokio.	Resina acrílica tales como: uretano, poliéster, poliéter, policarbonato o epoxi.	No ionicos, catiónicos, anionicos como: sal de ácido graso superior, sulfato de alquilo, sulfato de alquil éster, sulfonato de alquilo, sulfonato de alquilbenceno etc.	NA	Propilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol - 1 éter monobutílico Humectante: Glicerina, Dipropilenglicol, éter dietílico de glicol y similares.

Fuente: elaboración propia

ANEXO D.
INFORMACIÓN REACTIVO DPM
DOWANOL DPM

1. IDENTIFICACION DE LA SUSTANCIA Y DE LA SOCIEDAD:

1.1. identificador del producto

Nombre del producto	2 Methoxymethylethoxypropanol
Sinónimos; nombres comerciales	
DOWANOL DPM GLYCOL ETHER, DIPROPYLENE GLYCOL MONOMETHYL ETHER, XZ 96003.00 EXPERIMENTAL CLEANING FLUID, DIMETHOXYPROPANOL DPM, DOWANOL DPM, 2 METHOXYMETHYLETHOXYPROPANOL, DPM	
Número de Registro REACH	01-2119450011-60-XXXX
Número CAS	34590-94-8
Número CE	252-104-2

1.2. Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados

Usos identificados disolvente industrial recubrimiento de superficie Agente de limpieza. Lubricante. recubrimiento de superficie.

3. COMPOSICION / INFORMACION SOBRE LOS COMPONENTES:

3.1. Sustancias

Nombre del producto	2 Methoxymethylethoxypropanol
Número de Registro REACH	01-2119450011-60-XXXX
Número CAS	34590-94-8
Número CE	252-104-2
Comentarios sobre la Composición	La información está de acuerdo con las últimas directivas de la CE.

10. ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD:

10.1. Reactividad

Reactividad No hay conocimiento de peligros de reactividad asociados con este producto.

10.2. Estabilidad química

Estabilidad Estable a temperatura ambiente normal y cuando es usado como se recomienda.

10.3. Posibilidad de reacciones peligrosas

Posibilidad de reacciones peligrosas No va a polimerizar.

10.4. Condiciones que deben evitarse

Condiciones que deben evitarse Evitar calor, llamas y otras fuentes de ignición. Deben prevenirse la electricidad estática y la formación de chispas.

10.5. Materiales incompatibles

Materiales que deben evitarse Agentes oxidantes fuertes. Alcalinos fuertes. Ácidos fuertes.

10.6. Productos de descomposición peligrosos

Productos de descomposición Peligrosos La descomposición térmica o la combustión pueden liberar óxido de carbono u otros gases o vapores tóxicos. Aldehídos. Cetonas. Ácidos - orgánico. Óxidos de las siguientes sustancias: Carbono.

II. INFORMACION TOXICOLOGICA:

11.1. Información sobre los efectos toxicológicos

Toxicidad aguda - oral

Toxicidad oral aguda (LD50 mg/kg)

5.000,0

Especies Rata

ETA oral (mg/kg) 5.000,0

Toxicidad aguda – dérmica

Toxicidad dérmica aguda (LD50 mg/kg)

9.510,0

Especies Conejo

Toxicidad aguda - inhalación

Toxicidad aguda por inhalación (LC50 vapores mg/l)

3.404,47

Especies Rata

ETA inhalación (vapores mg/l) 3.404,47

Corrosión/irritación dérmica

Datos en animales No irritante. Conejo

Daño/irritación ocular grave

Puede causar irritación temporal de los ojos.

Sensibilización respiratoria

Sensibilización respiratoria Información no disponible.

Sensibilización dérmica

Sensibilización de la piel - Humano: No sensibilizante.

Mutagenicidad en células germinales

Genotoxicidad - in vitro Aberración del cromosoma: Negativo

Carcinogenicidad

Carcinogenicidad No hay evidencia de efecto cancerígeno en estudios con animales. This information is based on test data from similar products

Toxicidad para la reproducción

Toxicidad para la reproducción - fertilidad

No hay evidencia de toxicidad reproductiva en estudios con animales Estudio en dos generaciones - , Inhalación, Rata

Toxicidad específica en determinados órganos - exposición única

STOT - No está clasificado como tóxico en un órgano objetivo específico después de una sola exposición.

Toxicidad específica en determinados órganos - exposiciones repetidas

STOT - La exposición prolongada o repetida puede causar los siguientes efectos adversos: Mareos. Somnolencia. Efecto narcótico

Peligro de aspiración

Peligro de aspiración

A la vista de los datos disponibles, no se cumplen los criterios de clasificación.

Inhalación

Gas o vapor en altas concentraciones pueden irritar el sistema respiratorio.

Ingestión

Puede causar molestias si se ingiere.

Contacto con la piel

El contacto prolongado con la piel puede causar irritación temporal.

Contacto con los ojos

Puede causar irritación temporal de los ojos.

12. INFORMACIONES ECOLOGICAS:

Ecotoxicidad

Los componentes del producto no están clasificados como peligrosos para el medio ambiente. Sin embargo, esto no impide la posibilidad de que los derrames grandes o frecuentes puedan tener un efecto nocivo o perjudicial en el medio ambiente.

12.1. Toxicidad

Toxicidad aguda - Peces

LC50, 96 hora: > 1000 mg/l, Poecilia reticulata

Toxicidad aguda - invertebrados acuáticos

EC50, 48 horas: 1919 mg/l, Daphnia magna

Toxicidad aguda - plantas acuáticas

EC50, 72 horas: 6999 mg/l, Scenedesmus subspicatus

EC50, 75 hora: > 969 mg/l, Selenastrum capricornutum

Toxicidad crónica - invertebrados acuáticos

NOEC, 21 días: 0.5 mg/l, Daphnia magna

12.2. Persistencia y degradabilidad

Persistencia y degradabilidad

La sustancia es fácilmente biodegradable.

Biodegradación

- Degradation (%) 75: 28 días

12.3. Potencial de bioacumulación

Potencial de bioacumulación

El producto no es bioacumulativo.

Coefficiente de reparto : Low Pow: 1.01

12.4. Movilidad en el suelo

Movilidad

El producto contiene compuestos orgánicos volátiles (VOCs) que tienen un potencial de creación de ozono fotoquímico.

Coefficiente de adsorción /desorción

Agua - Koc: 0.28 @ °C

12.5. Resultados de la valoración PBT y mPmB

Resultados de la evaluación PBT y mPmB

Esta sustancia no está clasificada como PBT o vPvB según los criterios actuales de la UE.

12.6. Otros efectos adversos

Otros efectos adversos

No determinado.

Fuente: Quimipur. 2018. Disponible en: <https://quimipur.com/pdf/dowanol-dpm-rev-1.pdf>

ANEXO E. INFORMACIÓN REACTIVA PROPANOL

Sección 1. Identificación del producto

- **Nombre de la sustancia:** 1-propanol.
- **Número CAS:** 71-23-8.
- **RTECS:** UH8225000.
- **Fórmula química:** C₃H₈O.
- **Estructura química:** CH₃CH₂CH₂OH.
- **Masa molar:** 60,1 g/mol.
- **Sinónimos:** *n*-propanol, propanol, alcohol propílico.
- **Usos recomendados:** solvente.

Sección 2. Identificación del peligro o peligros

Descripción de peligros:



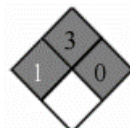
Inflamable.

Información pertinente a los peligros para el hombre y el ambiente:

Altamente inflamable. Vapores explosivos al calentar. Irritante para la piel y los ojos. Muy peligroso por contacto ocular y levemente peligroso por contacto cutáneo, ingestión o inhalación.

Sistemas de clasificación:

-NFPA(escala 0-4):



-HMIS(escala 0-4):

SALUD	1
INFLAMABILIDAD	3
REACTIVIDAD	0
PROTECCIÓN PERSONAL	H

Consejos de prudencia:

- Utilice el equipo de protección indicado para resguardar sus vías respiratorias y la piel.
- Alejar de llamas y fuentes de ignición.

Sección 3. Composición/información sobre los constituyentes

Composición

Número CAS	Componentes peligrosos	% m/m
71-23-8	1-propanol	100

Sección 10. Estabilidad y reactividad

- **Reactividad:** inflamable.
 - **Estabilidad:** el producto es estable. No corroe el vidrio.
 - **Incompatibilidad:** ácidos y agentes oxidantes.
 - **Productos de polimerización:** No ocurre polimerización.
 - **Productos peligrosos de la descomposición:** CO, CO₂, humo cáustico y nieblas irritantes.
-

Sección 11. Información toxicológica

- **Toxicidad aguda:** No disponible.
- **Corrosión/irritación cutáneas:** Sí.
- **Lesiones oculares graves/irritación ocular:** Sí.
- **Sensibilización respiratoria o cutánea:** No.
- **Mutagenicidad en células germinales:** No disponible.
- **Carcinogenicidad:** No disponible.
- **Toxicidad para la reproducción:** No disponible.
- **Toxicidad sistémica específica de órganos diana:** No disponible.
- **Peligro por aspiración:** Sí
- **Posibles vías de exposición:** contacto dermal y ocular, ingestión o inhalación.
- **Efectos inmediatos:** irritación de órganos.
- **Efectos retardados:** náuseas, vómito, dolor de cabeza, ataxia y narcosis.
- **Efectos crónicos:** una repetida o prolongada exposición puede dañar órganos diana. Dermatitis.

– **LD/LC50:**

Oral (LD-50)	1870 mg/kg (rata)
Dermal (LD-50)	4060 mg/kg (conejo)
Inhalativa (LC-50)	67882,3 ppm/ 4h (ratón)

Sección 12. Información ecotoxicológica

– **Toxicidad Acuática:**

TLm (CL50): 4630 mg/L, 96 h (piscardo de cabeza roja)

(CE50): 3644 mg/L, 48 h (pulga de mar grande)

4168 mg/L, 48 h (*Tetrahymen pyriformis*)

(IC0): 1150 mg/L, 48 h (alga verde)

– **DBOs:** 1,43-1,60 g O₂/g.

– **Persistencia y degradabilidad:** biodegradable, en largos periodos de tiempo puede aparecer productos peligrosos.

– **Potencial de bioacumulación:** bajo potencial de persistir en el medio ambiente.

– **Movilidad:** No disponible.

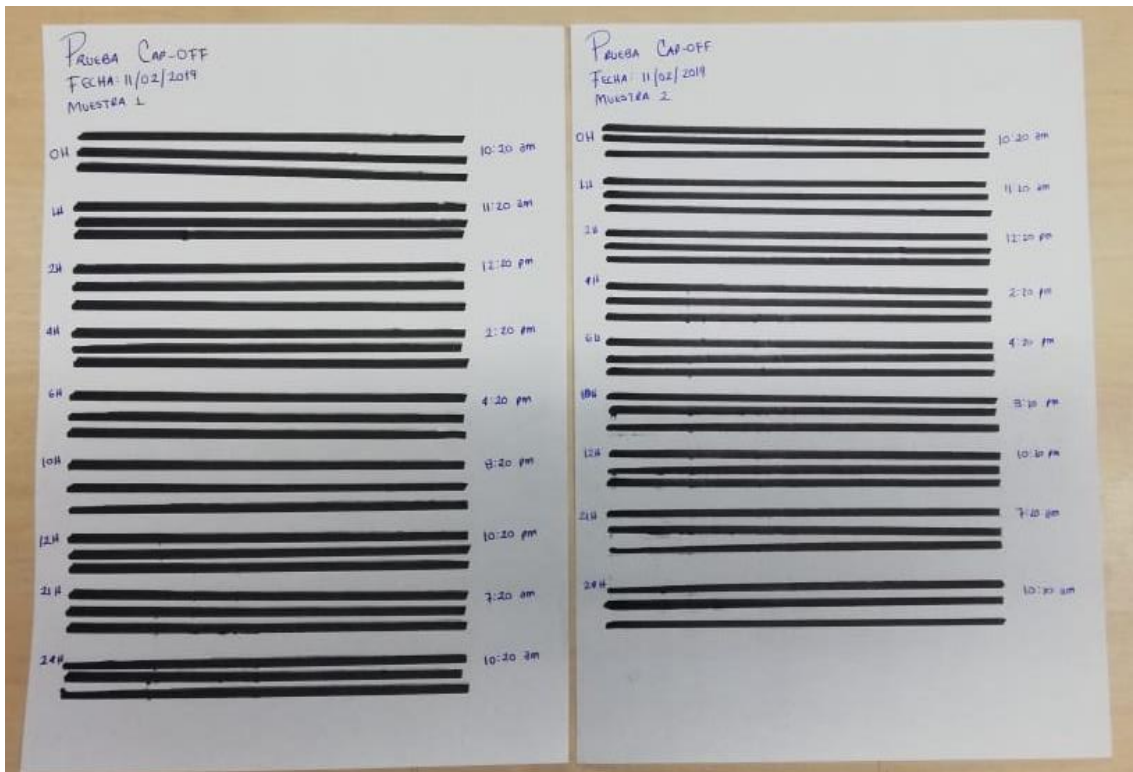
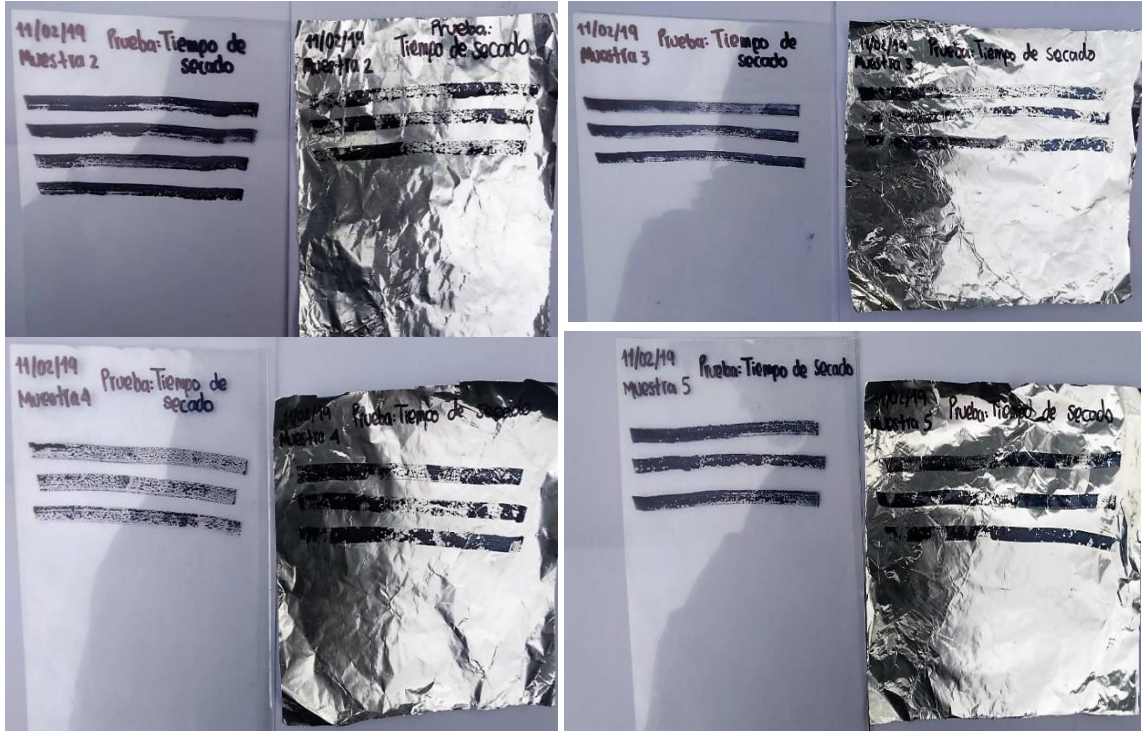
– **Otros efectos adversos:** los productos de degradación son muy tóxicos. Tiene potencial de causar agotamiento de oxígeno en sistemas acuosos.

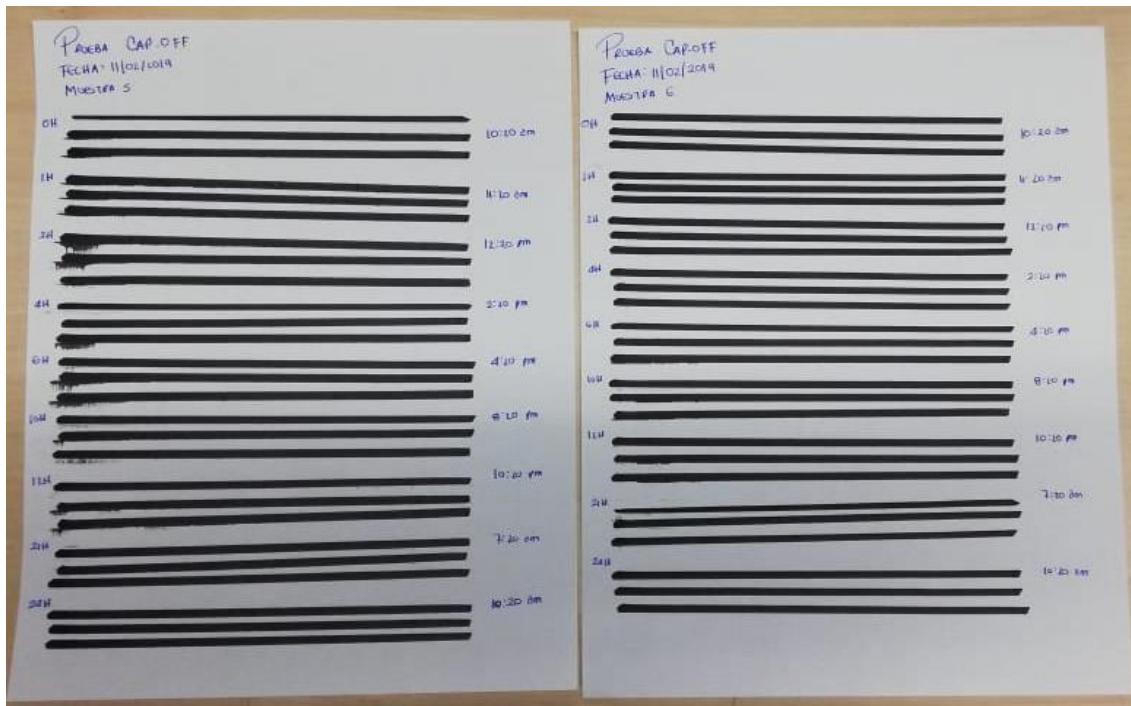
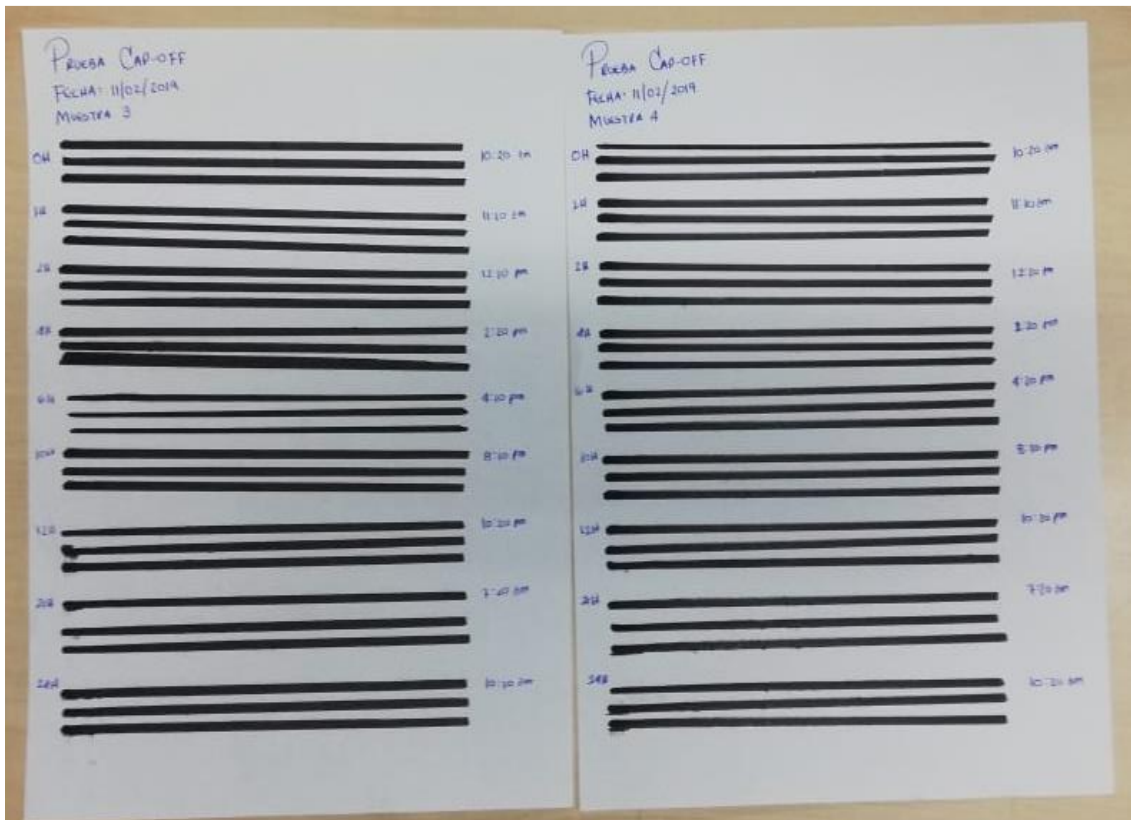
Sección 13. Información relativa a la eliminación de los productos

Lo que no se pueda conservar para recuperación o reciclaje debe ser manejado en una instalación de eliminación de residuos adecuadas y aprobadas. El procesamiento, utilización o contaminación de este producto puede cambiar las opciones de gestión de residuos. Eliminar de acuerdo a las leyes locales.

Fuente: Escuela de Química, Universidad Nacional. Heredia, Costa rica

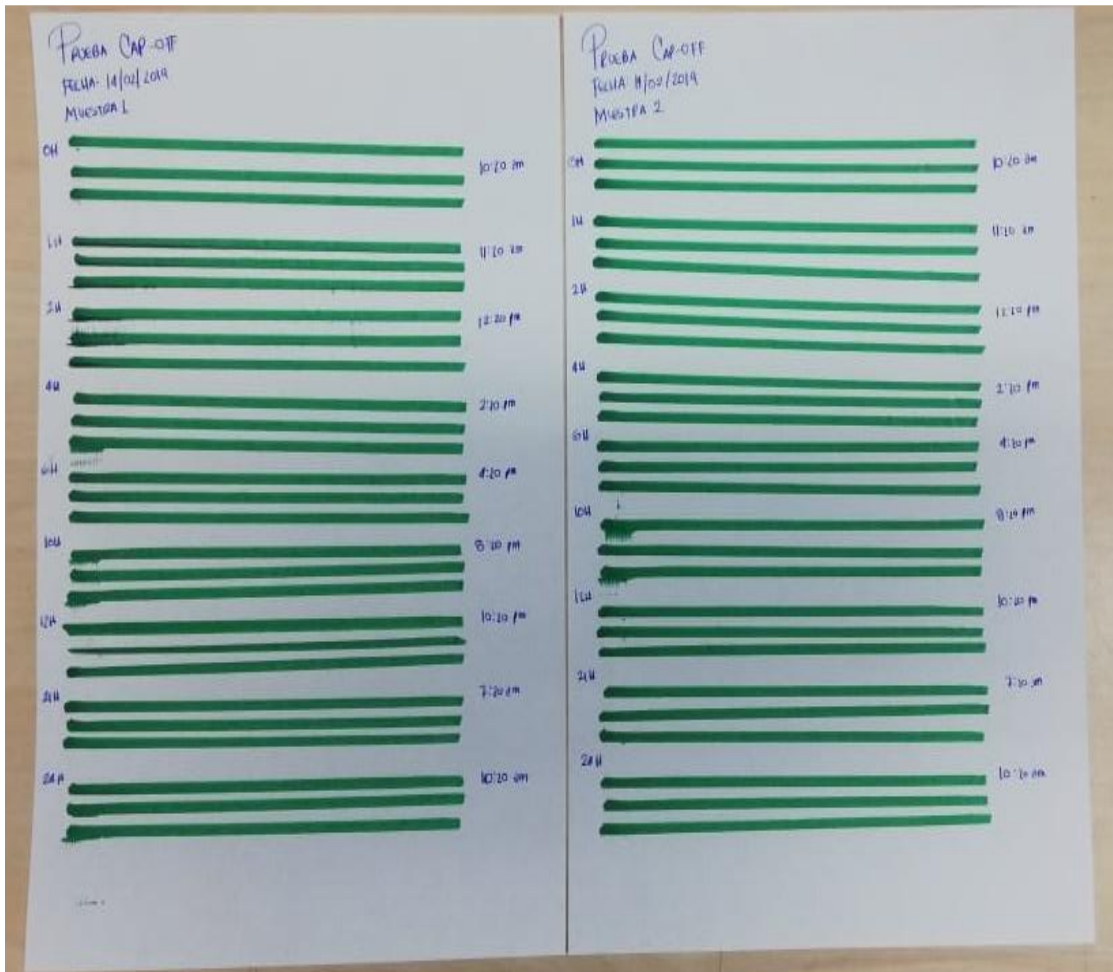
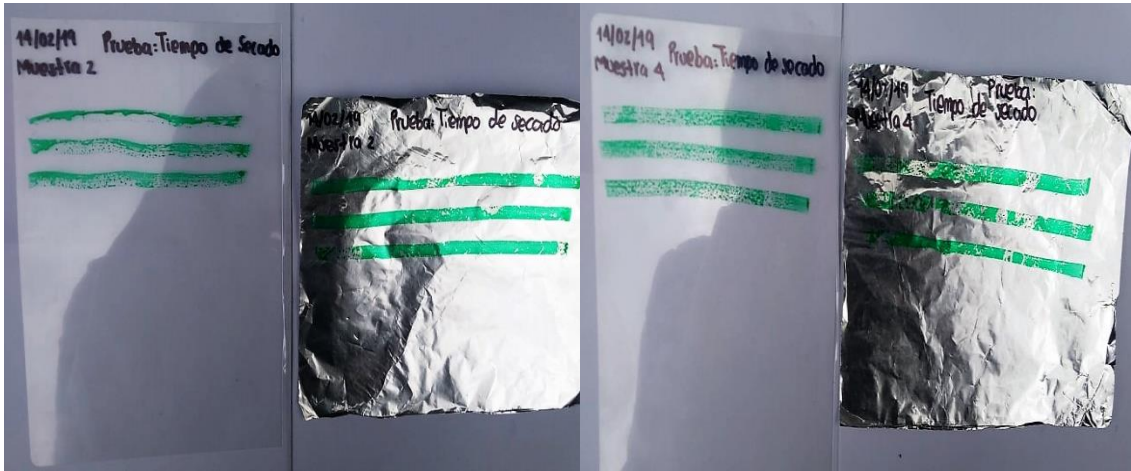
ANEXO F. PRUEBA DE SECADO Y CAP-OFF DE LAS PRIMERAS PRUEBAS PRELIMINARES





Fuente: elaboración propia

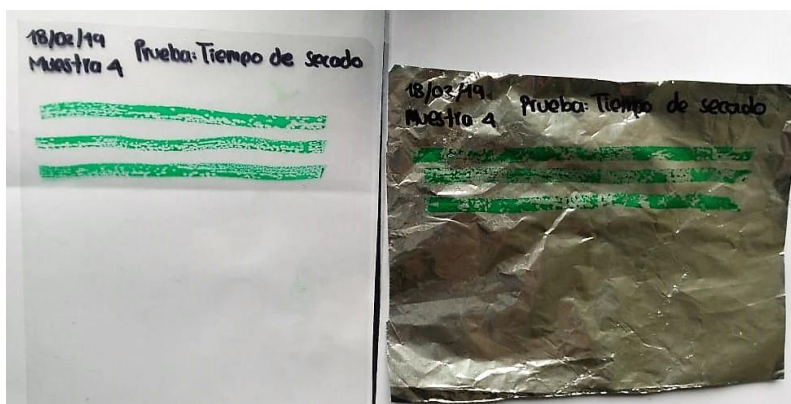
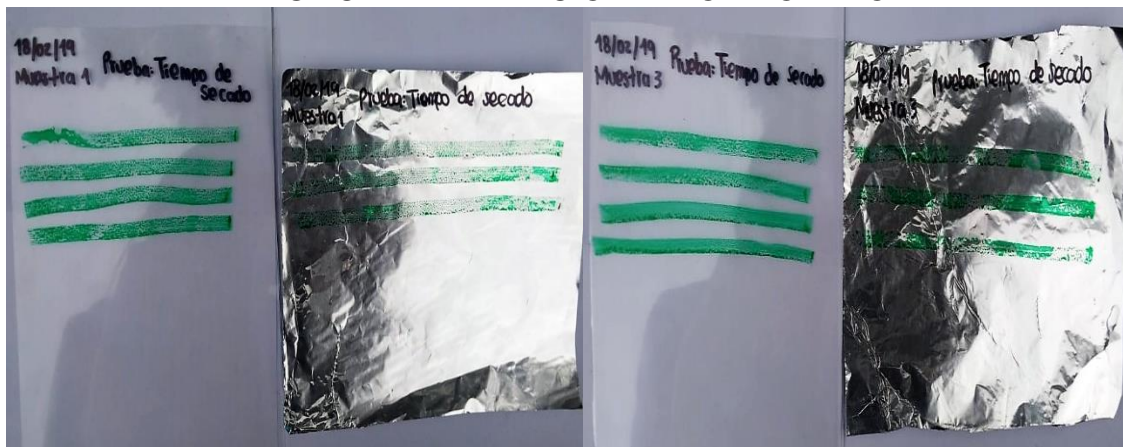
ANEXO G.
PRUEBA DE SECADO Y CAP-OFF PRELIMINARES CON MENOR PORCENTAJE DE HUMECTANTE Y ALCOHOL CONSTANTE EN 15%





Fuente: elaboración propia

ANEXO H.
PRUEBAS DE SECADO Y CAP-OFF PRELIMINARES DESCARTANDO GLICERINA Y ADICIONANDO PROPANOL

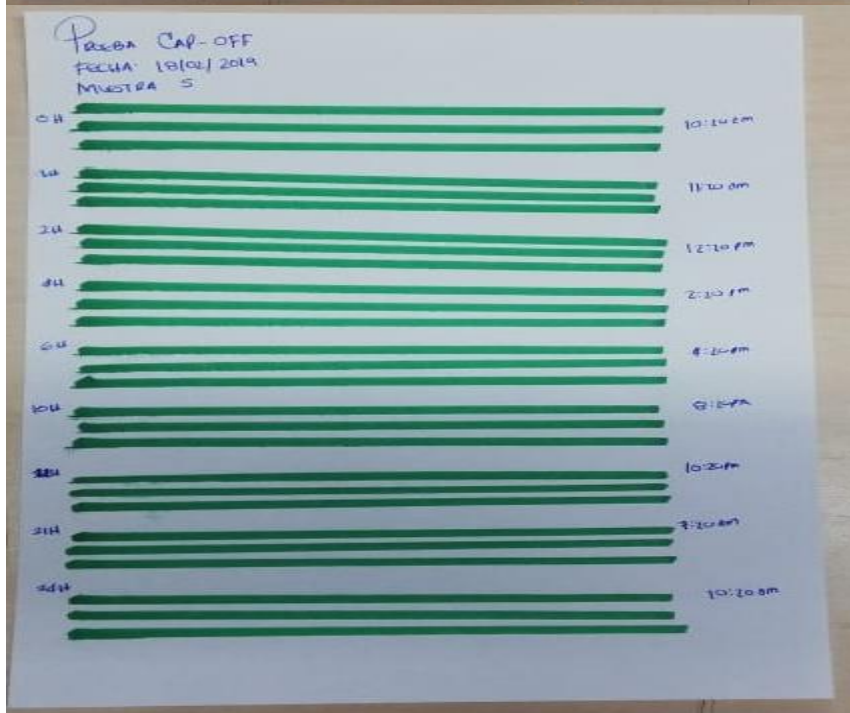
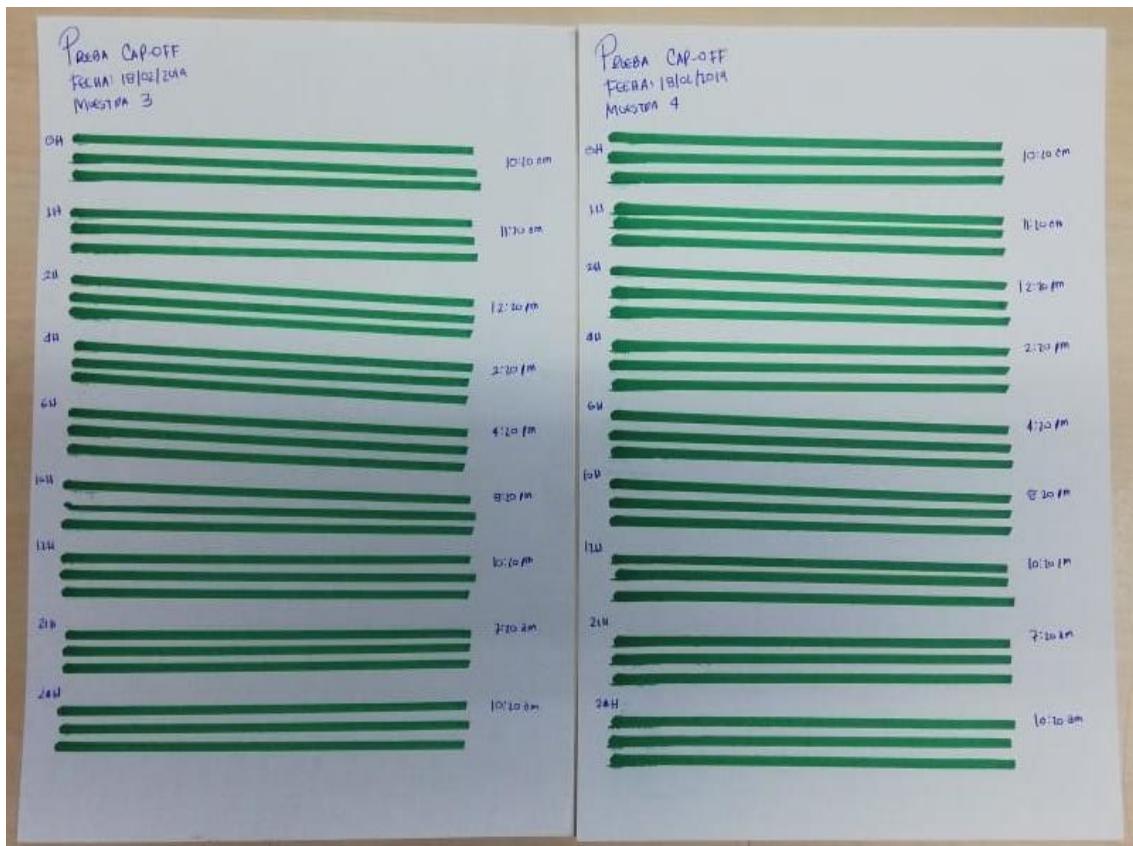


PERUSA CAR-OFF
FELIA 18/02/2014
MUSYRA 1

0H	[Redacted]	10:10 AM
1H	[Redacted]	11:10 AM
2H	[Redacted]	12:10 PM
3H	[Redacted]	2:10 PM
4H	[Redacted]	4:10 PM
5H	[Redacted]	5:10 PM
6H	[Redacted]	6:10 PM
7H	[Redacted]	7:10 PM
8H	[Redacted]	8:10 PM
9H	[Redacted]	9:10 PM
10H	[Redacted]	10:10 PM

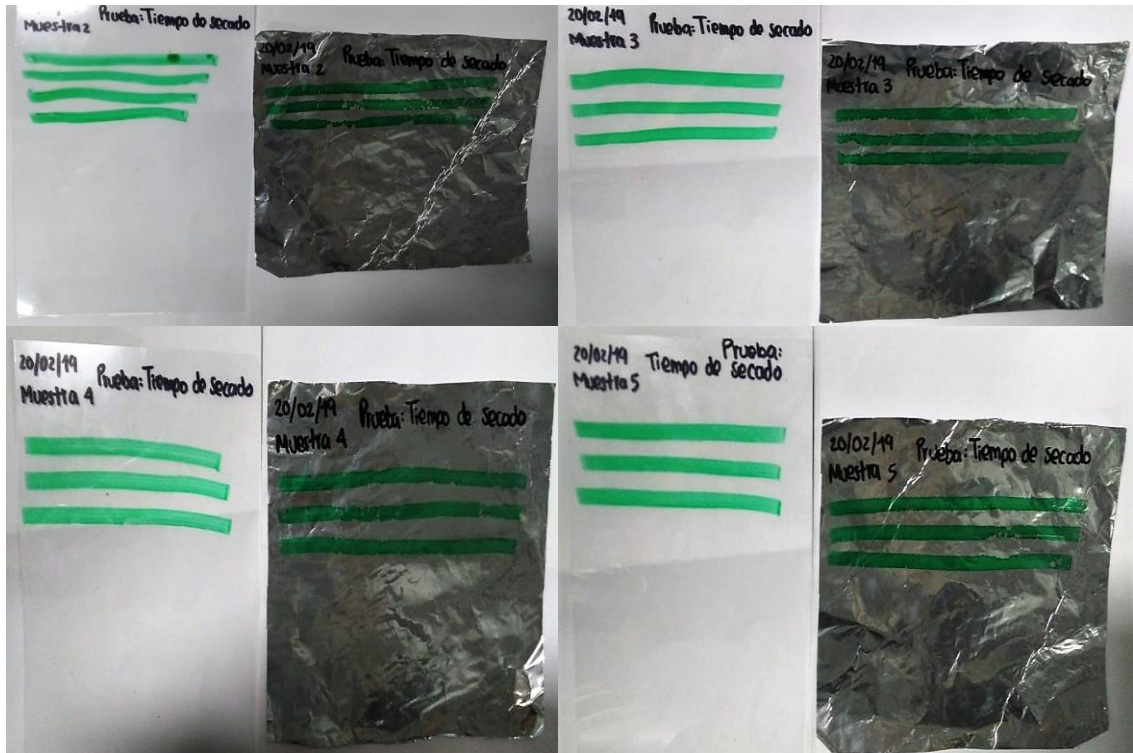
PERUSA CAR-OFF
FELIA 18/02/2014
MUSYRA 2

0H	[Redacted]	10:10 AM
1H	[Redacted]	11:10 AM
2H	[Redacted]	12:10 PM
3H	[Redacted]	2:10 PM
4H	[Redacted]	4:10 PM
5H	[Redacted]	5:10 PM
6H	[Redacted]	6:10 PM
7H	[Redacted]	7:10 PM
8H	[Redacted]	8:10 PM
9H	[Redacted]	9:10 PM
10H	[Redacted]	10:10 PM

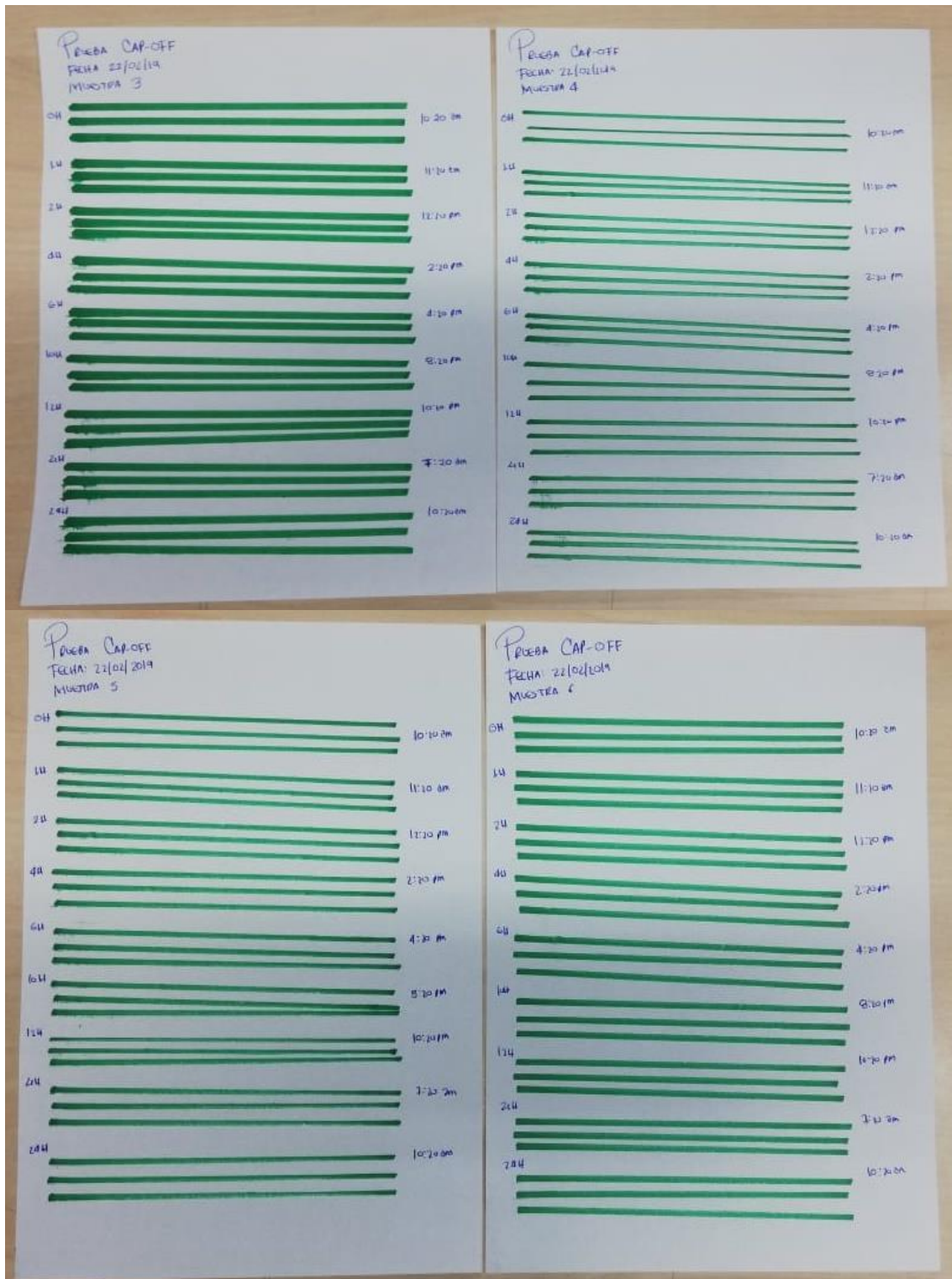


Fuente: elaboración propia

ANEXO I.
PRUEBA DE SECADO Y CAP-OFF PRELIMINARES CON AUMENTO DE PORCENTAJE DE N-PROPANOL, DISMINUCIÓN DE DPM Y PORCENTAJE DE 10% DE RESINA VINIL-ACRÍLICA



PRUEBA CAP-OFF FECHA: 22/02/2019 MUESTRA 1		PRUEBA CAP-OFF FECHA: 22/02/2019 MUESTRA 2	
0h	[Green bar]	0h	[Green bar]
1h	[Green bar]	1h	[Green bar]
2h	[Green bar]	2h	[Green bar]
4h	[Green bar]	4h	[Green bar]
6h	[Green bar]	6h	[Green bar]
8h	[Green bar]	8h	[Green bar]
10h	[Green bar]	10h	[Green bar]
12h	[Green bar]	12h	[Green bar]
14h	[Green bar]	14h	[Green bar]
16h	[Green bar]	16h	[Green bar]
18h	[Green bar]	18h	[Green bar]
20h	[Green bar]	20h	[Green bar]
22h	[Green bar]	22h	[Green bar]
24h	[Green bar]	24h	[Green bar]
26h	[Green bar]	26h	[Green bar]
28h	[Green bar]	28h	[Green bar]
30h	[Green bar]	30h	[Green bar]
32h	[Green bar]	32h	[Green bar]
34h	[Green bar]	34h	[Green bar]
36h	[Green bar]	36h	[Green bar]
38h	[Green bar]	38h	[Green bar]
40h	[Green bar]	40h	[Green bar]
42h	[Green bar]	42h	[Green bar]
44h	[Green bar]	44h	[Green bar]
46h	[Green bar]	46h	[Green bar]
48h	[Green bar]	48h	[Green bar]
50h	[Green bar]	50h	[Green bar]
52h	[Green bar]	52h	[Green bar]
54h	[Green bar]	54h	[Green bar]
56h	[Green bar]	56h	[Green bar]
58h	[Green bar]	58h	[Green bar]
60h	[Green bar]	60h	[Green bar]
62h	[Green bar]	62h	[Green bar]
64h	[Green bar]	64h	[Green bar]
66h	[Green bar]	66h	[Green bar]
68h	[Green bar]	68h	[Green bar]
70h	[Green bar]	70h	[Green bar]
72h	[Green bar]	72h	[Green bar]
74h	[Green bar]	74h	[Green bar]
76h	[Green bar]	76h	[Green bar]
78h	[Green bar]	78h	[Green bar]
80h	[Green bar]	80h	[Green bar]
82h	[Green bar]	82h	[Green bar]
84h	[Green bar]	84h	[Green bar]
86h	[Green bar]	86h	[Green bar]
88h	[Green bar]	88h	[Green bar]
90h	[Green bar]	90h	[Green bar]
92h	[Green bar]	92h	[Green bar]
94h	[Green bar]	94h	[Green bar]
96h	[Green bar]	96h	[Green bar]
98h	[Green bar]	98h	[Green bar]
100h	[Green bar]	100h	[Green bar]



Fuente: elaboración propia

ANEXO J.
CAP-OFF TINTAS CON PORCENTAJES DE ALCOHOL Y DPM CONSTANTES,
SIN USAR TINTA BASE



PRUEBA CAP-OFF
FECHA: 28/02/19
Muestra 2 (12:1 de pigmento)

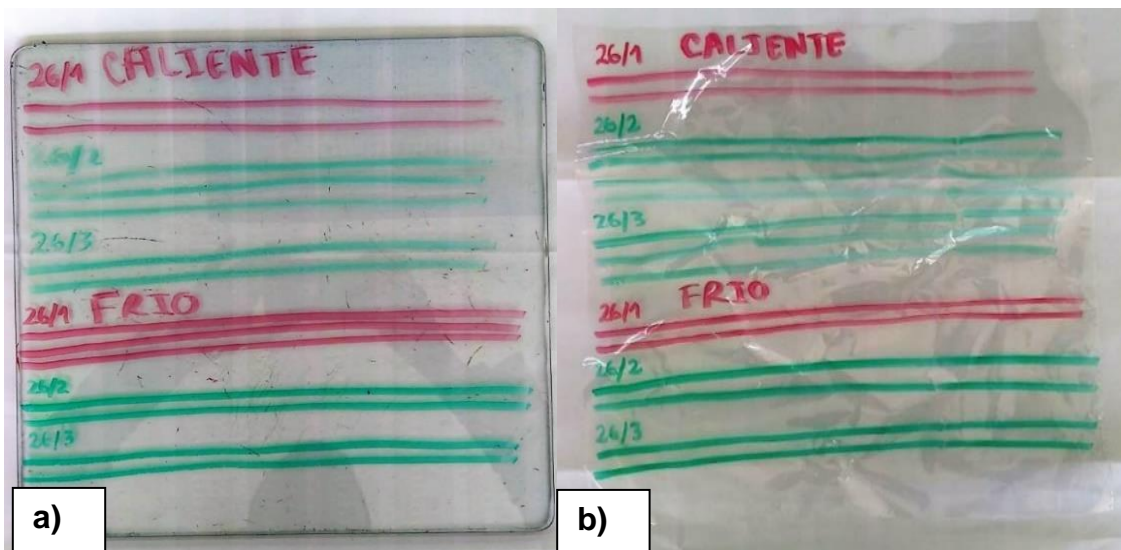


Fuente: elaboración propia

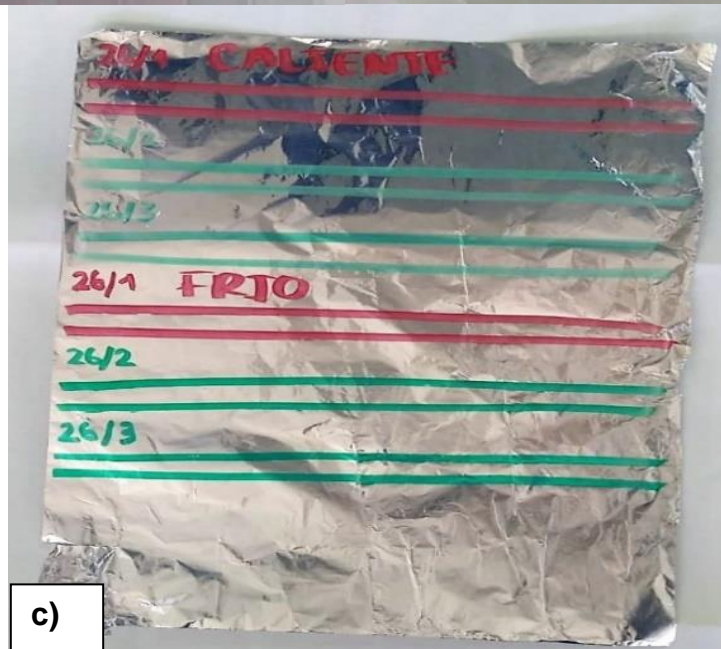
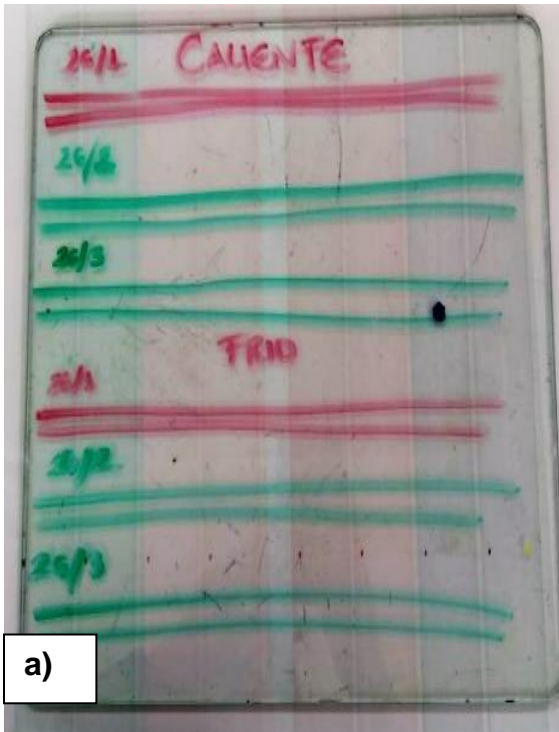
ANEXO K

PRUEBAS DE ESTABILIDAD DE LAS FORMULACIONES 4-1 (26/1), 4-2 (26/2) Y 4-3 (26/3) A LOS 9, 15 Y 19 DÍAS DE ESTAR EN HORNO A 43,5 °C Y EN REFRIGERADOR A 3 °C. CADA UNA EN VIDRIO (A), PLÁSTICO (B) Y ALUMINIO (C)

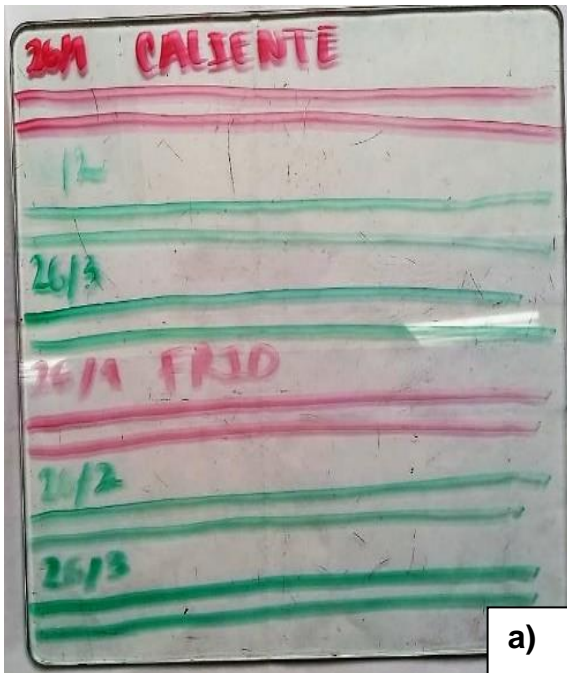
Pasados 9 días



A los 15 días



A los 19 días



Fuente: elaboración propia

ANEXO L.
PRUEBA DE ADHERENCIA REALIZADA POR LA EMPRESA A LAS FORMULACIONES 4-2 Y 4-3 EN COLOR ROJO Y VERDE CADA UNA

Número	Muestra		Característica Tipo de prueba	Especificación Requerimiento	Decision		Annex																											
					Approved	Rejected																												
1	Permanente base agua Rojo	Muestra 2	Evaluacion de adherencia -cinta transparente	Igual al estandar	X																													
		Muestra 3	Evaluacion de adherencia - Friccion tela seca	Igual al estandar	X																													
1	Permanente base agua Verde	Muestra 2	Evaluacion de adherencia -cinta transparente	Igual al estandar	X																													
		Muestra 3	Evaluacion de adherencia - Friccion tela seca	Igual al estandar		X																												
INFORMACION ADICIONAL																																		
OBJETIVO	Evaluar las propiedades de las tintas																																	
ALCANCE	Tintas permanentes de base agua, en colores verde y rojo -excluye ensayos fisicoquimicos debido a que la tinta se recibe en ensamblaje																																	
ANTECEDENTES	<p>1. Pruebas de funcionalidad Se desconoce el contenido de tinta</p> <p>La evaluacion se realiza sobre una superficie de vidrio en donde se examina su comportamiento y adherencia a la superficie exponiendo la tinta a a) Cinta adhesiva transparente, b) friccion con tela seca y c) friccion con tela humeda.</p> <p>los resultados de esta evaluacion se observan en las siguientes imagenes:</p>																																	
RESULTADOS	<table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2"></th> <th colspan="2">Aplicación inicial</th> <th colspan="2">Después de fricción con tela</th> <th colspan="2">Ensayos de lavado con agua</th> </tr> <tr> <th>Estándar</th> <th>Muestra</th> <th>Estándar</th> <th>Muestra</th> <th>Estándar</th> <th>Muestra</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Muestra 2</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Muestra 3</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>							Aplicación inicial		Después de fricción con tela		Ensayos de lavado con agua		Estándar	Muestra	Estándar	Muestra	Estándar	Muestra	Muestra 2							Muestra 3							
		Aplicación inicial		Después de fricción con tela		Ensayos de lavado con agua																												
Estándar		Muestra	Estándar	Muestra	Estándar	Muestra																												
Muestra 2																																		
Muestra 3																																		
	<table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2"></th> <th colspan="2">Aplicación inicial</th> <th colspan="2">Después de fricción con tela</th> <th colspan="2">Ensayos de lavado con agua</th> </tr> <tr> <th>Estándar</th> <th>Muestra</th> <th>Estándar</th> <th>Muestra</th> <th>Estándar</th> <th>Muestra</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Muestra 2</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Muestra 3</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>							Aplicación inicial		Después de fricción con tela		Ensayos de lavado con agua		Estándar	Muestra	Estándar	Muestra	Estándar	Muestra	Muestra 2							Muestra 3							
	Aplicación inicial		Después de fricción con tela		Ensayos de lavado con agua																													
	Estándar	Muestra	Estándar	Muestra	Estándar	Muestra																												
Muestra 2																																		
Muestra 3																																		
<p>Como se observa que:</p> <ul style="list-style-type: none"> * las tintas permanentes base tienen buen comportamiento al ser expuestas a cinta adhesiva. * A pesar de que 3 de las muestras de tinta permanente base agua son aprobadas en los ensayos estas muestran una menor resistencia a la fricción con tela seca. Destacando el pobre desempeño de la tinta VERDE-muestra 3 (Tinta rechazada), ya que en ella se evidencia desprendimiento completo de la tinta. * la fricción con tela humeda elimina por completo la tinta permanente base agua de la superficie de vidrio (Resultados no mostrados) <p><i>Pruebas miniteck</i> Se entregó muestras a pruebas miniteck el día 20 de MAYO de 2019, por lo que se esperan tener resultados de fluidez, rendimiento y estabilidad de tinta.</p>																																		
CONCLUSIONES	La muestra 3 de tinta permanente VERDE se rechaza por su bajo desempeño en pruebas de adherencia.																																	
RECOMENDACIONES																																		
COMENTARIOS ADICIONALES																																		

Fuente: PELIKAN COLOMBIA S.A.S.