

INFLUENCIA DEL PH EN LAS PROPIEDADES PIGMENTARIAS DE LA GOETITA SINTÉTICA

INFLUENCE OF PH IN THE PROPERTIES OF SYNTHETIC GOETHITE AS A PIGMENT

OSCAR JAIME RESTREPO BAENA

Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín- Cimex, ojrestre@unalmed.edu.co

CARLOS FEDERICO VÁSQUEZ JIMÉNEZ

Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín

MOISES OSWALDO BUSTAMANTE RÚA

Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín- Cimex, mobustam@unalmed.edu.co

Recibido para revisar Septiembre 02 de 2007, aceptado Diciembre 12 de 2007, versión final Febrero 02 de 2008

RESUMEN: Se prepararon suspensiones acuosas con óxido de hierro sintético en fase goetita, αFeOOH , el cual se caracterizó previamente mediante análisis químico, físico y mineralógico. A dichas suspensiones se les varió las condiciones de pH de 2 a 12 para obtener cambios en su química superficial como coloide y de esta forma observar los cambios que suscitan en sus funciones como pigmento. Se midió la viscosidad de cada suspensión a 100 s^{-1} mediante viscosímetro Brookfield® para definir características coloidales y se procedió a secar el pigmento para medir la funcionalidad pigmentante, en las variables tales como: aplicación de pintura en intenso, brillo, dispersabilidad Hegman y pintura degradada. Los resultados muestran que lejos del pH natural de la suspensión (por naturaleza ácida), cuando el ambiente es alcalino, las propiedades del material como pigmento son, en general, superiores hasta ciertos valores, y se abren rutas de exploración para aplicaciones industriales en este sentido.

PALABRAS CLAVE: Goetita, pigmentos inorgánicos, coloidales

ABSTRACT: Several aqueous suspensions were prepared, with a synthetic iron oxide as goethite, αFeOOH , which was previously characterized chemically, physically and mineralogically. Different pH variations were then carried out to the suspensions in a range of 2 to 12, in order to obtain changes in its surface chemistry as a colloid, and so, look at the variations as a pigment. Measurements of viscosity were taken to each suspension in a Brookfield® viscosimeter to determine this colloidal characteristic, and then the resultant materials were dried out to evaluate its pigment properties, just like intense shade paint, brightness, Hegman dispersability and reduced shade paint. Results show that properties of the resultant pigments at pH values far from the natural suspension pH (regularly acid), i.e. at alkaline values, were in general superior, and show pathways of research in industrial applications.

KEYWORDS: Goethite, inorganic pigments, colloids

1. INTRODUCCIÓN

En el mercado de los pigmentos inorgánicos los óxidos de hierro ocupan un lugar importante, entre los más importantes se encuentra la goetita FeOOH . sintética (óxido de hierro amarillo), el óxido de hierro rojo Fe_2O_3 (hematita) y el óxido de hierro negro Fe_3O_4 (magnetita).

La goetita se usa en el mundo como agente colorante para pinturas y tintas a base de agua, y sus propiedades pigmentantes son explotadas mediante fabricación de suspensiones concentradas de óptimas prestaciones (material completamente dispersado en agua) para luego dosificarse en la pintura o tinta respectiva.

Esa suspensión concentrada debe cumplir ciertas características, como: tener la concentración más alta posible para reducir costos en fabricación, poseer viscosidad fácil de manejar, agitar y bombear (igualmente para reducir costos), no contener aglomerados de más de 8 ó 10 micras (y si los contiene que sean en cantidad no apreciable) y, consecuencia de esta última, tener el mayor poder colorante posible como pigmento amarillo [2].

Las industrias que producen y las que utilizan este producto están siempre tratando de mejorar esas características, pues cada aumento en alguna de dichas prestaciones significa mejoras en costos y optimización de procesos. El estudio de la química superficial de los coloides puede prestar ciertas ayudas en este sentido, al hacer anotaciones sobre la influencia del comportamiento electrostático y estérico de las partículas coloidales en función de su estado de aglomeración y estabilidad en suspensión.

Este trabajo plantea utilizar algún conocimiento de base acerca de los coloides y aplicarlo a la ciencia de los pigmentos, en el sentido que al definir condiciones de óptima estabilidad coloidal, en separación inter partículas, se tendrían óptimas características de área superficial específica y por ende, dentro de los intervalos definidos para no afectar sus propiedades físicas ni ópticas, conseguir óptimo desempeño pigmentante.

2. METODOLOGÍA

Las variables analizadas fueron clasificadas en dependientes e independientes, y estas últimas en manipulables y de esta manera racionalizar el trabajo en sentido práctico para hacer un diseño de experimentos razonable y tendiente a obtener resultados concretos. Se definió como variable independiente manipulable del pH y la concentración de sólidos; y como variables independientes no manipulables (es decir, aquellas que influyen en el comportamiento, pero no son controlables en un proceso industrial) a la forma de partícula, la distribución de tamaño (DTP), el potencial Z de las partículas (consecuencia de las condiciones de pH de la suspensión) y el área superficial específica.

Las variables a medir, o dependientes, fueron: la viscosidad de cada suspensión, la dispersabilidad de cada pigmento resultante en resina vinil acrílica, el color como coordenadas de color **L**, **a** y **b** en pintura intensa, el brillo en esta misma pintura y la coordenadas de color de pintura reducida o degradada.

2.1 Caracterización del pigmento

El pigmento se caracterizó mediante espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Microscopía electrónica de Barrido (MEB) y de Trasmisión (MET), difracción de rayos X (DRX) y fluorescencia de rayos X (FRX). Además se le midió pH en suspensión y distribución de tamaños de partícula (DTP), coordenadas de color en aplicaciones en intenso y degradado y dispersabilidad con grindómetro Hegman

2.2 Procedimiento experimental

Se diseñaron experimentos con variables con diferentes variables a manipular, una de ellas fue e pH, con variaciones de 2 a 12 e intervalos de 1 unidad; usándose HNO₃ 0,1 M para disminuirlo y KOH 0,1 M para aumentarlo. La otra variable que se manipuló fue la concentración de sólidos, de las suspensiones, para las cuales se usó pigmento sintético y agua de acuerdo al pH 6.9 y conductividad menor a 10 μ S/cm, verificando que no se presentaran variaciones en la misma cada que se preparaba una suspensión. Se procedió a agitar por 10 minutos con poca cantidad de pigmento hasta que se obtuviera homogeneidad de la mezcla, luego se hizo la adición completa y lenta del pigmento hasta tener la concentración de sólidos respectiva de cada experimento. A cada suspensión fabricada se le midió el pH natural para ajustar al pH de ensayo y se agitó por otros 5 minutos en tal pH. Se midió la viscosidad en viscosímetro Brookfiel® y se procedió a filtrar en papel y con vacío la suspensión, dejándose secar por 48 horas a 70°C, tomándose una muestra para verificar que la humedad final estuviera menor al 1 %.

Con cada pigmento seco se preparó una pintura en resina vinil acílica, con dispersión a 2000 rpm por 5 minutos, tomándose una muestra para medir dispersabilidad Hegman y luego aplicándose en leneta de cartón. A esta aplicación, luego de secarse por 2 horas se le midieron las coordenadas colorimétricas con un colorímetro Minolta® CR-300 en espacio CieLab. Del mismo pigmento se hizo una aplicación en tono degradado usando TIO_2 como pigmento blanco y de la misma manera se midieron las coordenadas colorimétricas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización

La caracterización de los materiales se hizo con el fin de tener una idea de su composición fisicoquímica y mineralógica, así como de su morfología y cualquier otro factor que pudiera intervenir en los procesos de química superficial que afectaran el comportamiento coloidal en suspensión. Se encontró que las partículas son aciculares y que tienen altas tendencias a aglomerarse formando agregados que pudieran influenciar en gran medida su comportamiento reológico y como pigmento, ya que la existencia de estos clusters, sobre todo al ser difíciles de homogenizar, disminuye el área superficial específica y por ende la capacidad de dar color. La micrografía de MET muestra una partícula prismática poco regular y de tamaños heterogéneos confirmando a alta acicularidad que mostró en MEB.

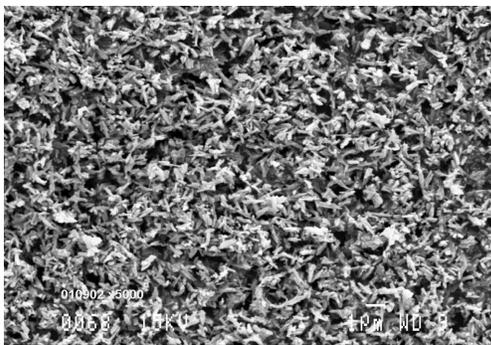


Figura 1. MEB de la goetita
Figure 1. SEM of goethite

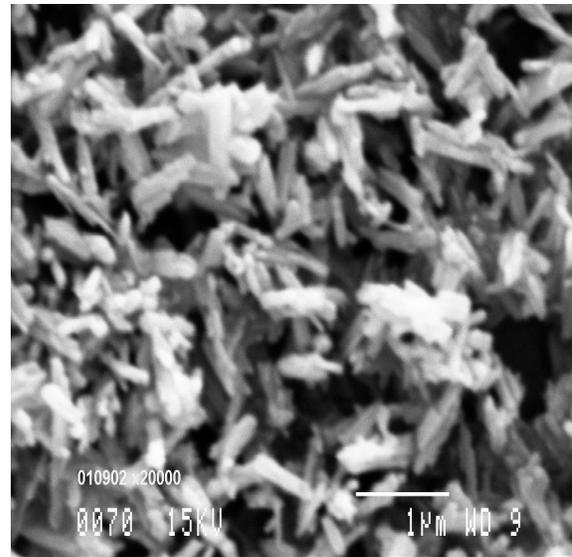


Figura 2. MEB de la goetita
Figure 2. SEM of goethite

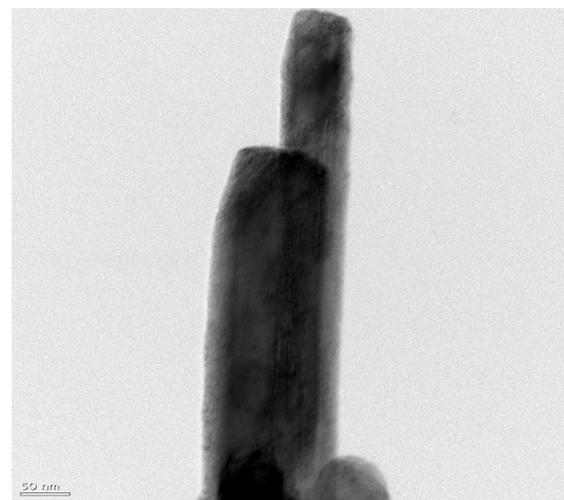


Figura 3. MET de la goetita
Figure 3. TEM of goethite

Las figuras 1 y 2 permiten evidenciar las características aciculares de las partículas y la heterogeneidad de las mismas, así como el alto índice de aglomeración y el bajo empaquetamiento. En la figura 3 se muestra la diferencia de tamaño entre dos partículas, mientras la más pequeña presenta unos 70 nm de espesor la más grande presenta unos 110 nm aproximadamente.

Viendo estas fotografías empieza a dificultarse la definición de un tamaño de partícula característico, pues la alta acicularidad observada impide hacer tal caracterización. Sin

embargo, para tener una idea del tamaño medio de partícula y de la distribución de tamaños de la muestra usada, se sometió el pigmento a un análisis de por difracción de rayos láser, en donde se asemejan las partículas a esferas de volúmenes equivalentes y se calculan los diámetros teóricos. De esta forma (Fig. 4) se tiene una distribución que muestra un diámetro equivalente medio de alrededor de 0.6 μm y una desviación estándar no muy alta (aparentemente contrario a lo visto en la microscopía, sin embargo, probablemente esto puede ser efecto de compensaciones largo-ancho que se amortiguan en el cálculo de diámetro equivalente).

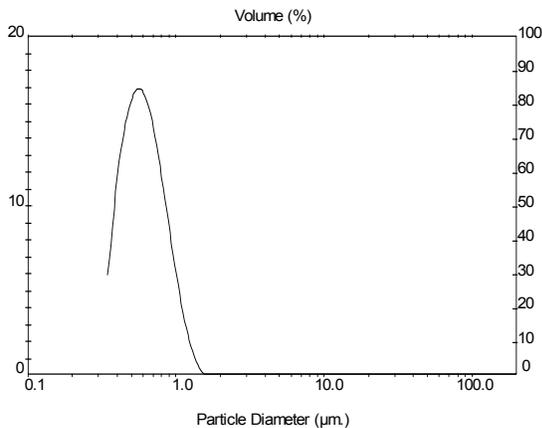


Figura 4. Distribución de tamaño de partícula de la goetita

Figure 4. Particle size distribution of goethite

Luego de tener información física y morfológica del pigmento, la información química por FTIR y FRX muestra un pigmento con cierto contenido de sulfatos, pero relativamente puro, mostrando presencia de hidroxilos y óxidos de hierro.

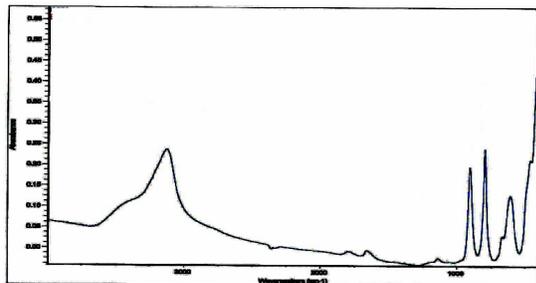


Figura 5. Espectro FTIR de la goetita
Figure 5. FTIR spectrum of goethite

Las bandas de espectro IR muestran alta presencia de radicales hidroxilo, propio de la goetita, que puede escribirse como FeOOH , o bien $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, en ambos casos puede adivinarse la presencia del pico 3000 cm^{-1} .

El análisis de composición química por FRX evidencia la pureza de la goetita, con un alto contenido férrico (Fe III) y alrededor de 12,5% de pérdidas por ignición que ratifican lo observado en el espectro FTIR como radicales hidroxilo que se pierden como evaporación de agua químicamente enlazada. El contenido de sulfato puede explicarse por el método de síntesis usado, que se hace básicamente mediante oxidación en medio ácido de sulfato ferroso.

Tabla 1. Análisis químico de la goetita por FRX (% por peso)

Table 1. Chemical analysis of goethite by XRF (% weight)

Compuesto	Cantidad
Fe_2O_3	85,70%
SO_3	1,390%
Al_2O_3	680 ppm
SiO_2	0,174%
CaO	360 ppm
TiO_2	170 ppm
Cr_2O	450 ppm
MnO	440 ppm
LOI	12,530%

Por último, un análisis mineralógico confirma los picos de difracción de rayos X que aparecen en la goetita.

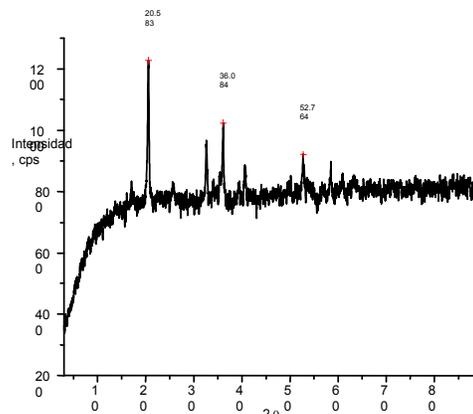


Figura 6. DRX de la goetita
Figure 6. XRD of goethite

3.2 Resultados experimentales

Los gráficos siguientes muestran el comportamiento al variar la concentración de sólidos y el pH de las suspensiones, como se planteó en un principio, se midió la variación de las características de la reología de la suspensión y luego en las propiedades del pigmento como tal.

La figura 7 muestra la variación de la viscosidad de la suspensión a una tasa de cizalladura de 100 s^{-1} a diferentes concentraciones. Se nota que la suspensión es más fluida cuanto más alcalina es, y el descenso es más dramático entre más concentrada sea la suspensión, mientras que es poco notorio en suspensiones más diluidas.

Puede ahondarse en el tema y explorarse lo que pareciera ser un punto de inflexión alrededor de pH cercano a 10,5.

Las coordenadas del color muestran también cierta evolución hacia los pH's alcalinos, sin mucha diferencia entre suspensiones más o menos concentradas y mucho mas evidente en la coordenada b, que es la principal del pigmento.

El pH natural de todas las suspensiones fabricadas fue entre 3,1 y 3,4; lo que muestra que existe gran absorción en superficie de iones hidroxilos, y que puede ser reforzado por los iones sulfato libres encontrados en el análisis químico.

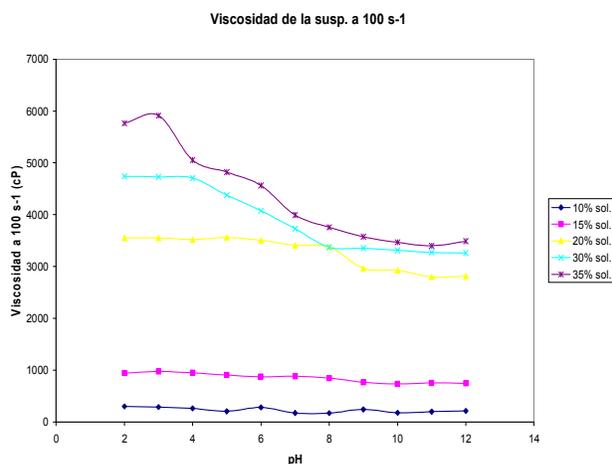


Figura 7. pH vs. Viscosidad goetita
Figure 7. pH vs. viscosity of goethite

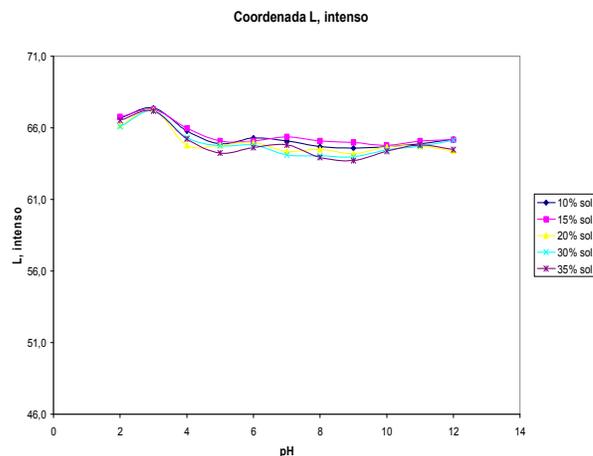


Figura 8. Evolución de la coordenada L en aplicación intensa
Figure 8. L coordinate change (in intense shade paint)

La conclusión de la figura 8 es que el pigmento se oscurece a medida que el pH se incrementa.

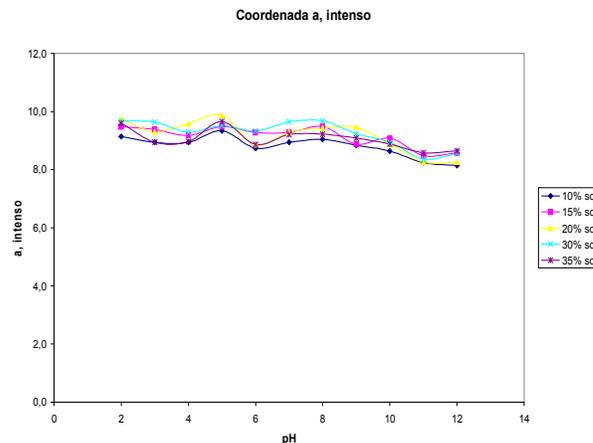


Figura 9. Evolución de la coordenada a
Figure 9. a coordinate change

La coordenada a (tendencia de pasar de rojizo (+) verduoso (-)) muestra que la goetita tiende a virar a tono verduoso al pasar a valores de pH superiores a 9.

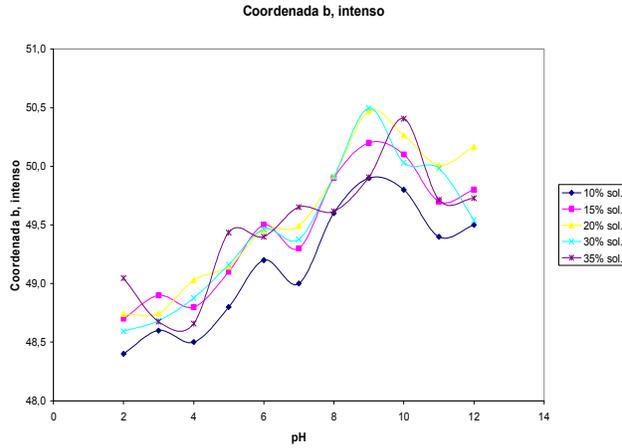


Figura 10. Evolución de la coordenada b
Figure 10. b coordinate change

La coordenada b (tendencia de pasar de amarillo (+) al azul (-)) muestra que la goetita tiende a ser más amarilla conforme aumenta el pH, aunque se detiene a valores cercanos a 9. El brillo en la aplicación en intenso también muestra algo de cambio a pinturas más brillantes hacia los valores de pH alcalinos.

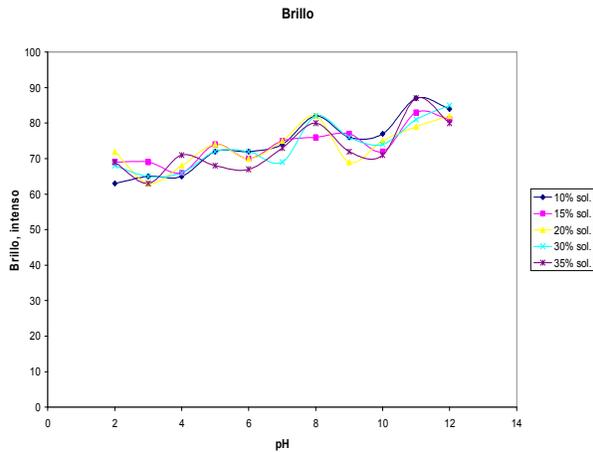


Figura 11. Cambio en el brillo con el pH
Figure 11. brightness change with pH

La figura muestra que existe una leve tendencia a mejorar el brillo a valores altos de pH. Las coordenadas de color en la aplicación en degradado sufren cambios parecidos a los

encontrados en la aplicación en intenso. Se ve además que la coordenada L aumenta al igual que la amarilla, lo que indica un aumento en el poder colorante del pigmento.

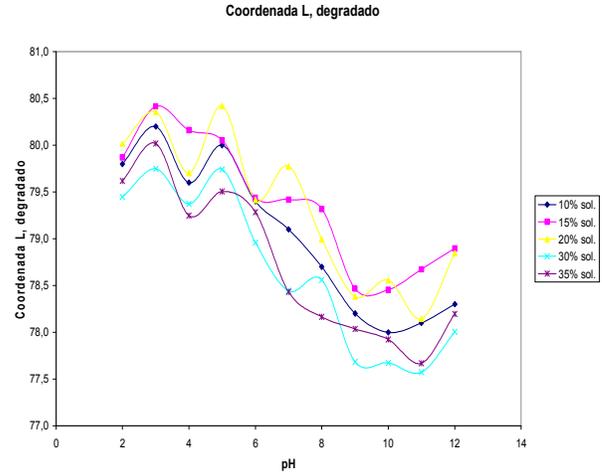


Figura 12. Cambio en la coordenada L
Figure 12. L coordinate change
(in reduced shade paint)

De la figura 12 se deduce una ganancia en el poder colorante a medida que se aumenta el pH.

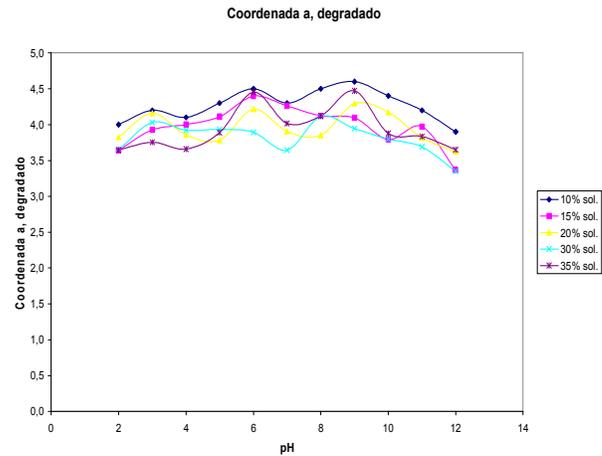


Figura 13. Evolución de la coordenada a
Figure 13. a coordinate change

En la aplicación en degradado se nota un leve aumento en la coordenada rojiza, que se cae al sobrepasar los valores de 8.5 en el pH.

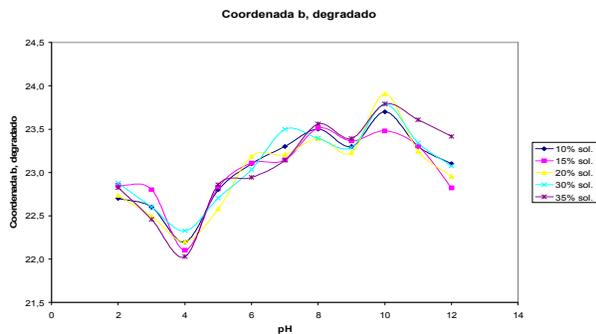


Figura 14. Evolución de la coordenada b
Figure 14. b coordinate change

La coordenada b en el degradado muestra una tendencia a ser más amarillo lo que para su condición es un aumento en sus prestaciones. Una condición importante en los pigmentos es tener alta dispersabilidad, esta característica se mide industrialmente mediante el grindómetro Hegman, la figura 15 muestra la variación de la dispersabilidad del pigmento conforme el pH sube.

Aunque la medición de las viscosidades en suspensión muestra clara diferencia para diferentes concentraciones de suspensión, este origen pareciera ser indiferente a las prestaciones como pigmento, las cuales muestran gráficas superpuestas y con evoluciones similares entre suspensiones diferentemente concentradas.

Los mejores resultados que se aprecian en la figura 15 se presentan para valores de pH cercanos a 9 donde la evolución parece detenerse

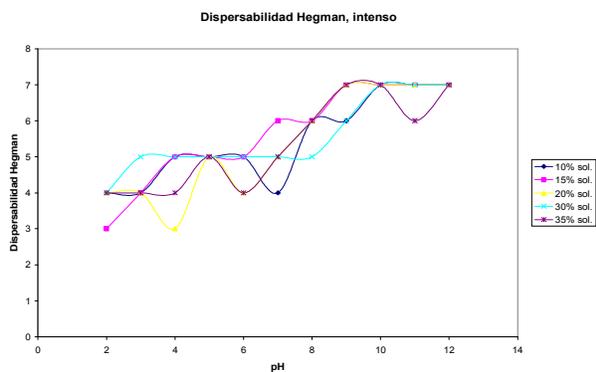


Figura 15. Variación de la dispersabilidad del pigmento con el pH
Figure 15. Change in dispersability of pigment with pH

4. CONCLUSIONES

Los ensayos muestran claramente que el pigmento sufre en sus características y su desempeño, todo esto. Podría ser explicado desde cambios electrostáticos [2] en las cargas superficiales del pigmento, lo cual va modificándose al incrementar los valores de pH y alejarse de los valores de pH natural del material. La disminución en la viscosidad de las suspensiones puede deberse a que al elevar el pH de la suspensión, la concentración de aniones de hidroxilo aumentan y electrostáticamente (y eventualmente estéricamente si se tiene en cuenta las formaciones aciculares y los posibles mecanismos de aglomeración) las partículas no se atraerán con la misma fuerza. Lo que hará que las interacciones interpartícula sean de forma tal que la suspensión tenga comportamiento reológicos diferentes y a un mismo esfuerzo, se observa mejor fluidez [4], [5].

Probablemente el papel de los finos es fundamental en el hecho de tener altas viscosidades [6], sin embargo, por lo analizado al pigmento usado para este trabajo. No parecería ser la causa fundamental de las altas viscosidades; al contrario, las interacciones entre partículas para formar aglomerados y las interacciones entre tales aglomerados son los que podrían estar causando los valores altos de viscosidad.

Igualmente, por este mismo mecanismo se haría más fácil la destrucción de aglomerados y las características de área superficial aumentaría a bajos esfuerzos en agitación, por ende, la dispersabilidad Hegman y las prestaciones colorantes mejoran: más altas coordenadas amarillas y mejores poderes colorantes evidenciados en aplicaciones más oscuras y más amarillas (limpias) en el degradado.

Todo esto plantea investigaciones posteriores para introducir especies químicas que ayuden a estabilizar las partículas en suspensión, o bien, en seco, haciendo aproximaciones al diseño específico de agentes dispersantes, defloculantes, coagulantes, y floculantes, entre otros [7], jugando así con efectos esféricos, morfológicos y

electroestáticos. Así mismo, podría con esto diseñarse sistemas de tratamientos superficiales para las partículas de pigmento que inhibían los comportamientos que se dan en suspensión a bajos pH y que pueden cuasar bajo desempeño del material.

REFERENCIAS

- [1] POTTER, MICHAEL, Iron Oxide Pigments. U.S. GEOLOGICAL SURVEY MINERALS YEARBOOK-2004. Secc.41.
- [2] R.M. CORNELL; U. SCHWERTMANN. The Iron oxides. VCH, Weinheim, Germany. 573 p.
- [3] BLAKEY, B; JAMES, D. The viscous behaviour and structure of aqueous suspensions of goethite, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 231(2003) 19-30.
- [4] NAVARRETE, R. et. al, Rheology and structure of flocculated iron oxide suspensions. Journal of colloid and interface science. 180, 200-211 (1996).
- [5] C. PARKINSON, S. MATSUMOTO & P. SHERMAN (1970). The influence of particle-size distribution on the apparent viscosity of non-newtonian dispersed systems, J. of Colloid and Interface Science, 33(1): 150-160.
- [6] THOMETZEK, P et. al. Effects of morphology and surface treatment of inorganic pigments on waterborne coating properties. Progress in organic coatings. 36 (1999) 201-209.
- [7] LENGÁLOVÁ, et al. The effect of dispersed particle size and shape on the electrorheological behaviour of suspensions. Colloids and surfaces a: physicochem. Eng. Aspects 227 (2003) 1-8.
- [8] BUGNON, P. Surface treatment of pigments. Treatment with inorganic materials. Progress in organic coatings 29 (1996) 39-43.
- [9] FUJITANI, T. Stability of pigment and resin dispersions in waterborne paint. Progress in organic coatings 29 (1996) 97-105.
- [10] VON GRÜNBERG, H. Chemical charge regulation and charge renormalization in concentrated colloidal suspensions. Journal of colloid and interface science 219 (1999) 339-344.
- [11] R. J. FARRIS. Prediction of the viscosity of multimodal suspensions from unimodal viscosity data. Trans. of Soc. of Rheology 12 (2): (1968). 281-301.
- [12] HOPKINS & L. WOODCOCK. Effects of polydispersity on osmotic properties of colloidal suspension. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 86(20): (1990). 3419-3428
- [13] MORRIS & J. F. BRADY. Self-diffusion in sheared suspensions, J. Fluid Mech., 312 (1996). 223-252.
- [14] N. PHUNG, J. F. BRADY & G. BOSSIS. Stokesian dynamics simulation of brownian suspensions, J. Fluid Mech. 313: (1996). 181-207.