

# **CAPITULO 6**

## **RESULTADOS Y DISCUSION**

### **6.1 Introducción.**

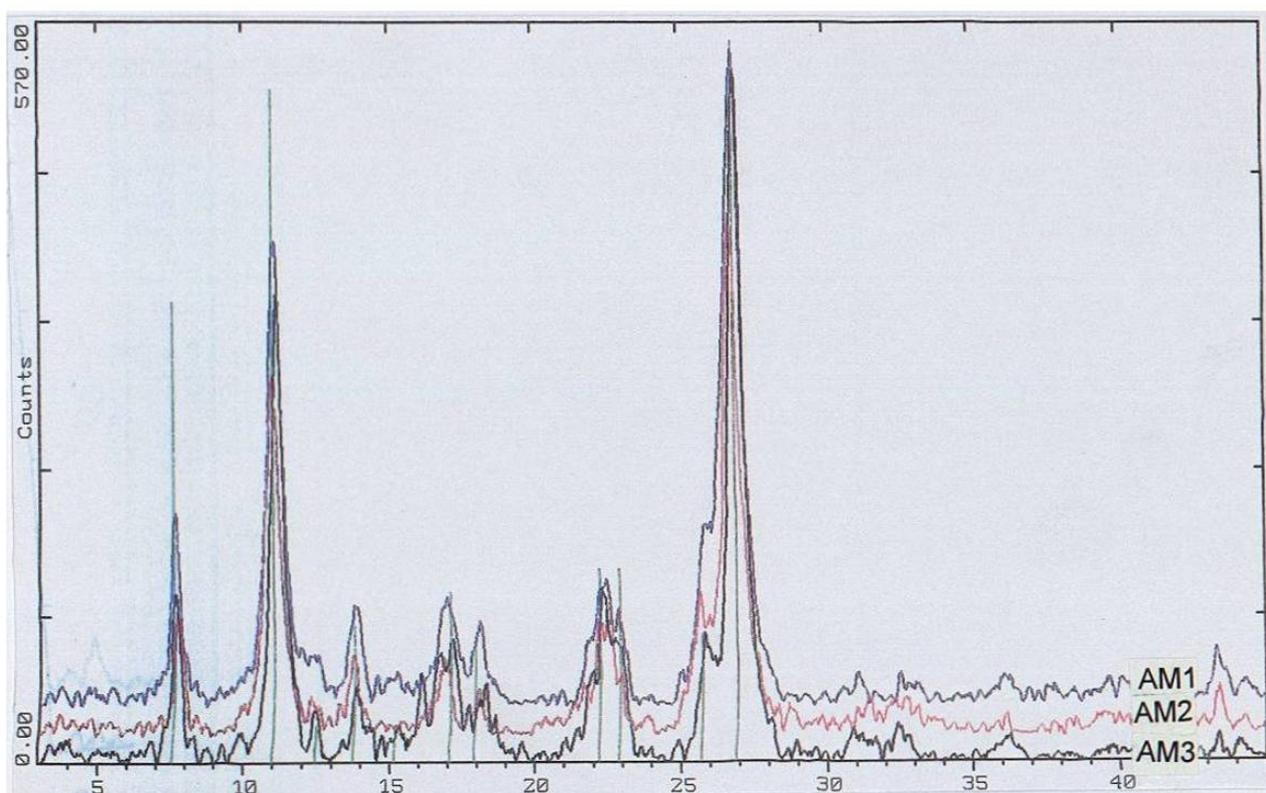
En este capítulo se presentan y discuten los resultados de las diferentes observaciones y pruebas realizadas en la presente investigación.

La información se presenta a través de tablas, histogramas e imágenes (MET y MEB) obtenidas de cada pigmento estudiado.

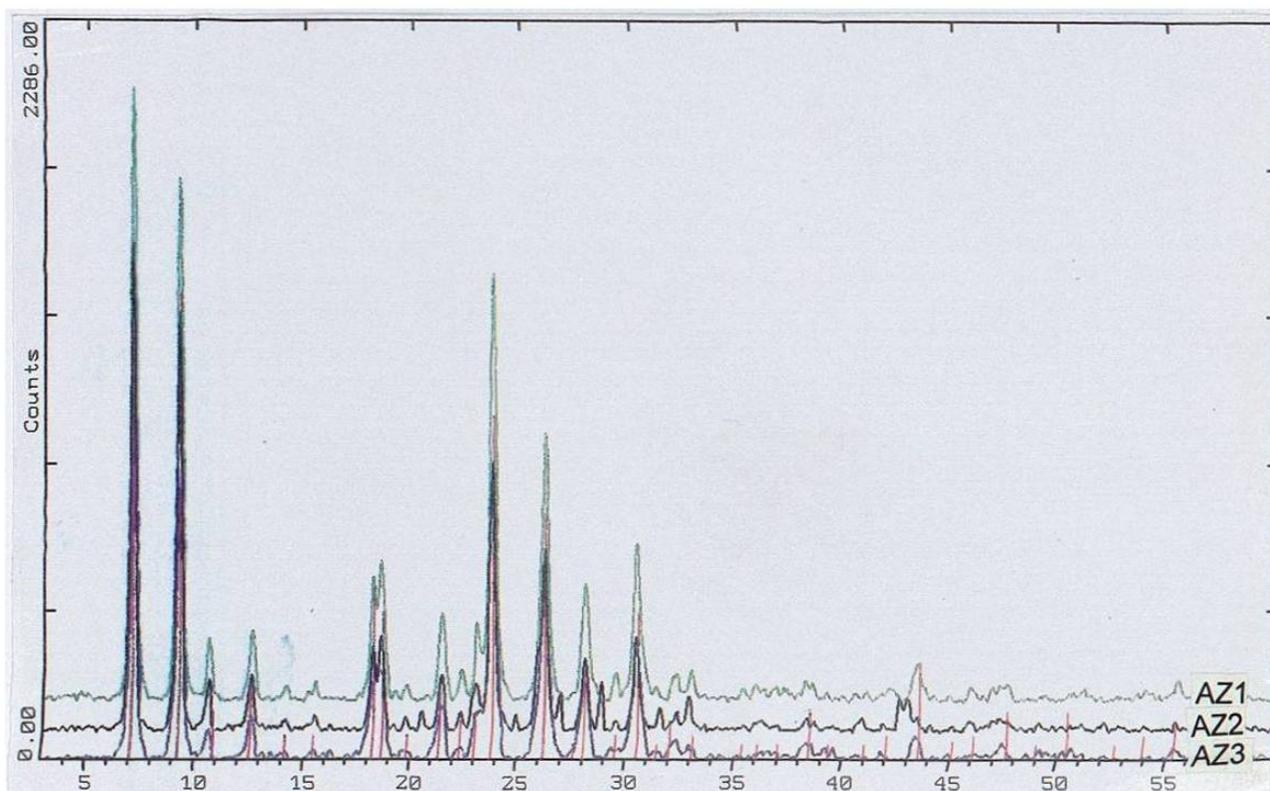
Se presentan también difractogramas de rayos X de los diferentes pigmentos con la finalidad de verificar si los pigmentos del mismo color son estructuralmente iguales lo que implicaría una similitud química.

Además, se presentan las gráficas obtenidos por el análisis termogravimétrico y se discuten resultados.

## 6.2 Difracción de rayos X.



**Figura 20.-Comparación de los difractogramas de pigmentos amarillos. Los difractogramas en esta imagen se encuentran desplazados para mejor apreciación.**



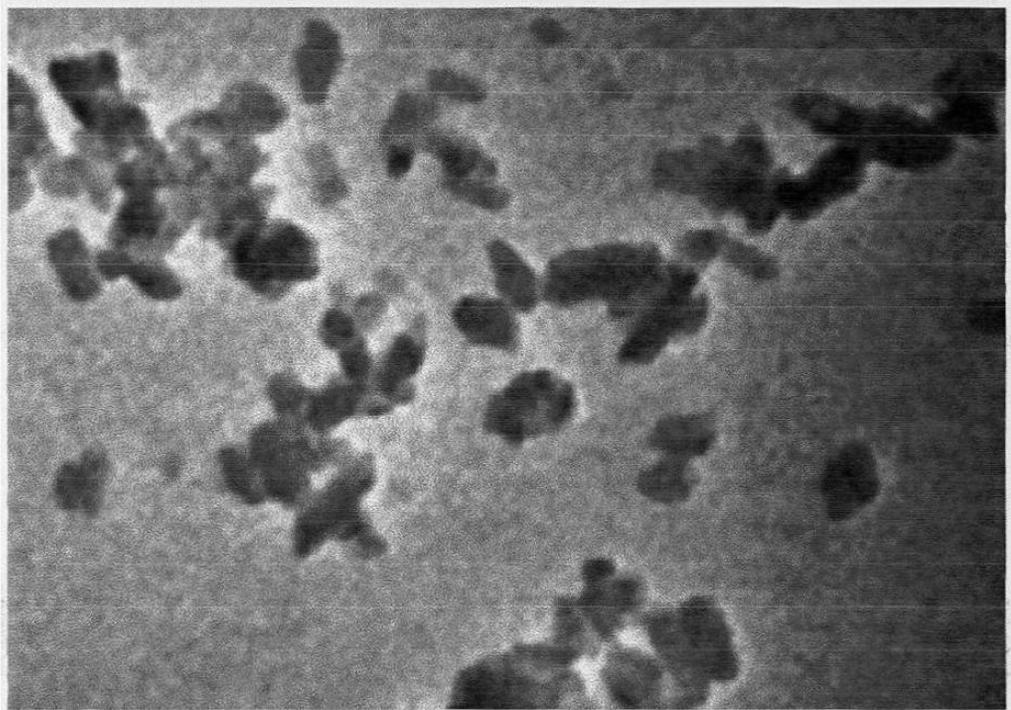
**Figura 21.-Comparación de los difractogramas de pigmentos azules. Los difractogramas en esta imagen se encuentran desplazados para mejor apreciación.**

El realizar la comparación de difractogramas de las muestras del mismo color muestra que los pigmentos estudiados en este trabajo de investigación son estructuralmente iguales, tal como se muestra en las figuras 20 y 21.

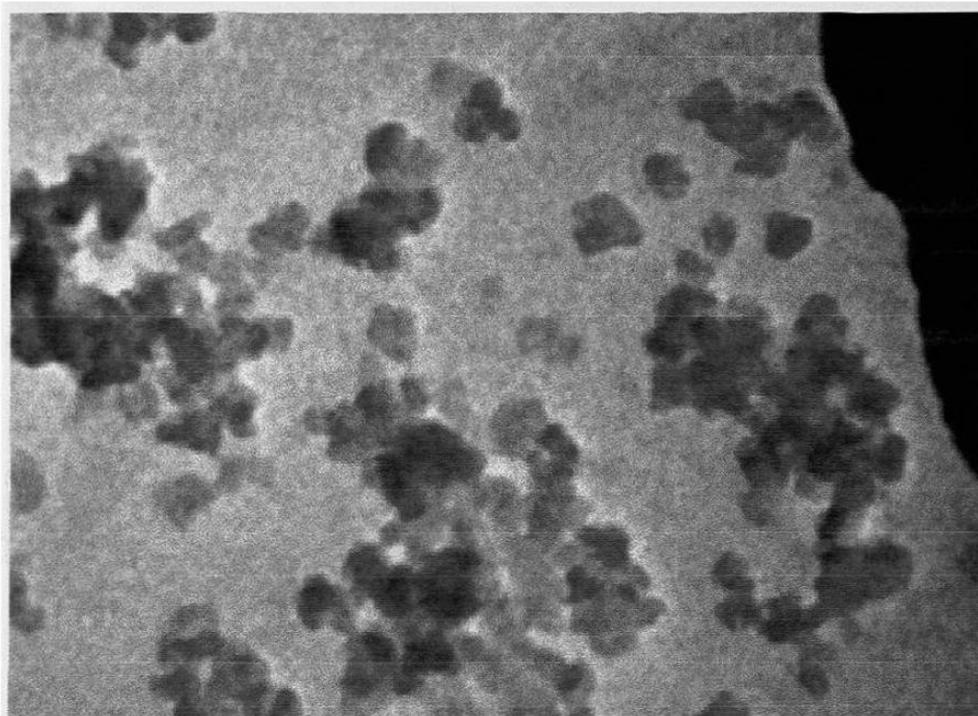
La igualdad en la estructura que presentan las muestras de colores iguales pudiera sugerir que estos son químicamente iguales o muy semejantes.

### **6.3 Características de los pigmentos**

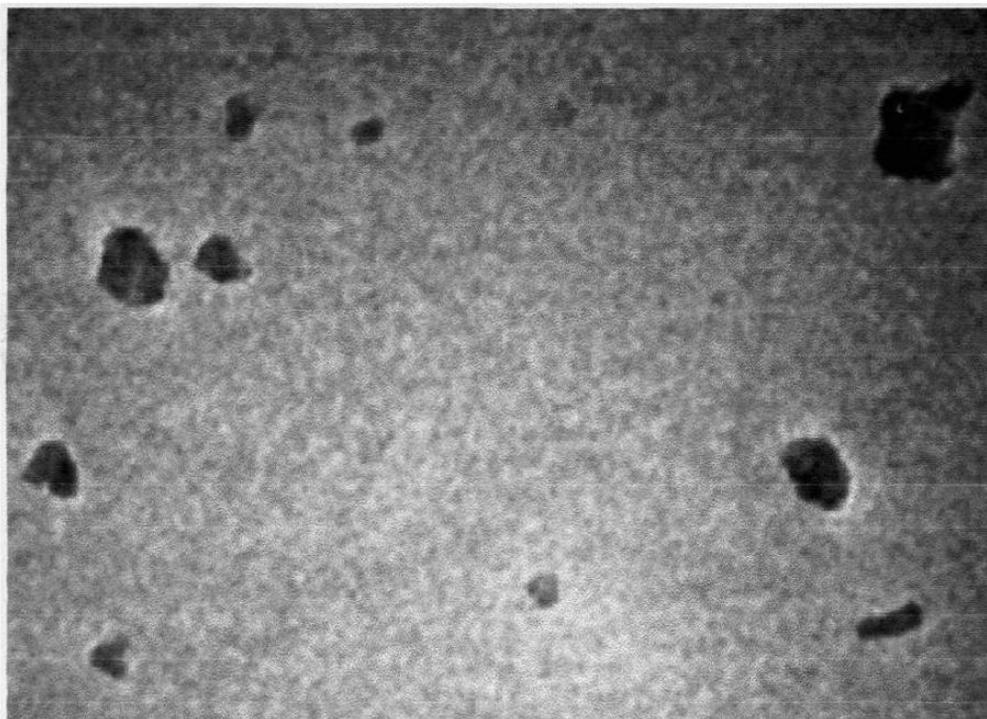
Con la finalidad de estudiar la forma y tamaño de las partículas de las muestras estudiadas en esta investigación, se capturaron imágenes digitalmente las cuales se muestran a continuación en las figuras 22 a 27.



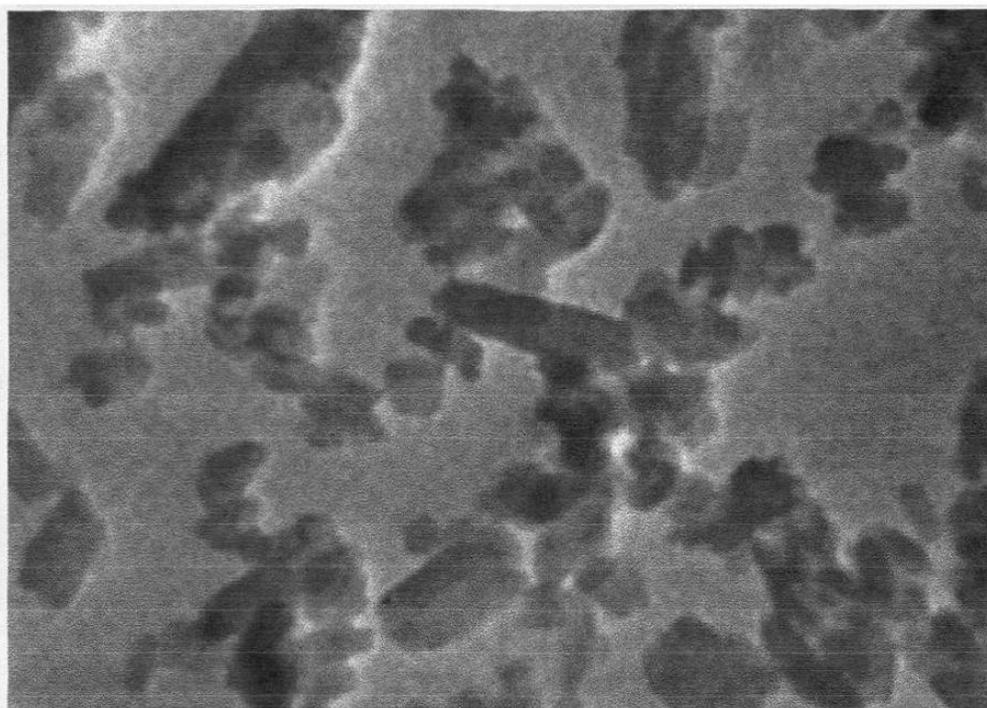
**Figura 22. - Imagen de MET que muestra las partículas constituyentes del pigmento AM1 a 80,000 X. En la parte superior izquierda puede observarse un aglomerado, nótese como los bordes corresponden a la forma de las partículas individuales.**



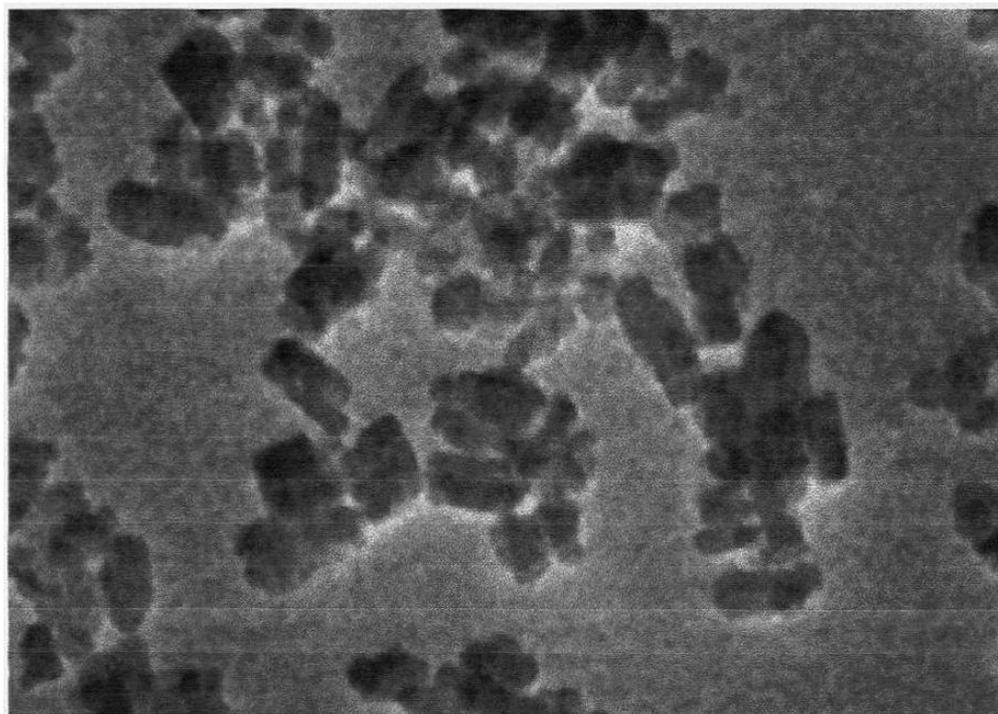
**Figura 23. - Imagen de MET que muestra las partículas constituyentes del pigmento AM2 a 80, 000 X. A la izquierda se aprecia un aglomerado en el cual con mayor amplificación se pueden identificar partículas individuales.**



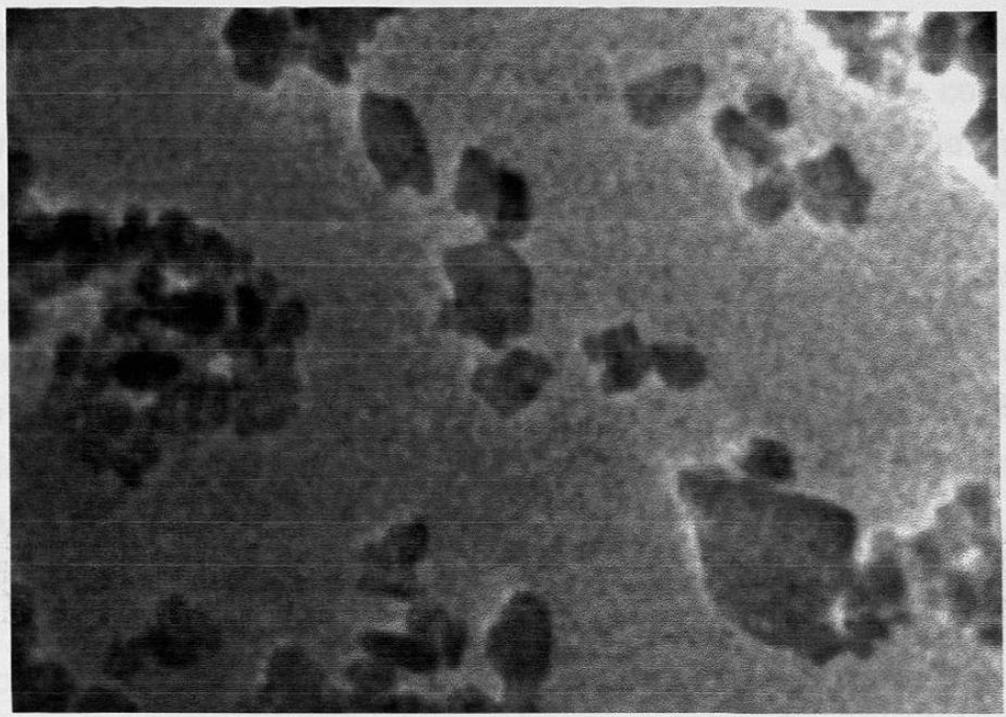
**Figura 24. - Imagen de MET que muestra las partículas constituyentes del pigmento AM3 a 80,000 X.**



**Figura 25. - Imagen de MET que muestra las partículas constituyentes del pigmento AZ1 a 80,000 X. En donde se puede notar la utilidad del MET para diferenciar partículas en aglomerados.**



**Figura 26. - Imagen de MET que muestra las partículas constituyentes del pigmento AZ2 a 80,000 X. Al igual que en la imagen anterior gracias al MET se pueden distinguir partículas de aglomerados.**



**Figura 27. - Imagen de MET que muestra las partículas constituyentes del pigmento AZ3 a 100,000 X. En la parte central izquierda de la imagen se observan partículas individuales resaltando del aglomerado.**

### **6.3.1 Forma de la partícula**

Los resultados de los cálculos realizados con las partículas de las muestras analizadas en el presente estudio (Fig. 22 a 27) se muestran en la tabla XIV.

**Tabla XIV. - Factor de forma promedio de los pigmentos estudiados**

<b>PIGMENTO</b>	<b>FACTOR DE FORMA PROMEDIO</b>
<b>AM1</b>	<b>1.57</b>
<b>AM2</b>	<b>1.64</b>
<b>AM3</b>	<b>1.75</b>
<b>AZ1</b>	<b>3.44</b>
<b>AZ2</b>	<b>3.52</b>
<b>AZ3</b>	<b>2.47</b>

Comparando los factores de forma obtenidos para los pigmentos amarillos contra las imágenes presentadas en las figuras 22 a 24 se corrobora que la forma predominante en este tipo de pigmentos es próxima a la circular tomando en cuenta que un factor de forma de valor 1 representaría un círculo.

Por otra parte teniendo en cuenta que la tonalidad del AM1 es diferente a la de AM2 y que la tonalidad de AM2 es igual a la de AM3 y que los factores de estructura entre AM1 y AM2 varían en 0.08 y que la diferencia entre los factores de estructura de AM2 y AM3 son de 0.11 unidades se pudiera sugerir que para el caso de los amarillos de bencidina estudiados en esta investigación la forma de partícula no está relacionada con la tonalidad: ✱

En cuanto a las ftalocianinas de cobre, en las imágenes presentadas en las figuras 25 a 27 se observa que AZ1 y AZ2 tienen casi la misma forma de partícula de tipo rectangular lo cual se corrobora comparando sus factores de forma los cuales presentan solamente una diferencia de 0.08 entre sí, mientras que AZ3 quien presenta una forma de tipo más aproximado al circular que AM1 y AM2 tiene un factor de forma de 2.47.

En relación con la tonalidad los pigmentos azules se observa que presentan diferencias casi imperceptibles y relacionando esto con el factor de forma podría implicar que tal como sucede con los amarillos de bencidina la tonalidad no está relacionada con la forma de las partículas del pigmento.

### **6.3.2 Tamaño de partícula**

Se consideró al diámetro de Feret máximo como el tamaño de partícula de los pigmentos estudiados en este trabajo. Los resultados obtenidos de realizar estas mediciones a los amarillos de bencidina, se pueden observar en la tabla XV mientras que la de las ftalocianinas azules se observan en la tabla XV.

**Tabla XV.- Características del tamaño de los amarillos de bencidina.**

TIPO DE PIGMENTO	TAMAÑO PROMEDIO (nm)	DESVIACION ESTANDAR	MEDIANA
AM1	78.76	27.24	74.77
AM2	68.79	18.98	66.04
AM3	78.20	26.00	73.63

Con referencia a los amarillos de bencidina se observa que AM1 y AM3 tienen tamaños de partícula promedio y desviaciones estándar casi iguales, mientras que AM2 tiene un tamaño de partícula promedio y desviación estándar menores las muestras antes mencionadas.

Relacionando el tamaño de partícula con la tonalidad del color de estos pigmentos se podría decir que AM2 y AM3 son prácticamente iguales en tonalidad pero difieren en tamaño de partícula mientras que AM1 y AM3 difieren de tonalidad pero tienen casi el mismo tamaño de partícula por lo cual se infiere que el tamaño de partícula no afectaría la tonalidad del color en los amarillos de bencidina.

**Tabla XVI.- Características del tamaño las ftalocianinas de cobre.**

TIPO DE PIGMENTO	TAMAÑO PROMEDIO (nm)	DESVIACION ESTANDAR	MEDIANA
AZ1	82.06	30.48	78.00
AZ2	76.12	30.50	71.89
AZ3	59.28	17.13	56.55

Con respecto a las ftalocianinas de cobre, se observa que a pesar de que tienen prácticamente la misma tonalidad tal como se vió en el capítulo 4, su tamaño de partícula es diferente en cada una de ellas por lo que al igual que con los amarillos de bencidina el tamaño de partícula no interviene en la tonalidad del color en las ftalocianinas de cobre.

### 6.3.3 Histogramas de pigmentos amarillos

Con la finalidad de visualizar la distribución del tamaño de partículas en los pigmentos amarillos, se muestran los histogramas en las figuras 28 a 30.

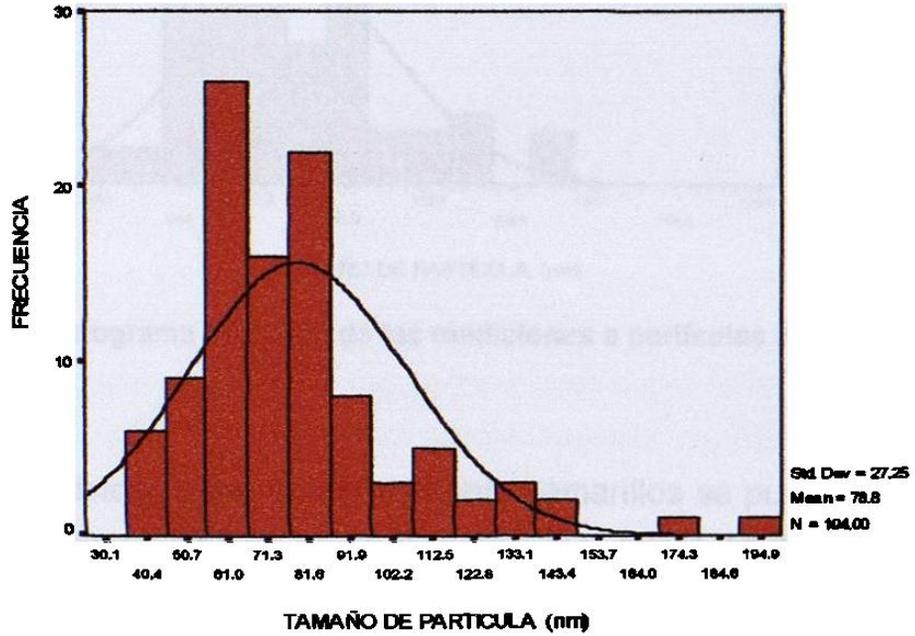
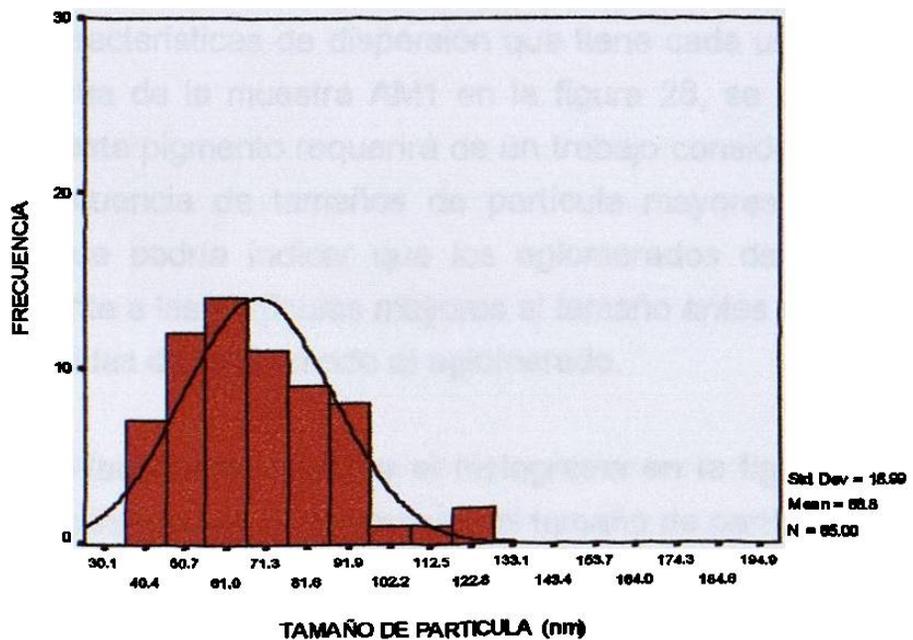
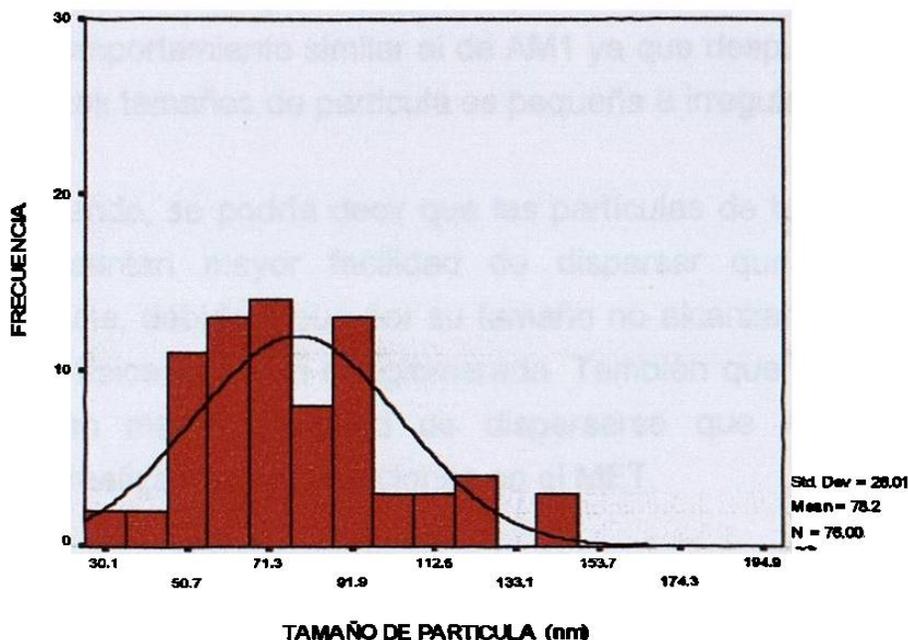


Figura 28. Histograma obtenido de las mediciones a partículas del pigmento AM1.





**Figura 30. Histograma obtenido de las mediciones a partículas del pigmento AM3.**

De los histogramas de los pigmentos amarillos se puede decir que AM1 y AM2 tienen un tamaño crítico de partícula que oscila en los 40 nm, mientras que AM3 presenta un tamaño crítico de 30 nm aproximadamente; en donde estas diferencias en el tamaño pudieran provenir muy posiblemente de las condiciones del proceso.

Por otra parte, la forma que presentan los histogramas puede estar ligada a las características de dispersión que tiene cada una de las muestras. En el histograma de la muestra AM1 en la figura 28, se podría decir que la dispersión de este pigmento requerirá de un trabajo considerable, ya que si se observa la frecuencia de tamaños de partícula mayores a 90 nm es muy pequeña, lo que podría indicar que los aglomerados de este pigmento no liberan fácilmente a las partículas mayores al tamaño antes mencionado debido a que están unidas de algún modo al aglomerado.

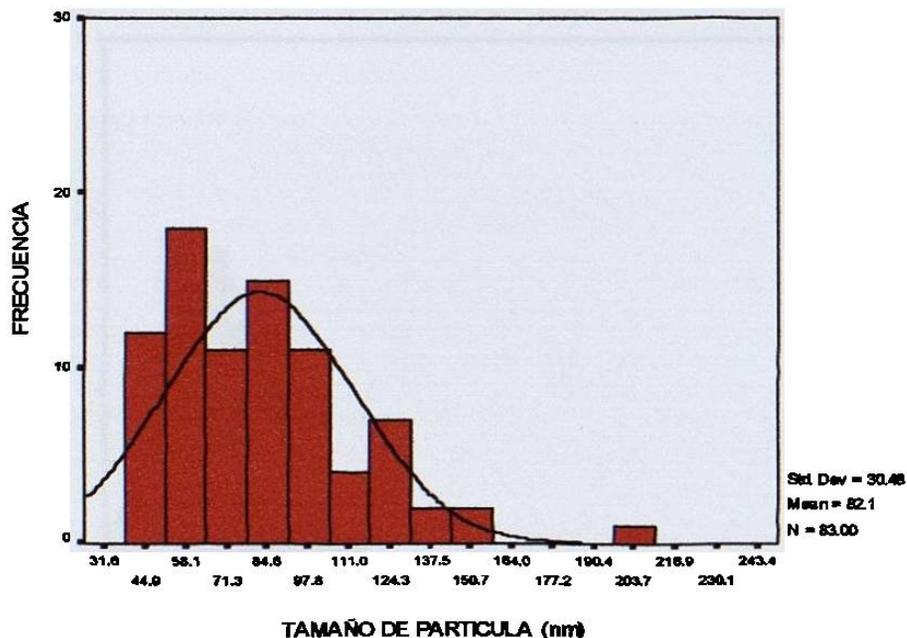
Por otro lado, si se observa el histograma en la figura 29 de AM2, se nota mayor continuidad en la frecuencia del tamaño de partículas mayores a 70 nm lo que indicaría que los aglomerados que se forman en este pigmento requerirían de menor energía para separarlos.

En cuanto a AM3, tal como se puede observar en la figura 30 se presenta un comportamiento similar al de AM1 ya que después de los 74 nm la frecuencia de los tamaños de partícula es pequeña e irregular.

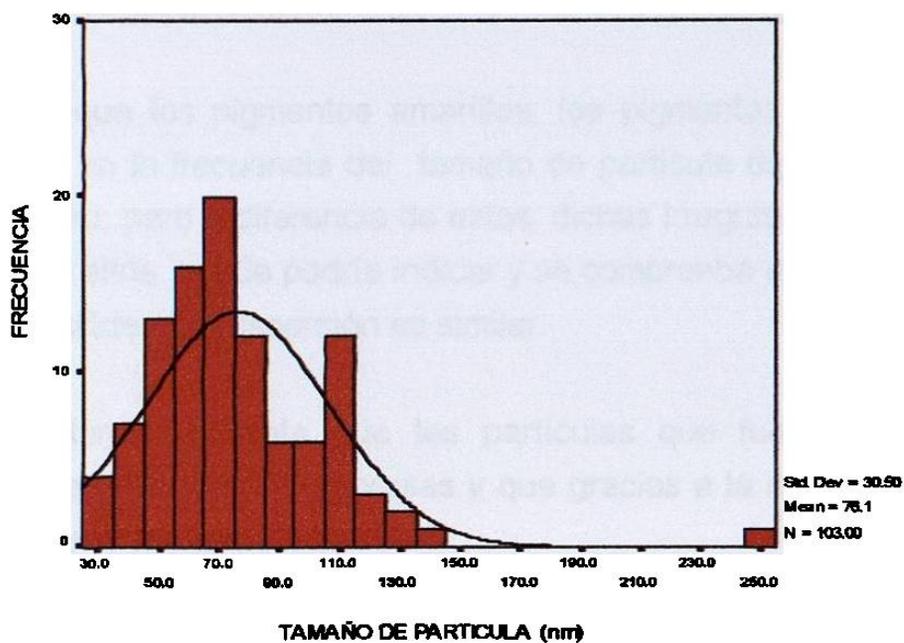
Resumiendo, se podría decir que las partículas de tamaños menores al promedio presentan mayor facilidad de dispersar que las de tamaños superiores a este, debido a que por su tamaño no alcanzan a integrarse tanto química como físicamente en el aglomerado. También que el pigmento AM1 y AM3 presentan mayor dificultad de dispersarse que AM2 tal como se comprueba al realizar las observaciones en el MET.

### 6.3.4 Histogramas de pigmentos azules

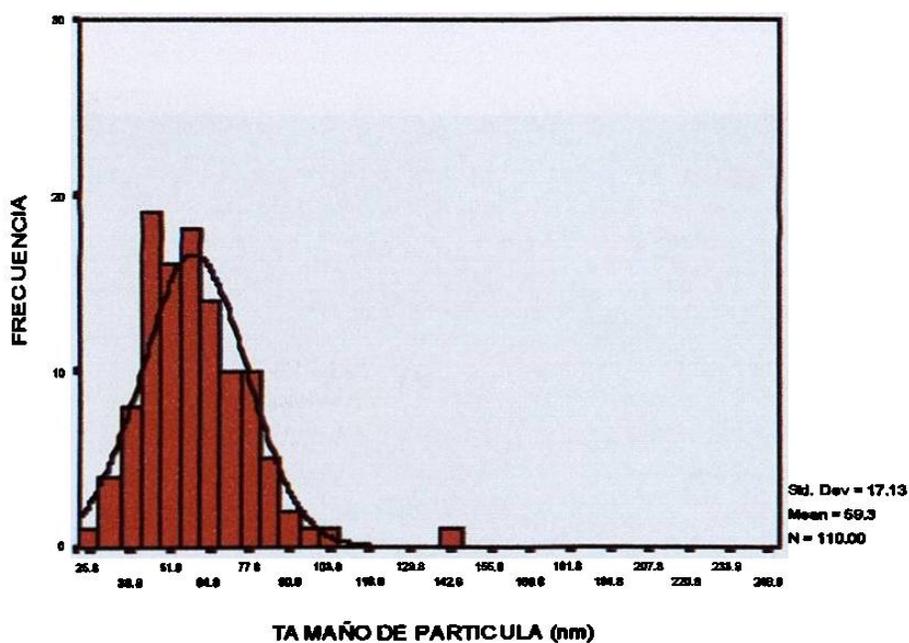
Con la finalidad de visualizar la distribución del tamaño de partículas en los pigmentos azules, se muestran los histogramas construidos en las figuras 31 a 33.



**Figura 31. Histograma obtenido de las mediciones a partículas del pigmento AZ1.**



**Figura 32. Histograma obtenido de las mediciones a partículas del pigmento AZ2.**



**Figura 33. Histograma obtenido de las mediciones a partículas del pigmento AZ3.**

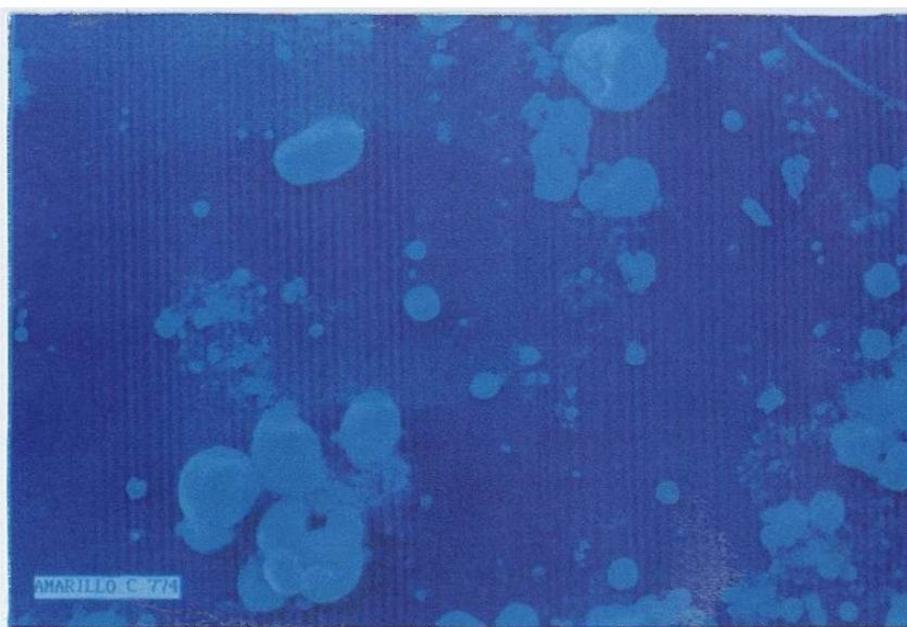
De los histogramas de los pigmentos azules se puede decir que tienen un tamaño crítico de partícula que varía de los 25 nm en AZ3 a los 30 y 40 nm para AZ2 y AZ1 respectivamente.

Al igual que los pigmentos amarillos, los pigmentos azules presentan irregularidades en la frecuencia del tamaño de partícula después de pasar el tamaño promedio, pero a diferencia de estos, dichas irregularidades no son tan marcadas entre ellos, lo que podría indicar y se comprueba al observarlos en el MET que su facilidad de dispersión es similar.

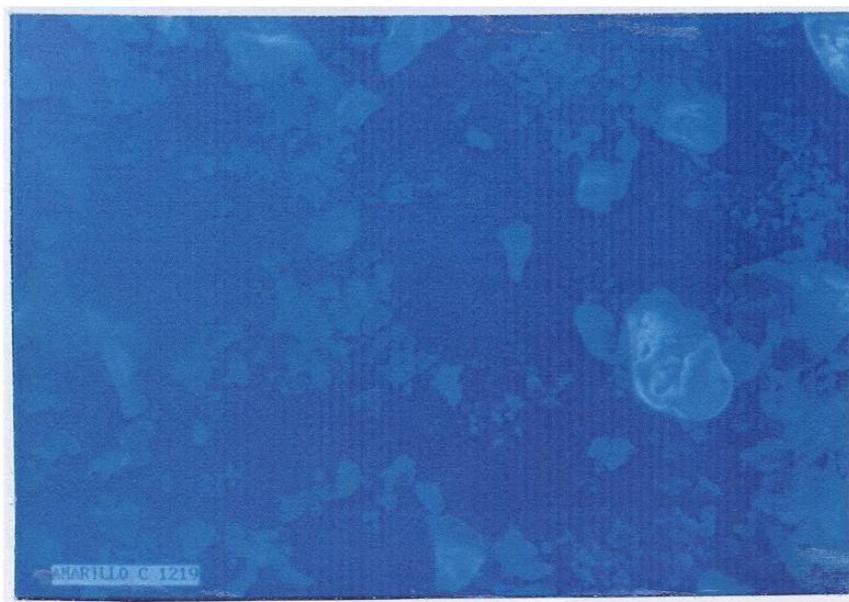
Es necesario tener presente que las partículas que fueron medidas son aquellas que se encontraban dispersas y que gracias a la resolución del MET pudieron ser identificadas.

#### 6.4 Imágenes obtenidas por MEB

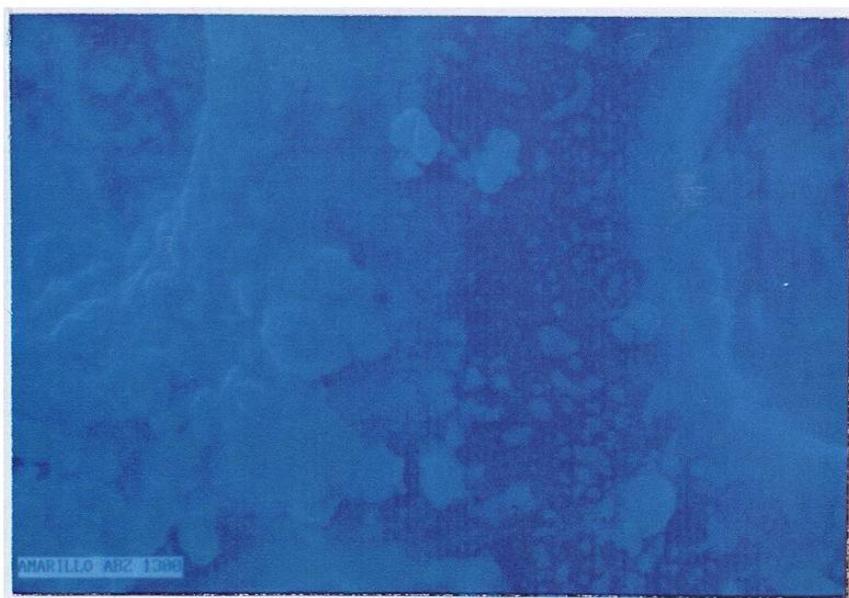
Las imágenes de pigmentos obtenidas por MEB se observan en las figuras 34 a 39.



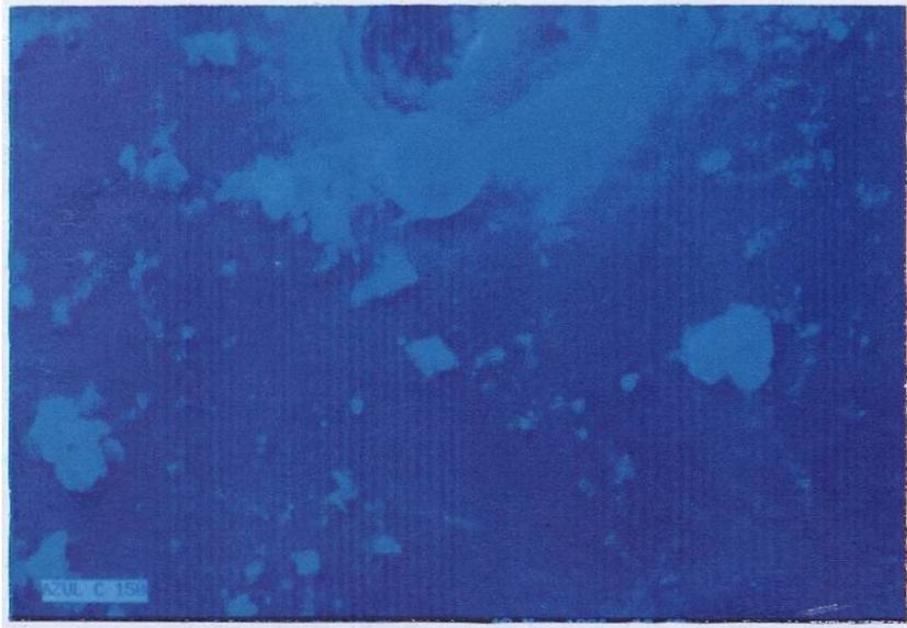
**Figura 34.- Imagen de MEB que muestran aglomerados y partículas del pigmento AM1 a 350 X.**



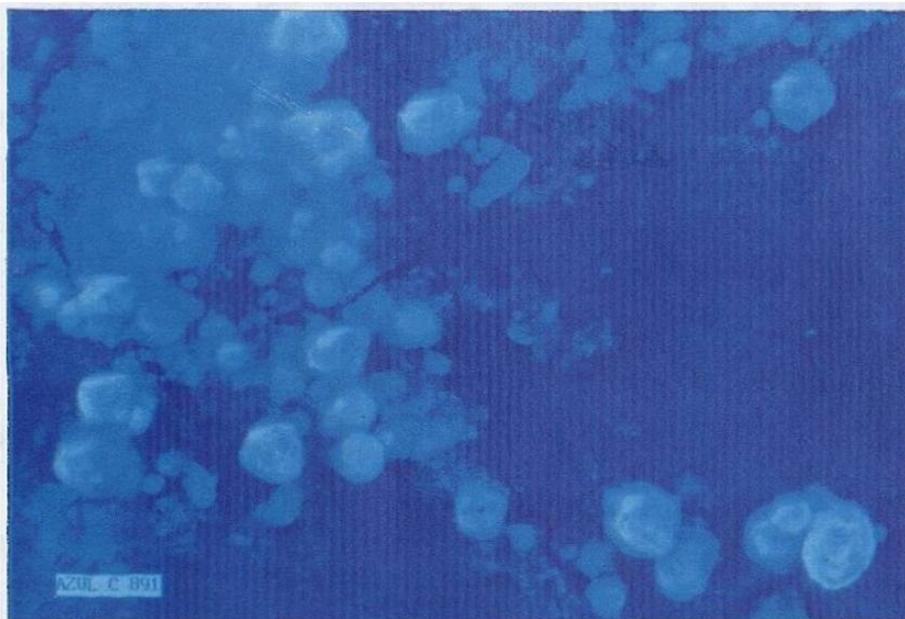
**Figura 35.- Imagen de MEB que muestran aglomerados y partículas del pigmento AM2 a 350 X.**



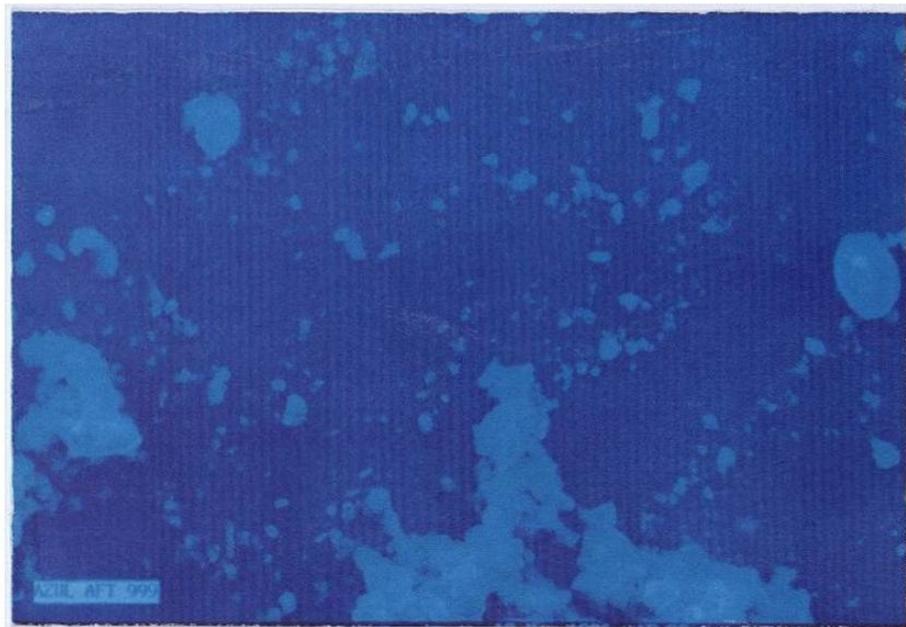
**Figura 36.- Imagen de MEB que muestran aglomerados y partículas del pigmento AM3 a 350 X.**



**Figura 37.- Imagen de MEB que muestran aglomerados y partículas del pigmento AZ1 a 350 X.**



**Figura 38.- Imagen de MEB que muestran aglomerados y partículas del pigmento AZ2 a 350 X.**



**Figura 39.- Imagen de MEB que muestran aglomerados y partículas del pigmento AZ3 a 350 X.**

Las imágenes de los pigmentos obtenidas del MEB, muestran los aglomerados formados por estos materiales. A diferencia de las imágenes que se obtienen del MET en donde es posible observar partículas individuales, las del MEB no son representativas de cómo podría ser el comportamiento de los pigmentos ya que éstas fueron tomadas en seco es decir sin la interacción de algún agente líquido que es como regularmente se aplica un pigmento.

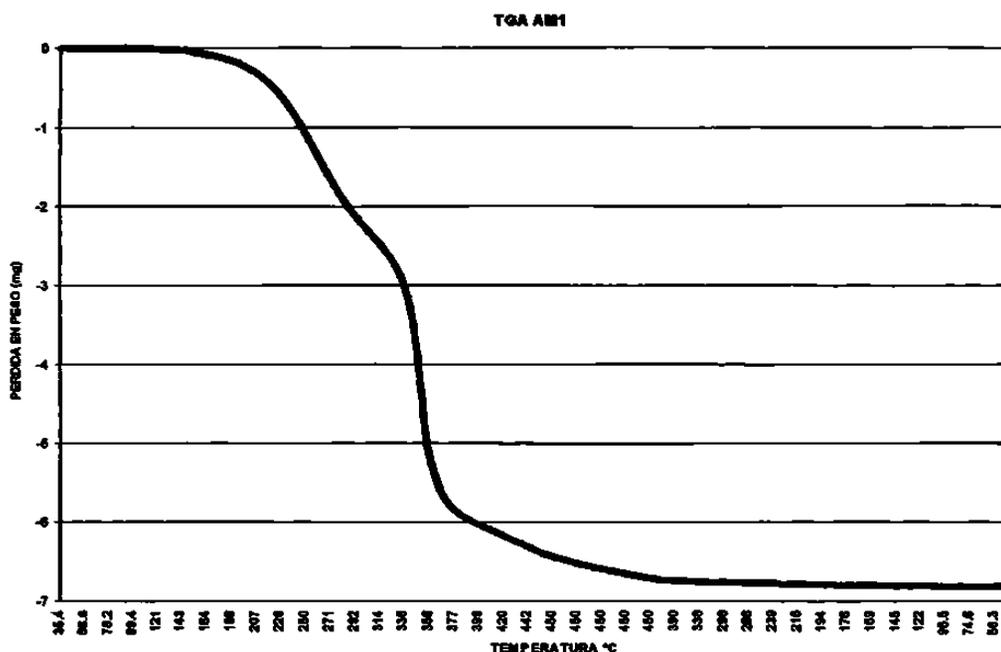
### **6.5 Análisis termogravimétricos.**

Los análisis termogravimétricos (TGA) han demostrado ser de mucha utilidad para determinar el comportamiento de un material sometido a la acción del calor además de ayudar por medio de la identificación del o los cambios de peso a encontrar si un material está compuesto de uno o más materiales diferentes. En el este trabajo, los análisis térmicos se muestran como una

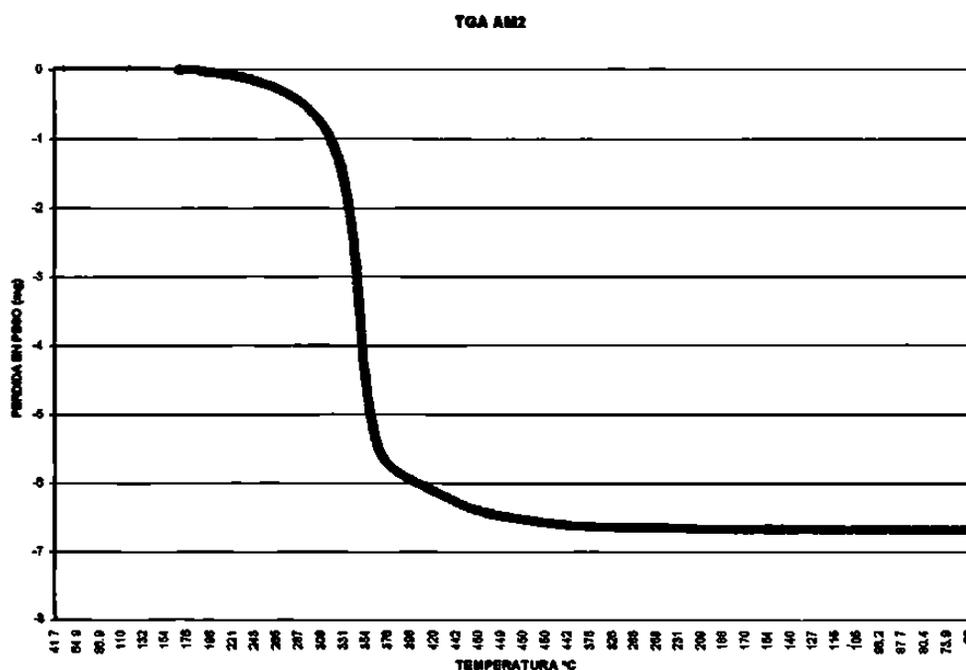
herramienta poderosa para verificar la presencia de aditivos o impurezas en las muestras estudiadas.

A continuación, se muestran las gráficas obtenidas de realizar TGA a las muestras de pigmentos.

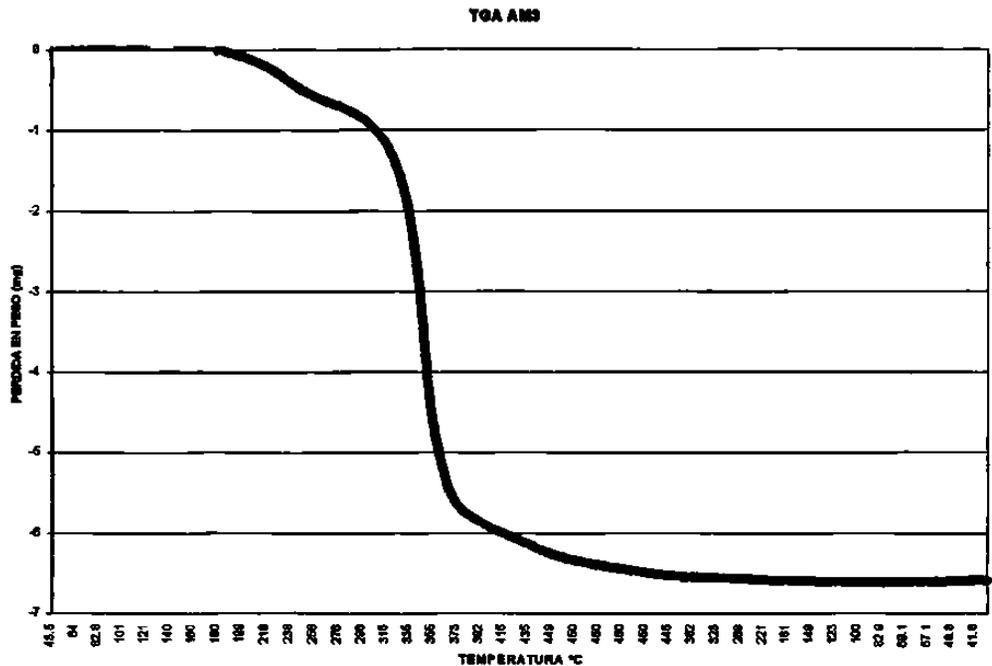
En las figuras 40 a 42 se muestran los TGA de pigmentos amarillos:



**Figura 40. - Gráfica obtenida por medio del TGA de la muestra AM1.**



**Figura 41. - Gráfica obtenida por medio del TGA de la muestra AM2.**

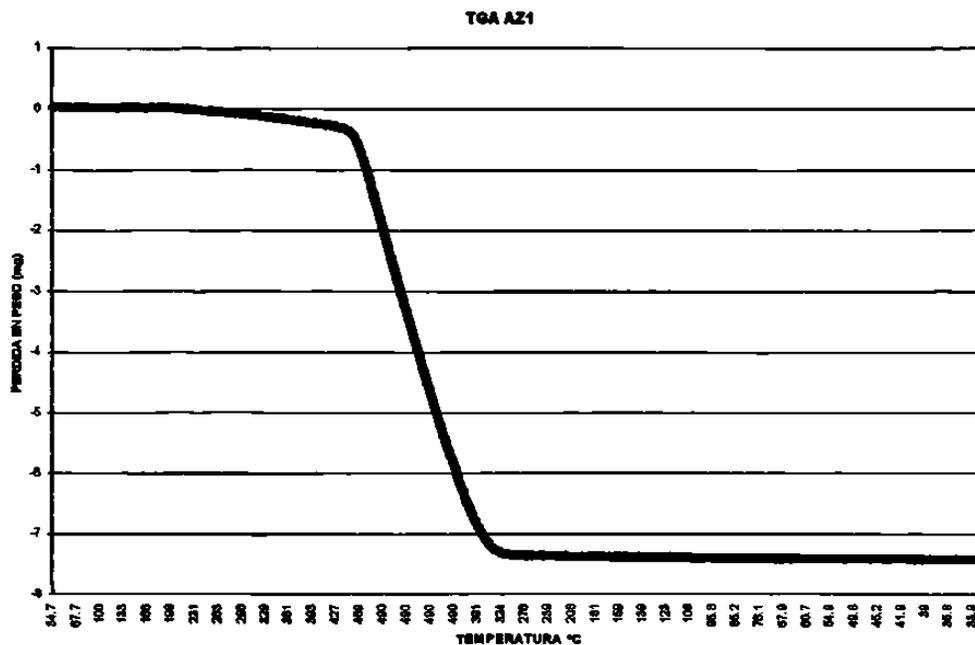


**Figura 42.- Gráfica obtenida por medio del TGA de la muestra AM3.**

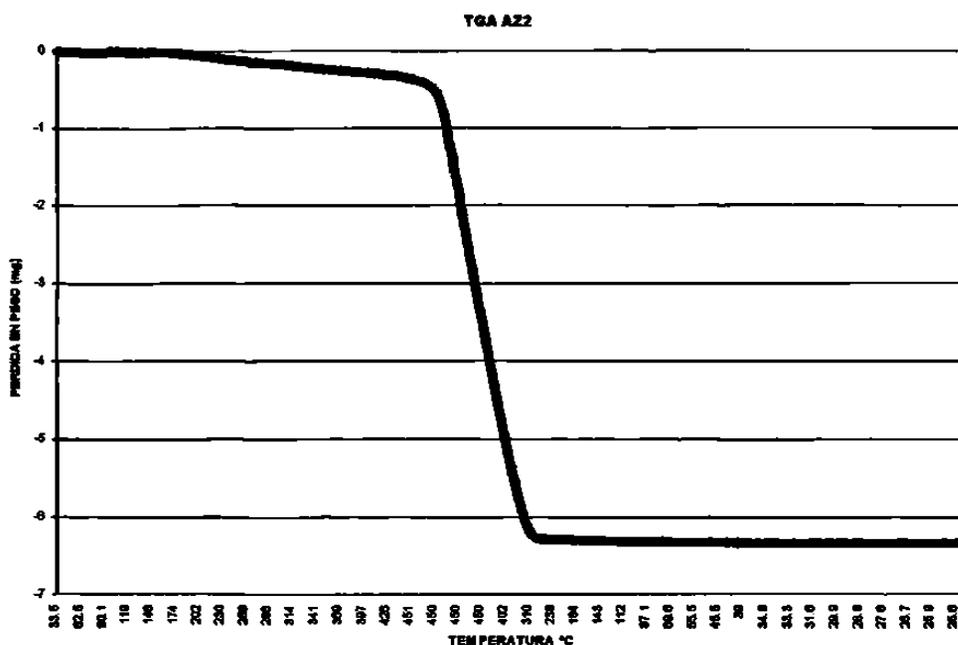
De la observación de los análisis termogravimétricos de los pigmentos amarillos se encuentra que las muestras AM2 y AM3 comienzan a perder peso alrededor de los 185° C mientras que AM1 comienza alrededor de los 150° C. Por otro lado, se observa que las temperaturas en las cuales comienza una acelerada pérdida en peso varía de los 220° C en AM1, los 325° C en AM2 y los 300° C en AM3. Lo que indica que AM1 tiene menor resistencia a la temperatura que AM2 y AM3.

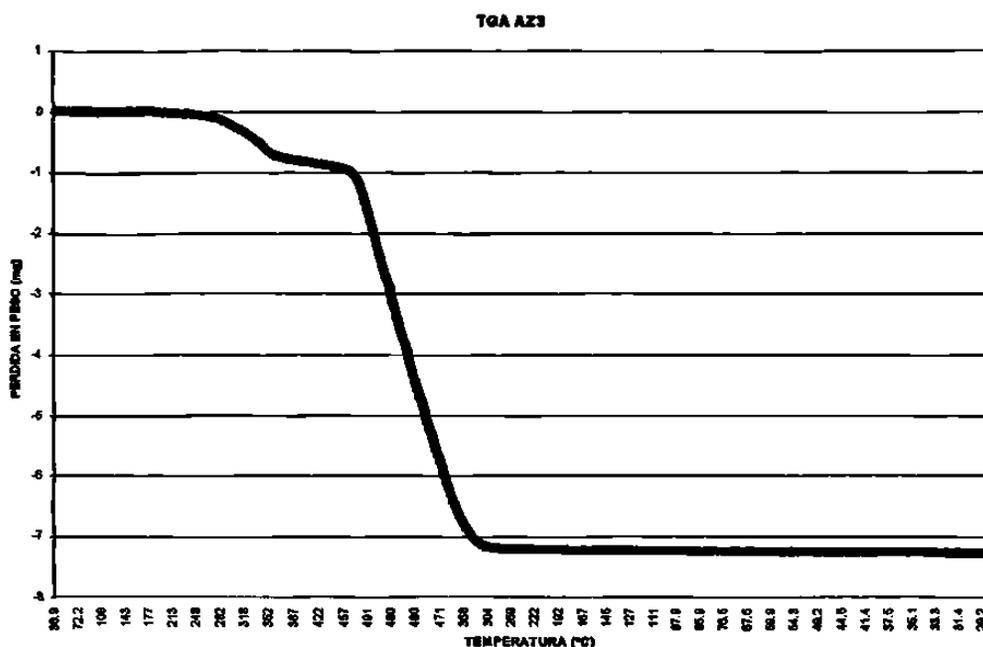
Por otro lado, en AM1 se presenta un cambio de pendiente en los 225° C que termina en los 275° C seguido de otro que comienza en 275° C y termina cerca de los 330° C, lo que indica la presencia de dos aditivos en esta muestra. En cuanto a AM2, la pérdida de peso se presenta continua desde los 185° C lo que indica que este pigmento no contiene aditivos. En lo que respecta a AM3, se observa que el inicio de la pérdida de peso va acompañado de una pendiente diferente a la que presentan AM1 y AM2 la cual termina a los 280° C, para continuar con su pérdida de peso, lo que indica la presencia de solamente un aditivo en la muestra.

En las figuras 43 a 45, se muestran los TGA de pigmentos azules:



**Figura 43.- Gráfica obtenida por medio del TGA de la muestra AZ1.**





**Figura 45. - Gráfica obtenida por medio del TGA de la muestra AZ3.**

De los análisis termogravimétricos de los pigmentos azules, se observa que en la muestra AZ1 la pérdida de peso comienza a los 235° C para proseguir con una ligera pérdida en peso hasta alrededor de los 440° C, temperatura a la cual comienza una pérdida continua de peso. En cuanto a AZ2, esta muestra comienza a perder peso cerca de los 175° C y ligeramente continúa perdiendo peso hasta los 450° C en donde comienza a perder peso aceleradamente. Por otro lado, la muestra AZ3 comienza a perder ligeramente de peso alrededor de los 220° C y continúa de esta manera hasta cerca de los 260° C en donde presenta un cambio de pendiente que termina en los 375° C punto del cual continúa con una ligera pérdida en peso hasta los 460° C a partir de los cuales presenta una acelerada pérdida de peso.

De estas muestras se puede decir que a pesar de que AZ1 y AZ3 comienzan a perder peso a temperaturas mayores que AZ2 esto no indica que los primeros tengan mayor resistencia a la temperatura ya que las tres muestras presentaron temperaturas similares (440° C a 460° C) de descomposición.

# **CAPITULO 7**

## **CONCLUSIONES**

1. El uso del TEM permite obtener imágenes en las que se puede diferenciar entre aglomerados y partículas individuales. Aunque en la literatura se reporta el uso de esta herramienta en el ámbito de los pigmentos de manera limitada, en este trabajo probó ser de singular utilidad.
2. Esta técnica se puede utilizar únicamente en pigmentos que se puedan dispersar fácilmente o que sean afines al agua.
3. El tamaño de partícula en los pigmentos (diámetro de Feret máximo) tanto en los amarillos de bencidina como en las ftalocianinas de cobre no interviene en el color que presenta un pigmento.
4. La forma de la partícula en el caso de los amarillos de bencidina y las ftalocianinas de cobre no interviene en su color.
5. El análisis termogravimétrico en el estudio de los pigmentos puede ayudar a determinar que tan resistente es un pigmento al aplicársele calor, además de indicar de una manera rápida si el pigmento contiene o no aditivos.
6. El MEB puede ser una herramienta poderosa para el estudio de aglomerados.

## **CAPITULO 8**

# **RECOMENDACIONES**

1. Realizar investigaciones en otro tipo de pigmentos fijando las condiciones siguientes:
  - Que tengan composición química igual, provengan de distintos proveedores, presente el mismo color.
  - Que tengan composición química igual, provengan de distintos proveedores, presenten diferente color.
2. Aplicar otras técnicas para medir tamaños de partícula, tal como la difusión de Rayos X utilizando difracción de ángulo pequeño [17].
3. Investigar el efecto del tamaño y forma de los aglomerados sobre el color por medio del MET.
4. Estudiar la influencia de la cristalinidad en el comportamiento del color en los pigmentos.
5. Realizar estudios de la forma y tamaño de aglomerado utilizando MEB.