



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

**“OPTIMIZACIÓN DE LA SÍNTESIS DE
NANOPIGMENTOS DE ORIGEN
NATURAL PARA BIOPOLÍMEROS
MEDIANTE EL USO DEL DISEÑO DE
EXPERIMENTOS”**

Bàrbara Micó Vicent
Diciembre 2015

Directores:
Dr. Francisco Miguel Martínez Verdú
Dr. Eduardo José Gilabert Pérez



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



TESIS DOCTORAL

**TESIS
DOCTORAL**

Optimización de la síntesis de nanopigmentos de origen natural para biopolímeros
mediante el uso del diseño de experimentos

Bàrbara Micó Vicent
Diciembre 2015

TESIS DOCTORAL



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

**“OPTIMIZACIÓN DE LA SÍNTESIS DE
NANOPIGMENTOS DE ORIGEN
NATURAL PARA BIOPOLÍMEROS
MEDIANTE EL USO DEL DISEÑO DE
EXPERIMENTOS”**

Bàrbara Micó Vicent
Diciembre 2015

Directores:
Dr. Francisco Miguel Martínez Verdú
Dr. Eduardo José Gilabert Pérez



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



TESIS DOCTORAL

**TESIS
DOCTORAL**

Optimizació de la síntesis de nanopigmentos de origen natural para biopolímeros
mediante el uso del diseño de experimentos

Bàrbara Micó Vicent
Diciembre 2015

TESIS DOCTORAL



TESIS DOCTORAL

TESIS
DOCTORAL

Optimizació de la síntesis de nanopigmentos de origen natural para biopolímeros
mediante el uso del diseño de experimentos

Bàrbara Micó Vicent
Diciembre 2015

TESIS DOCTORAL



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

**“OPTIMIZACIÓN DE LA SÍNTESIS DE
NANOPIGMENTOS DE ORIGEN
NATURAL PARA BIOPOLÍMEROS
MEDIANTE EL USO DEL DISEÑO DE
EXPERIMENTOS”**

**Bàrbara Micó Vicent
Diciembre 2015**

Directores:

Dr. Francisco Miguel Martínez Verdú

Dr. Eduardo José Gilabert Pérez

Optimización de la síntesis de nanopigmentos de origen natural para biopolímeros mediante el uso del diseño de experimentos

Diciembre de 2015

Memoria presentada por BÀRBARA MICÓ VICENT
para optar al Grado de Doctor

Dirigida por:
DR.FRANCISCO MIGUEL MARTÍNEZ VERDÚ
DR.EDUARDO GILABERT PÉREZ

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Dedicatòria:

A José Vicent Blanes, el meu “abuelo Pepe”. Sé que t’haguera agradat estar per compartir açò amb mi, i que m’hagueres obsequiat amb un “*tu vals, jo sé que tu vals*”. Gràcies per no cansar-te de dir-m’ho. Et trobe a faltar, t’estime, i estaràs en mi en tots els moments importants de la meua vida

Agradecimientos:

Esta parte de la memoria ha sido la última en escribirse y una de las complicadas, puesto que no quería dejarme a nadie fuera, y en estos años de investigación hay mucha gente a la que debo estar agradecida. A todos los que voy a nombrar han formado parte de mí y de mi vida durante los años que ha tenido lugar el transcurso de este trabajo, así que una parte de lo que ha acabado siendo se lo debo a todos ellos.

En primer lugar quiero agradecer al Grupo de Visión y Color de la Universidad de Alicante por haberme dejado formar parte de él. En concreto, agradecer a mis directores Eduardo y Verdú, por haber confiado en mí desde el primer momento. Le doy las gracias por creer en mis capacidades, apostar por mi trabajo y empujarme a explorar los límites de mis conocimientos en todo momento. Dar las gracias en este contexto a mis compañeras de grupo Verónica y Elena, que ya no forman parte del mismo, pero me acogieron desde el primer día como una más, me hicieron sentirme en casa, y me enseñaron todo lo que necesitaba para empezar la investigación en el mundo de los nanopigmentos. Por supuesto también agradecer a mis compañeras Esther y Elisabet por estar ahí día a día, haber creído que podría con esto, haberme ayudado en todo lo que habéis podido sin pedir nunca nada a cambio, y haber hecho tanto de compañeras como de consejeras y amigas. También a Valentín y a Omar, gracias por soportar las charlas y discusiones con mis rompecabezas que a veces han sido un poco una tortura, por no hablar de los ruidos y olores en el laboratorio, de los que Omar sobretodo puede dar fe.

Agradecer a mi familia el apoyo durante este periodo de formación tan estresante, en el que no hay una asignatura que aprobar o un plazo claro para las recompensas. Papá y mamá, sé que siempre estáis orgullosos de mí, y me encanta haber podido ir contándoos los avances, atrasos, dolores de cabeza, ideas de pato mareado...todo lo que ha ido conformando el camino que me trae hasta aquí. Gracias por todo, sin vosotros, yo no habría sido yo.

Gracias a mi compañero, amigo, pareja, y pilar durante estos años, Jordi para mí y los alcoyanos, o Jorge para los amigos y familia de Alzira. No tengo palabras para describir el apoyo prestado, ya que hemos pasado por esta etapa de formación de forma casi simultánea (sí, ya se que tú primero) y has entendido mejor que nadie por lo que estaba pasando. Gracias por las horas de dedicación y apoyo incondicional, la comprensión y los ánimos en los momentos de flaqueza en los que no creía estar capacitada, en los que me sentí perdida...gracias por ser mi brújula y por "picarme" a modo de revulsivo.

También quiero dar las gracias a los compañeros del campus de Alcoi que han estado abiertos a prestar ayuda porque sí en cualquier momento. Todos han hecho

que la escuela sea como una segunda casa. En concreto Rafa Balart y su grupo de trabajo me han proporcionado asesoramiento, equipamiento y materiales sin los cuales no habría podido realizar un trabajo con estas características. Paco Cases ha dedicado horas a asesorarme en temas que para mi suponían gran dificultad como el FTIR, y además siempre ha demostrado una preocupación especial por mi trabajo y mi evolución como investigadora. Pau Miró ha sido un compañero de despacho excepcional, que siempre ha estado interesado en darme la visión de la estadística como herramienta fundamental en la investigación. Agradecerle los ánimos, la oportunidad de trabajo y colaboración, y el traernos a Rafael Romero Vilaplana para que nos asesorase en el diseño estadístico de experimentos, una experiencia que cambió el curso de mis investigaciones.

Como no, no me voy a olvidar de las chicas y chicos 55. Porque durante el transcurso de los años de investigación que dura esta etapa, se pasan por momentos buenos, y por momentos duros, y teneros ahí para poder verbalizar la frustración, o celebrar los logros hace que tenga sentido hacer todo esto. Sé que ha habido veces en los que el trabajo y los compromisos han hecho que no pueda corresponderos con el tiempo y la atención merecida, así que es preciso daros las gracias por ser como sois en grupo, en particular, y por ser también mi familia.

Tampoco quiero olvidarme de Alfredo y Mari, que me acogieron como un miembro más de la familia, me han dado cariño y ánimos en todo momento. Las veces que he ido a Alzira cargada de trabajo han estado haciéndome la vida más sencilla y cuidándome, así que muchísimas gracias. Hablando de Alzira, aprovecho para agradecer también a los “xupilreles”, que son un grupo fantástico de amigos que también nos han aguantado a Jorge y a mi los dolores de cabeza y el monotema de la tesis muchas veces. Lo compensaremos cambiando de tema: a partir de ahora serán las publicaciones, no os preocupéis.

Agradecer por último al Ministerio de Economía y Competitividad por la concesión del proyecto “New methods for improving visual and instrumental correlation of special-effect and innovative materials” (DPI2011-30090-C02-02), que ha permitido la financiación necesaria para la realización de este trabajo.

Resumen

En esta sociedad actual de consumo se ha hecho evidente el problema de la gran cantidad de residuos generados, cuyo procesado es en muchos casos caro, y poco respetuoso con el medio ambiente. Surge en contexto la necesidad e interés creciente de sustituir los materiales procedentes de productos sintéticos y derivados del petróleo por materiales biodegradables de origen natural. Los biopolímeros aún no son competitivos en precio y por ello aún no es global su explotación industrial, pero las investigaciones dedicadas a la mejora de sus propiedades están en continuo crecimiento para garantizar su competitividad en un futuro próximo.

Una de las vías en estudio para la mejora de las propiedades de los biopolímeros es la incorporación de cargas inorgánicas de tamaño nanométrico conocidas como nanoarcillas, con las que se han ido viendo mejoras de las propiedades mecánicas y térmicas de los bionanocompuestos obtenidos. En lo que no se han centrado bastante las investigaciones en este área, es en las propiedades ópticas obtenidas que cambian con la incorporación de los nanomateriales.

En paralelo otras líneas de investigación se han centrado en la obtención de pigmentos híbridos nanoestructurados, o nanopigmentos, con el fin de obtener materiales colorantes sostenibles y de altas prestaciones que puedan sustituir algunas de las materias colorantes empleados en la industria altamente contaminantes, y difíciles de procesar en las aguas residuales. Para ello se han aplicado técnicas de refuerzo de las propiedades de gran diversidad de colorantes orgánicos, mediante el intercambio con distintas nanoarcillas. Pero no se ha repuesto al efecto de las condiciones de obtención de los nanopigmentos en su aplicación en diversas clases de materiales, como es el caso de los biopolímeros. Combinando los avances en estas líneas de investigación, se pueden obtener materiales compuestos de origen biodegradable con las mejores prestaciones.

El objetivo de esta tesis ha consistido en encontrar la formulación óptima de nanopigmentos de origen natural para su aplicación en una resina de origen natural y biodegradable, y obtener una mejora considerable de sus propiedades mecánicas, térmicas, y ópticas (color).

Para conseguir el objetivo de este trabajo, se ha empleado el diseño estadístico de experimentos con el fin de obtener la mayor cantidad de información posible a partir del menor número de experimentos, con el consecuente ahorro de tiempo y recursos. Además se ha incorporado una gran variedad de técnicas instrumentales, y se ha buscado la sinergia entre la ciencia del color, la física y la química de los materiales, y la estadística.

Se han seleccionado tres colorantes naturales para todos los experimentos, con el fin de obtener una amplia gama de colores en los bionanocompuestos. Se han empleado clorofila, β -caroteno y extracto de raíz de remolacha (betanina). Para cada uno de ellos se reproducen los experimentos en bloques diferenciados únicamente por el colorante. La caracterización físico-química se realiza con los nanopigmentos generados, y con los materiales compuestos con la bioresina. Para la caracterización colorimétrica se han empleado diversas concentraciones de los nanopigmentos en la misma bioresina (1,2,5 y 10 %).

El trabajo se ha desarrollado en dos fases experimentales. En la primera se ha buscado la clase de compuesto o modificador adecuado, así como las variables de la síntesis de los nanopigmentos que mejoran sus propiedades en la aplicación. En esta fase se han seleccionado como modificadores dos tensoactivos, un agente de acoplamiento tipo silano, y por último el alumbre. Este último se escoge con la idea original de imitar el proceso de mordentado de la tintura textil en el seno de las nanoarcillas. Por otro lado se han realizado pruebas con dos clases de nanoarcilla, diferenciadas por la carga de los iones en el espacio interlaminar, siendo positiva en la montmorillonita y negativa en la hidrotalcita. También se ha incorporado como factor de control el pH. Para esto se ha diseñado un experimental de *Taguchi* L8, en el que se pueden estudiar los cinco factores nombrados a dos niveles, y se dejan libres las interacciones entre tensoactivo y mordiente o silano.

En la segunda fase experimental se han incorporado mejoras en el proceso de síntesis, de forma que no se ha realizado la síntesis en agua o etanol, según sea montmorillonita o hidrotalcita como en la primera fase, sino que en todos los procesos se emplea una disolución 50/50 de agua y etanol. También se mantiene fijo el pH ácido entre 3 y 4. En esta fase se decide responder a la pregunta de en qué momento se deben emplear los modificadores durante la síntesis, si antes o después del colorante natural, y además se añade un cuarto factor que responda a la cuestión de si el calcinado previo de la hidrotalcita favorece la obtención de mejores nanopigmentos. Se plantea un experimental L9 de *Taguchi*, donde se pueden estudiar cuatro factores en tres niveles, en sólo 9 experimentos.

Los análisis físico químicos realizados se han centrado en primer lugar en la caracterización de los nanopigmentos, y en asegurar la interacción entre los colorantes naturales y las nanoarcillas. Una vez descritas las condiciones de síntesis en las que se intercala mayor cantidad de colorantes en el espacio interlaminar de las nanoarcillas, se ha procedido a evaluar el refuerzo de los colorantes frente a la de-

gradación térmica. Independientemente de tipo de interacciones conseguidas entre los tres colorantes y las nanoarcillas, se ha comprobado el refuerzo de los colorantes orgánicos frente al ataque térmico.

Seguidamente se ha procedido con la caracterización térmica, mecánica y colorimétrica de los bionanocompuestos. Todos los resultados se han comparado con los que obtienen las muestras de referencia, tomadas como la bioresina con cada uno de los tres colorantes naturales. Se ha demostrado en todos los resultados la incompatibilidad de los tres colorantes naturales con la bioresina, obteniendo malos resultados de color, y en cuanto a las propiedades mecánicas caracterizadas.

Mediante la incorporación de los colorantes naturales como nanopigmentos, se ha conseguido en la mayoría de los casos la compatibilidad con la bioresina, mejorando consigo las propiedades ensayadas. Se ha llegado a la conclusión de que se mejoran prácticamente todas las características de la bioresina inicial con los nanopigmentos, y que en general los factores seleccionados en los diseños experimentales influyen en el resultado final.

Las condiciones óptimas para obtener los mejores materiales compuestos coloreados con esta bioresina, son con el empleo de hidrotalcita, calcinada o no previamente, pH ácido, y modificación previa de la arcilla con mordiente y con tensoactivo, y después con el silano. Con estas condiciones de síntesis se ha garantizado la mejor combinación de propiedades ópticas, mecánicas y térmicas resultantes en los materiales compuestos por la bioresina y los nanopigmentos naturales. También se ha comprobado la solidez del color a la radiación UV-VIS y a la migración por frote en húmedo, que mejoran notablemente con los nanopigmentos. Se dota así al material resultante de gran interés y aplicabilidad industrial, además del valor añadido de la composición principal por compuestos naturales y biodegradables.

Queda pendiente comprobar el efecto de la coloración con los nanopigmentos de la biodegradación de la bioresina. También queda abierto el aumento de la gama de color con el empleo de otros colorantes naturales, o con la mezcla de los nanopigmentos obtenidos en este trabajo. Por otro lado, las propiedades mecánicas deben seguirse trabajando mediante la mejora del sistema de dispersión de los nanopigmentos en esta clase de materiales, continuar mejorando la compatibilidad de los nanopigmentos con la combinación de otros modificadores estructurales, o la interacción de otros materiales biodegradables. Todo esto para llegar en un futuro cercano del escalado de laboratorio a planta piloto, a un proceso de síntesis optimizado de bionanocompuestos coloreados competitivos a nivel industrial.

Resum

En la societat de consum en que vivim hui en dia, s'ha fet evident el problema de la gran quantitat de residus que es generen, el processat dels quals és car, costós i poc respectuós amb el medi ambient. Sorgeix en context la necessitat i el interès creixent per la substitució dels materials sintètics procedents del petroli i derivats per materials biodegradables d'origen natural. Els biopolímers encara no són competitius en preu i costos, per això encara no s'ha fet global el seu ús a nivell industrial. Tanmateix, les investigacions dedicades a la millora de les propietats d'aquests materials estan en creixement continu per garantir la seua competitivitat en un futur pròxim.

Una de les vies d'estudi per millorar les propietats dels biopolímers és la incorporació de càrregues inorgàniques de proporcions nanomètriques, anomenades nanoargiles, amb les quals han anat descobrint-se millores de les propietats tèrmiques i mecàniques als bionanocompostos obtinguts. Ara bé, aquestes investigacions no han comprovat l'efecte que es produeix en les propietats òptiques obtingudes que canvien amb la incorporació de les nanoargiles.

En paral·lel altres línies d'investigació s'han centrat en l'obtenció de pigments híbrids nanoestructurats, o nanopigments, amb la finalitat d'obtenir matèries colorants sostenibles i amb elevades prestacions que puguen substituir alguns dels materials colorants emprats en la indústria, que són molt contaminants i difícils de processar a les aigües residuals. Per aconseguir-ho, s'han aplicat tècniques de reforç de les propietats d'una gran diversitat de colorants orgànics mitjançant l'intercanvi amb diferents nanoargiles. Amb tot, no s'ha trobat una resposta a l'efecte de les condicions d'obtenció dels nanopigments en la seua aplicació en diferents classes de materials com ara els biopolímers. Combinant els avanços en aquestes línies d'investigació es poden obtindre materials compostos d'origen biodegradable amb les millores prestacions.

L'objectiu principal d'aquesta tesi consisteix en trobar la formulació òptima de nanopigments d'origen natural per la seua aplicació en una resina d'origen biodegradable i obtindre així una millora considerable de les seues propietats mecàniques, tèrmiques i òptiques (color).

Per fer-ho, hem utilitzat un disseny estadístic d'experiments per tal d'obtenir la major quantitat d'informació possible amb el menor nombre d'experiments i el consegüent estalvi de temps i recursos. A més, hem incorporat una gran varietat de tècniques instrumentals i hem buscat la sinèrgia entre les ciències del color, la física i la química dels materials i l'estadística.

Es seleccionen tres colorants naturals per tots els experiments, amb la finalitat d'obtenir una gama de color amplia amb els bioanocompostos. Hem utilitzat clorofil·la, β -carotè, i extracte d'arrel de remolatxa i per cadascun d'aquests elements hem replicat les condicions experimentals plantejades diferenciant els blocs per colorants. La caracterització físico-química es realitza amb els nanopigments generats i amb els materials compostos amb la bioresina. Per a la caracterització colorimètrica vam emprar diverses concentracions dels nanopigments en la mateixa bioresina (1, 2, 5, 10 %).

El treball es realitza en dues fases experimentals. En la primera, es busca la classe de compost o modificador adequat així com les variables del procés de síntesi dels nanopigments que milloren les seues propietats d'aplicació. En aquesta fase, es trien com a modificadors dos tensoactius, un agent d'acoblament tipus silà i, per últim, un mordent (alum). Aquest últim es va escollir per tal d'imitar originalment el procés de mordentat en la tintura tèxtil, en el interior de les nanoargiles. D'altra banda, es fan proves amb dues classes de nanoargiles diferenciades per la càrrega dels ions a l'espai interlaminar, positiva la de la montmorillonita i negativa la de la hidrotalcita. També incorporem el pH com a factor de control. Per açò, hem dissenyat un experimental de Taguchi L8, amb el qual es poden estudiar els efectes dels cinc factors comentats a dos nivells, amb encara llibertat per estudiar dues interaccions, la del tensoactiu amb el mordent o el silà.

En la segona fase experimental s'incorporen millores en el procés de síntesi, de forma que no es realitzen les síntesi en aigua o etanol segons la nanoargila, com en la fase anterior, sinó que es realitzen tots els experiments en una dissolució d'aigua i etanol al 50/50. També es manté fix el pH àcid [3-4]. En aquesta fase cal saber en quin moment és millor incorporar els modificadors triats, abans o després del colorant i, a més, s'afegeix un quart factor relatiu a si és convenient o no el calcinat previ de la hidrotalcita per obtenir aquests nanopigments. Pledegem un disseny experimental L9 de Taguchi, amb el qual es poden estudiar els quatre factors a tres nivells amb només 9 experiments.

Les anàlisis físico-químiques realitzades es centren, en primer lloc, en la caracterització dels nanopigments i en assegurar la interacció entre els colorants naturals i les nanoargiles. Una vegada descrites les condicions de síntesi amb les que s'intercala una major quantitat dels colorants a l'espai interlaminar de les nanoargiles, es continua avaluant el reforç dels mateixos colorants davant la degradació tèrmica. Independentment del tipus d'interaccions aconseguides entre els tres colorants i

les nanoargiles, comprovem en tots els casos el reforç dels colorants davant a la temperatura.

Seguidament, es procedeix a la caracterització tèrmica, mecànica i colorimètrica dels bionanocompostos. Comparem tots els resultats amb els de la bioresina amb els tres colorants naturals originals, agafant-ho com a referència. Es fa evident en tots els resultats la incompatibilitat dels tres colorants amb la bioresina, que es tradueixen en els dolents resultats de color i mecànics.

Mitjançant la incorporació dels colorants naturals en forma de nanopigments, s'aconsegueix en la majoria dels casos millorar la compatibilitat amb la bioresina i millorar així les propietats assajades. La conclusió és que milloren pràcticament totes les propietats de la bioresina original amb els nanopigments i que, en general, els factors seleccionats als dissenys experimentals influeixen en el resultat final obtingut.

Les condicions òptimes per obtenir els millors materials compostos amb aquesta bioresina són amb l'ús de la hidrotalcita, calcinada o no prèviament, pH àcid, modificant avanç l'argila amb el tensoactiu i el mordent i després del colorant amb el silà. Amb aquestes condicions de síntesi està garantit el millor balanç de propietats òptiques, tèrmiques i mecàniques en els materials compostos per la bioresina i els nanopigments amb colorants naturals. També comprovem les solideses de color a la radiació UV-VIS i a la migració pel refregament en humit, que milloren de forma notable amb els nanopigments. Es dota així el material resultant d'un gran interès i aplicabilitat industrial, a més del valor afegit per la composició principalment natural dels compostos seleccionats.

Queda pendent comprovar l'efecte de la coloració amb els nanopigments en la biodegradació de la bioresina. També queda obert l'augment de la gama de color amb l'ús d'altres colorants naturals o amb la barreja dels nanopigments obtinguts amb aquest treball. Per altra banda, les propietats mecàniques han de seguir treballant-se mitjançant la millora del sistema de dispersió dels nanopigments en aquesta classe de materials, continuar millorant la compatibilitat dels nanopigments emprant altres classes de modificadors estructurals o ampliant l'estudi a altres materials biodegradables. Tot açò, per aplegar en un futur pròxim a l'escalat de laboratori a planta pilot d'un procés de síntesi optimitzat de bionanocompostos competitius a nivell industrial.

Abstract

In today's consumer society the large amount of waste generated is an evident problem, often leading to considerable expense and a negative impact on the environment. In this context, there is an increasing need for and interest in replacing synthetic materials obtained from fuel products and derivatives with biodegradable materials obtained from natural sources. Biopolymers do not have competitive prices, which has prevented their industrial exploitation on a global scale so far. However, current advances in research to improve their properties should guarantee their competitiveness in a near future.

In order to improve biopolymer properties, one of the methods of study is the nanosized incorporation of inorganic fillers, known as nanoclays. Using nanoclays, improvements in certain biopolymer properties mainly mechanical and thermal have been achieved, leading to new bionanocomposites. However, research has been much less focused on changing optical properties through the incorporation of nanoclays.

At the same time, current research has focused on obtaining nanostructured hybrid pigments, or nanopigments, in order to achieve sustainable colouring and high performance materials that can replace some of the colouring materials used in the industry that are highly polluting, presenting difficulties for their disposal in wastewater systems. For such purpose, organic dye reinforcement techniques have been applied, involving exchange with different nanoclays. However, the effect of the conditions for obtaining a nanopigment, when applied to different kinds of materials, such as biopolymers, is a question that remains unanswered. By combining advances in these lines of research, biodegradable composites with optimal mechanical and optical properties can be obtained.

The aim of this Doctoral dissertation is to find the optimal formulation of naturally sourced nanopigments, incorporate them into a biological origin epoxy resin, and obtain a significant improvement in their physical, chemical, and optical (colourimetric) properties.

To achieve this aim, a statistical experiment design approach was used in order to obtain as much information as possible using the lowest number of experiments, thereby saving time and material. Moreover, a wide variety of instrumental techniques was incorporated, looking for the synergy among colour science, material physics and chemistry, and statistical science, with the aim of decreasing the original limitations of bioresins.

Three natural dyes were selected for all the experiments in order to obtain a wide range of colour in the bionanocomposite materials. Chlorophyll, β -carotene, and beetroot extract (betanin) were used in three different experimental blocks. A physicochemical characterization was performed, firstly, with the nanopigments, and secondly, with the bionanocomposite materials from these nanopigments. For the colourimetric characterization, bionanocomposites with different nanopigments concentrations were used.

This work was divided in two principal blocks. In the first one, the aim was to look for the suitable modifier or additive for nanoclays, as well as the synthesis factors in nanopigments for the optimal application performance. In this phase two surfactants, a silane coupling agent and a mordant (alum) were selected as modifiers. The latter was selected in order to replicate the mordant textile dyeing with natural dyes, using the three selected dyes and the nanoclays as the “textile dyeing process”. Two kinds of laminar nanoclays, differentiated by the ion exchange charge: montmorillonite with cations (positive), and hydrotalcite with anions (negative charge) were also selected. The pH in the synthesis process was also added as a factor in the experiment. A fractional Taguchi’s design L8 was applied, such that five factors with two levels can be studied, setting free two interactions, the silane-surfactant and mordant-surfactant interactions.

In the second experimental phase, improvements in the synthesis process were incorporated. Instead of selecting water or ethanol as the solvent medium depending on the nanoclays, a 50/50 ethanol/water solution was used. Moreover, the pH was fixed at an acid level. This stage is intended to answer the question about the best moment to add the three selected modifiers after or before the dye exchange. A calcinated hydrotalcite was also incorporated as a third nanoclay. In this case, a Taguchi’s L9 design was used, such that four factors with three levels could be studied.

The physicochemical analysis was focused on the nanopigments produced, and in order to ensure the correct incorporation of natural dyes into the two nanoclays. Following the determination of the best synthesis conditions in which the largest amount of dyes was exchanged in the basal nanoclay space, the natural dyes reinforcement against temperature degradation was evaluated. This reinforcement was achieved regardless of the synthesis conditions, but there were optimal factor levels to achieve the maximum temperature resistance.

After that, the thermal, mechanical and colorimetric characterization of the bionanocomposite materials was carried out. All the results were compared using the bioresin with each natural dye as reference. The incompatibility between the three natural dyes and the bioresin with low intensity and heterogeneous colours was observed, caused by the dye agglomerations, in addition to which poor mechanical responses in these references were obtained.

In numerous experiments involving the natural dye intercalations in the nanoclays, compatibility with the bioresin was achieved, showing the improvement of the tested properties. It may therefore be concluded that bioresin properties have been improved with the addition of nanopigments, and there are significant effects in the studied properties due to the factor levels as well as the additive types, like the incorporation time.

The optimal conditions to obtain the best bionanocomposite materials are using calcined or non-calcined hydrotalcite, acid pH, modifying the nanoclays previously with mordant and surfactant, and subsequently with silane. In these conditions, the best balance of optical, mechanical, and thermal properties of the bionanocomposites with an epoxy bioresin, using nanopigments from natural dyes was obtained. The fastness properties by means of a UV-VIS radiation aging test, and the dyes migration by means of a wet friction test, were also compared, and improved through the incorporation of nanopigments. Based on these results, bionanocomposites were found to more interesting for industrial application, also considering the natural origin of the selected materials.

In future research, a comparative study of nanopigment incorporation in the biodegradation process of the bioresin could be studied. Another aspect open to study is the broadening of the colour gamut through the selection of other natural dyes, or by mixing the nanopigments obtained. Moreover, the mechanical properties could be improved by dispersion of the nanopigments in the bioresin matrix, or by optimising the modifier concentration in the nanopigments, or by searching for other kinds of these surface modifiers with nanoclays. In addition, the way to improve the properties of other biopolymer materials is also open to study. All these future lines of study should be pursued in order to achieve the main aim of this kind of research: the laboratory scaled to a pilot plant with an optimization process of bionanocomposite production leading to the best performance in any industrial application.

Índice general

Resumen	VII
Resum	XI
Abstract	XV
Índice de figuras	XXIII
Índice de tablas	XLVII
1 Justificación	1
2 Introducción	3
3 Estado del Arte	5
3.1 Colorantes y pigmentos	5
3.1.1 Color y constitución química.	5
3.1.2 Clasificación de colorantes y pigmentos	7
3.1.3 Colorantes naturales	7
3.1.4 Solideces de las materias colorantes.	8
3.2 Nanoarcillas.	9
3.2.1 Definición	9
3.2.2 Montmorillonita.	9
3.2.3 Hidrotalcita	28

3.2.4	Materiales compuestos: polímeros y nanoarcillas	31
4	Objetivos	41
4.1	Trabajos previos e hipótesis de partida	41
4.2	Objetivo principal.	43
4.3	Objetivos específicos	43
5	Técnicas y procedimientos	45
5.1	Color	45
5.1.1	Términos físicos.	46
5.1.2	Color Percibido	50
5.1.3	Color psicofísico.	51
5.1.4	Color psicométrico	54
5.1.5	Kubelka-Munk	58
5.1.6	Rendimiento del color	63
5.2	Diseño de experimentos	66
5.2.1	Diseño factorial	67
5.2.2	Diseño fraccionado	69
5.2.3	Diseños Taguchi.	70
5.3	Técnicas de caracterización físico-química	73
5.3.1	Microscopía electrónica de barrido y transmisión	73
5.3.2	Difracción de rayos X	74
5.3.3	Espectroscopía UV-VIS	75
5.3.4	Espectroscopía infrarroja	75
5.4	Caracterización térmica	76
5.4.1	Termogravimetría.	76
5.5	Caracterización mecánica.	76
5.5.1	Resistencia a la flexión	77
5.5.2	Dureza y Charpy	78
5.6	Solidez al frote	79
5.7	Solidez a la radiación UV.	80
6	Materiales y métodos	83
6.1	Proceso de síntesis	83
6.2	Materiales	87

6.3 Diseños Taguchi con colorantes naturales	90
6.3.1 L8	91
6.3.2 L9	93
6.4 Preparación de los bio-nanocompuestos	95
6.4.1 Balance total del conjunto de muestras generadas por ensayos	98
6.4.2 Procedimiento de análisis experimental	99
7 Resultados	101
7.1 Caracterización físico-química.	101
7.1.1 Adsorción de colorante.	101
7.1.2 Microscopías (SEM y TEM)	122
7.1.3 Difracción de Rayos X (DRX)	127
7.1.4 Espectroscopía infrarroja (FTIR)	150
7.2 Temperatura de degradación	178
7.2.1 TG de los nanopigmentos	178
7.2.2 TG de las resinas	194
7.3 Ensayos mecánicos	210
7.3.1 Dureza	210
7.3.2 Charpy	218
7.3.3 Flexión	226
7.4 Caracterización colorimétrica	235
7.4.1 CIELAB	236
7.4.2 Rendimiento de color	257
7.5 Solidez del color	272
7.5.1 Degradación por radiación UV-VIS	272
7.5.2 Solidez al frote en húmedo	285
8 Conclusiones	287
8.1 Conclusiones globales	287
8.2 Conclusiones parciales	288
8.2.1 Balance de propiedades y conclusiones finales.	294
9 Futuras líneas de investigación	297
Bibliografía	301

Índice de figuras

3.1. Estructura básica de la montmorillonita [33].	10
3.2. Distribución de los iones de Al^{+3} en las capas octaédricas con vacantes tipo cis y trans [35].	11
3.3. Separación de las láminas de montmorillonita en dispersión acuosa [39].	12
3.4. Estados de agregación de la montmorillonita Na^{+} , en función de la concentración de $NaCl$ y de arcilla [43].	13
3.5. Diferentes modos de agregación de las partículas coaguladas de arcillas minerales [44].	14
3.6. Valor mínimo de energía potencial para la interacción (F-F, E-F, y E-E) y representación en escala logarítmica de la tensión cortante y la fluidez de la montmorillonita a diferentes condiciones de pH [44].	15
3.7. Dependencia del pH y reacciones de intercambio en los bordes de las arcillas laminares 2:1 [45].	16
3.8. Izquierda: sensibilidad de la montmorillonita al pH en función de la concentración del electrolito. Derecha: representación de la estructura y los bordes de la montmorillonita. Reacciones en los bordes en función del pH [45].	16
3.9. Ejemplo de test uniaxial de una bentonita natural con una densidad con la arcilla saturada de 2100 kg/m^3 [46].	17
3.10. Efecto del pH en la adsorción del leuco derivado de azul de metileno con la montmorillonita tratada con ácido COSPISIL [49].	18

3.11. Espectros de absorción del MB en dispersión acuosa con Na ⁺ -LAP: a) 1 %; b) 10 %; c) 100 % de Na ⁺ -CEC. Tiempo de intercambio un día. Tabla de asignación de bandas del MB en las arcillas [51].	20
3.12. Espectro de Tionina(Th) 1.7x10 ⁻⁵ M en presencia de montmorillonita (0.67g/l, 3.4 %CEC) [52].	20
3.13. Evolución de la longitud de onda máxima de fluorescencia (símbolos llenos) y el rendimiento cuántico (símbolos vacíos, de la Rodamina 6G en diferentes concentraciones (%) con sepiolita agitada durante 10 min (puntos redondos), y durante una semana (triángulos) [53]	21
3.14. Orientación del colorante (Oxacina 4) en el espacio interlamina de la montmorillonita [58].	22
3.15. Izquierda: efecto del tiempo de dispersión en la capacidad de adsorción de la zeolita natural, con los diferentes colorantes reactivos a pH 6.5. Derecha. Efecto del pH en la capacidad de adsorción de la Zeolita modificada, con un colorante reactivo [65].	24
3.16. Ilustración esquemática sobre la interacción de los aniones del colorante con la amina cuaternaria en la zeolita [66].	24
3.17. Ilustración esquemática de la modificación de la Montmorillonita con silano APTES, con diferentes disolventes [72].	26
3.18. Diferentes interacciones posibles, entre el silano γ APS y la Montmorillonita: a) silano adsorbido; b) silano intercalado; c) silano injertado [73].	27
3.19. Esquema del proceso de incorporación del silano APTES en la montmorillonita, y la siguiente incorporación del tensoactivo CPB [75].	28
3.20. Estructura básica de la hidrotalcita [79].	29
3.21. Esquema de la interacción superficial del colorante Naranja de Metilo en la estructura de la hidrotalcita [88].	30
3.22. Evolución de las publicaciones y citas con el tema: “ <i>hydrotalcite and dyes</i> ”.	30
3.23. Patrones de difracción WAXD e imágenes TEM de las tres clases de nanocompuestos posibles [98].	33
3.24. Izquierda: DRX de Na-montmorillonita y la misma arcilla modificada con dodecilamina. Derecha: DRX de los nanocompuestos con el copolímero Nitrilo y el HDPE [99].	34

3.25. Imágenes de TEM: izquierda PS con 5 % de carga de montmorillonita, y derecha con el 3 % [100].	34
3.26. Comparación del incremento módulo de refuerzo (con respecto al módulo de la matriz polimérica) de nylon 6 reforzado con montmorillonita y fibra de vidrio [101].	35
3.27. Patrones de DRX de nanocompuestos de EVA-15/montmorillonita con varias concentraciones (%peso) de PEMA-10: a) 0%, b) 2%, c) 5 %, d) 10 %, e) 20 % [104].	36
3.28. Efecto del tipo de arcilla y la concentración en la matriz polimérica de PLLA en las transiciones térmicas: a) temperatura de cristalización (T_c), b) temperatura de transición vítrea (T_g) y temperatura de fusión (T_m) [105].	36
3.29. Historial de publicaciones y citas con los tópicos: “polymer”, “nanoclay” y “pigments”, indexadas en las bases de datos.	37
3.30. Solubilidad al agua de los films de los biopolímeros con base de alginato y diferentes proporciones de montmorillonita [117].	38
5.1. Funciones de igualación del color adoptadas por la CIE en 1931 y 1964.	54
5.2. Diagrama de cromaticidad CIE-XYZ 1931 y 1964.	55
5.3. Representación del espacio de color CIE $L^*a^*b^*$	56
5.4. Representación del cálculo de T, como la relación entre la diferencia de color sobre fondo negro, en función del espesor del recubrimiento con el material colorante.	64
5.5. Ejemplos de casos posibles en los gráficos de interacciones entre dos factores AB a dos niveles.	70
5.6. Tabla de experimentos e interacciones para un diseño $L8\ 2^{7-4}$	71
5.7. Tabla de experimentos para un diseño $L9\ (3^4)$	73
5.8. Esquema del fenómeno de la difracción de rallo X, cuando la interferencia de las ondas reflejadas es constructiva, y se obtiene la máxima señal.	74
5.9. Fotografía del las mordazas para el ensayo de flexión, en la máquina electromecánica de tracción Elib 50.	77

5.10. Fotografía del durómetro modelo 673-D.	78
5.11. Esquema del funcionamiento del ensayo al impacto Charpy.	79
5.12. AATCC crockmeter-modelo CM y escala de grises para valoración del manchado en testigos.	80
5.13. Cámara climática SOLARBOX 1500e RH de CO.FO.ME.GRA . . .	81
5.14. Espectrofotómetro de Konica Minolta portátil, modelo CM-2600d (geometría d/8).	81
6.1. Esquema general del proceso de síntesis de nanopigmentos incluyendo las variables del proceso.	84
6.2. Fotografía del proceso de preparación de las nanoarcillas.	85
6.3. Fotografía de una muestra en la primera centrifugada, con el sobrenadante coloreado, y después del lavado, con el sobrenadante limpio.	86
6.4. Fotografía pastas de nanopigmento secándose en el liofilizador.	87
6.5. Fotografía de tres ejemplos de nanopigmentos con montmorillonita en polvo secos, en los que se observan los agregados en forma de láminas.	87
6.6. Estructura de la clorofila de cobre (NG).	88
6.7. Estructura de la molécula del β -caroteno (NO).	88
6.8. Estructura de la molécula de la betanina (NR).	89
6.9. Estructura del bromuro de cetilpiridinio (CPB).	89
6.10. Estructura del dodecil sulfato sódico (SDS).	90
6.11. Estructura del 3-aminopropiltriétoxosilano.	90
6.12. Estructura del alumbre de potasio (mordiente).	90
6.13. Fotografía del resultado en pasta de nanopigmentos de montmorillonita con las pruebas de concentración de los tres colorantes naturales.	93
6.14. Esquema de la estructura de la resina Green-Poxy 55 (GP55) de <i>SICOMIN Composites</i>	96
6.15. Fotografía durante la mezcla de la resina GP55 con un nanopigmento.	96

6.16. Fotografía del molde de silicona rígido, con muestras de resina GP55 con diferentes materias incorporadas.	97
6.17. Fotografía del molde de silicona blando, con muestras de resina GP55 con diferentes materias incorporadas.	97
6.18. Esquema del método experimental y de obtención de resultados. . .	100
7.1. Gráfico de Pareto del diseño experimental L8 para el colorante verde (NG) en respuesta a la adsorción de colorante (ADD).	104
7.2. Gráfico de Pareto del diseño experimental L8, excluyendo la interacción AB, para el colorante verde (NG) en respuesta a la adsorción de colorante (ADD).	104
7.3. Gráfico de Pareto del diseño experimental L8, excluyendo la interacción AB y el factor pH para el colorante verde (NG) en respuesta a la adsorción de colorante (ADD).	105
7.4. Gráficos LSD para los factores tensoactivo (TENS), ARCILLA, mordiente (MORD) y silano (SIL) del diseño L8 con el colorante natural verde (NG) en respuesta a la adsorción de colorante (ADD).	105
7.5. Gráfico de interacciones entre los factores AE del diseño L8, para el colorante verde (NG), con la respuesta de adsorción.	106
7.6. Gráfico de Pareto del diseño experimental L8, excluyendo la interacción AB y el factor arcilla, para el colorante naranja (NO) en respuesta a la adsorción de colorante (ADD).	107
7.7. Gráfico de interacciones entre los factores AE del diseño L8, para el colorante naranja (NO), con la respuesta de adsorción.	108
7.8. Gráficos LSD para los factores tensoactivo (TENS), ARCILLA, mordiente (MORD) y silano (SIL), del diseño L8, con el colorante natural naranja (NO), en respuesta a la adsorción de colorante (ADD).	109
7.9. Gráfico de interacciones entre los factores AE del diseño L8, para el colorante rojo (NR), con la respuesta de adsorción.	110
7.10. Gráfico de Pareto del diseño experimental L8, excluyendo la interacción AB y el factor arcilla, para el colorante rojo (NR) en respuesta a la adsorción de colorante (ADD).	110

7.11. Gráficos LSD para los factores tensoactivo (TENS), arcilla, mordiente (MORD) y silano (SIL), del diseño L8, con el colorante natural rojo (NR), en respuesta a la adsorción de colorante (ADD).	111
7.12. Gráfico de Pareto del diseño experimental L8 para los tres colorantes NG, NR y NO, en respuesta a la adsorción de colorante (ADD).	112
7.13. Gráfico de Pareto del diseño experimental L8 para los tres colorantes NG, NR y NO, en respuesta a la adsorción de colorante (ADD), teniendo en cuenta sólo los factores AE (tensoactivo y silano), y su interacción.	113
7.14. Gráfico de de medias LSD, del efecto del silano en la respuesta de la adsorción de colorante, con los tres bloques de colorantes naturales incluidos.	113
7.15. Gráfico de interacciones entre los factores AE y AB del diseño L8, incluyendo los tres colorantes NG, NO, y NR, con la respuesta de adsorción.	114
7.16. Gráfico de la superficie de respuesta del porcentaje de adsorción de los tres colorantes naturales en conjunto NG, NO y NR, incluyendo los factores significativos, el tensoactivo (TENS) y el silano (SIL).	115
7.17. Gráfico de Pareto del diseño experimental L9 para el colorante verde (NG), en respuesta a la adsorción de colorante (ADD).	117
7.18. Gráfico de Pareto del diseño experimental L9 para el colorante naranja (NO), en respuesta a la adsorción de colorante (ADD).	118
7.19. Gráfico de efectos principales del diseño experimental L9 para el colorante naranja (NO), en respuesta a la adsorción de colorante media.	118
7.20. Gráfico de Pareto del diseño experimental L9 para el colorante rojo (NR), en respuesta a la adsorción de colorante (ADD).	119
7.21. Gráfico de efectos principales del diseño experimental L9 para el colorante rojo (NR), en respuesta a la adsorción de colorante media.	119
7.22. Tabla ANOVA resumen para el diseño de experimentos L9, incluyendo los tres bloques, uno por colorante empleado (NG, NO y NR) en respuesta al porcentaje de colorante adsorbido (ADD).	120
7.23. Gráfico de Fisher LSD (95%), para el diseño de experimentos L9, incluyendo los tres bloques, uno por colorante empleado (NG, NO y NR) en respuesta al porcentaje medio de colorante adsorbido (ADD).	121

7.24. Gráfico de Fisher LSD (95 %), para el diseño de experimentos L9 con los tres colorantes incluidos (NG, NO y NR), analizando el efecto de la arcilla en la respuesta del porcentaje medio de colorante adsorbido (ADD).	121
7.25. Imagen de SEM de la montmorillonita sin modificar.	123
7.26. Imagen de TEM de la montmorillonita sin modificar.	123
7.27. Imagen de SEM de la montmorillonita modificada con el colorante Natural Green (NG).	124
7.28. Imagen de TEM de la montmorillonita modificada con el colorante Natural Green (NG).	124
7.29. Imagen de SEM de la hidrotalcita sin modificar.	124
7.30. Imagen de TEM de la hidrotalcita sin modificar.	124
7.31. Imagen de SEM de la hidrotalcita modificada con el colorante Natural Orange (NO).	125
7.32. Imagen de TEM de la hidrotalcita modificada con el colorante Natural Orange (NO).	125
7.33. Imagen de SEM de la hidrotalcita calcinada a 600°C durante 3h, sin modificar.	126
7.34. Imagen de TEM de la hidrotalcita calcinada a 600°C durante 3h, sin modificar.	126
7.35. Imagen de SEM de la hidrotalcita calcinada a 600°C durante 3h, modificada con el colorante Natural Red (NR).	126
7.36. Imagen de TEM de la hidrotalcita calcinada a 600°C durante 3h, modificada con el colorante Natural Red (NR).	126
7.37. Patrones de difracción de la montmorillonita (M) y las muestras de nanopigmentos sintetizados con el colorante verde en los experimentos con esta nanoarcilla (G1, G3, G6 y G7).	128
7.38. Patrones de difracción de la hidrotalcita (H) y las muestras de nanopigmentos sintetizados con el colorante verde en los experimentos con esta nanoarcilla (G2, G4, G5 y G8).	129

7.39. Patrón de difracción del nanopigmento de las condiciones experimentales G8, con el que se ha calculado la integral del área encerrada bajo las curvas de los picos de difracción correspondientes a la distancia interlamina $d(001)$	129
7.40. Patrones de difracción de la montmorillonita (M) y las muestras de nanopigmentos sintetizados con el colorante naranja en los experimentos con esta nanoarcilla (O1, O3, O6 y O7).	131
7.41. Patrones de difracción de la hidrotalcita (H) y las muestras de nanopigmentos sintetizados con el colorante naranja en los experimentos con esta nanoarcilla (O2, O4, O5 y O8).	132
7.42. Patrón de difracción del nanopigmento de las condiciones experimentales O8, con el que se ha calculado la integral del área encerrada bajo las curvas de los picos de difracción correspondientes a la distancia interlamina $d(001)$	132
7.43. Patrones de difracción de la montmorillonita (M) y las muestras de nanopigmentos sintetizados con el colorante rojo en los experimentos con esta nanoarcilla (R1, R3, R6 y R7).	134
7.44. Patrones de difracción de la hidrotalcita (H) y las muestras de nanopigmentos sintetizados con el colorante rojo en los experimentos con esta nanoarcilla (R2, R4, R5 y R8).	135
7.45. Gráfico de Pareto para la respuesta de la distancia interlamina $d(001)$ y (003) de los nanopigmentos sintetizados con las condiciones experimentales del diseño L8, incluyendo los tres colorantes naturales.	136
7.46. Gráficos de la respuesta media de la distancia interlamina en nanómetros, obtenida con cada uno de los factores del diseño L8, incluyendo los tres bloques por cada colorante natural 1-verde, 2-naranja y 3-rojo.	137
7.47. Gráfico de las interacciones entre el tensoactivo con el silano o el mordiente (AE/AB), para la respuesta de la distancia interlamina en nanómetros de los nanopigmentos sintetizados con las condiciones experimentales del diseño L8, incluyendo los tres colorantes naturales.	138
7.48. Patrones de difracción de la montmorillonita (M) y las muestras de nanopigmentos sintetizados con el colorante verde en los experimentos L9G1, L9G2 y L9G3.	139

7.49. Patrones de difracción de la Hidrotalcita (H) y las muestras de nanopigmentos sintetizados con el colorante verde en los experimentos L9G4, L9G5 y L9G6.	139
7.50. Patrones de difracción de la hidrotalcita sin calcinar (H), la hidrotalcita después de calcinar a 600°C (HC), y la hidrotalcita calcinada y dispersada con agua y el tensactivo SDS (HC-SDS).	140
7.51. Patrones de difracción de la hidrotalcita calcinada (HC) y las muestras de nanopigmentos sintetizados con el colorante verde en los experimentos L9G7, L9G8 y L9G9.	141
7.52. Patrones de difracción de la montmorillonita (M) y las muestras de nanopigmentos sintetizados con el colorante naranja en los experimentos L9O1, L9O2 y L9O3.	143
7.53. Patrones de difracción de la hidrotalcita (H) y las muestras de nanopigmentos sintetizados con el colorante naranja en los experimentos L9O4, L9O5 y L9O6.	143
7.54. Patrones de difracción de la hidrotalcita calcinada (HC) y las muestras de nanopigmentos sintetizados con el colorante naranja en los experimentos L9O7, L9O8 y L9O9.	144
7.55. Patrones de difracción de la montmorillonita (M) y las muestras de nanopigmentos sintetizados con el colorante rojo en los experimentos L9R1, L9R2 y L9R3.	145
7.56. Patrones de difracción de la hidrotalcita (H) y las muestras de nanopigmentos sintetizados con el colorante rojo en los experimentos L9R4, L9R5 y L9R6.	146
7.57. Patrones de difracción de la hidrotalcita original (H), la hidrotalcita calcinada (HC) y las muestras de nanopigmentos sintetizados con el colorante rojo en los experimentos L9R6, L9R7 y L9R8.	147
7.58. Tabla resumen ANOVA del diseño de experimentos para comprobar el efecto de los factores del experimento L9 en los tres colorantes (BLOQUES), para la respuesta de la diferencia en el espacio interlaminar d(00l) en nm. calculada para cada nanopigmento, con respecto a las nanoarcillas de partida (M y H).	149
7.59. Espectro FTIR de las muestras de montmorillonita original (M), y modificada con el tensoactivo (MS) albergando la región del agua enlazada y estructural.	150

7.60. Espectro FTIR para las muestras de montmorillonita original (M), y modificada con el tensoactivo (MS) en la región entre 1400-1600cm ⁻¹ .	151
7.61. Espectro FTIR para las muestras de hidrotalcita original (H), hidrotalcita calcinada a 600°C (HC), el tensoactivo original (SDS), la hidrotalcita intercambiada con el tensoactivo (HS), y la hidrotalcita calcinada intercambiada con el tensoactivo HCS, en un rango comprendido entre 3800-2200cm ⁻¹ .	152
7.62. Espectro FTIR para las muestras de hidrotalcita original (H), hidrotalcita calcinada a 600°C (HC), el tensoactivo original (SDS), la hidrotalcita intercambiada con el tensoactivo (HS), y la hidrotalcita calcinada intercambiada con el tensoactivo HCS, en un rango comprendido entre 1800-400 cm ⁻¹ .	153
7.63. Espectro FTIR en la región de la vibración de expansión de los enlaces O-H, para las muestras de montmorillonita original (M), y los nanopigmentos sintetizados con esta arcilla según el experimental L8 (G1, G3, G6 y G7).	154
7.64. Espectro FTIR de las muestras de montmorillonita original (M), los tres modificadores empleados (CPB, SIL y MORD), el colorante natural verde (NG), y los nanopigmentos sintetizados con esta arcilla según el experimental L8 (G1, G3, G6 y G7).	156
7.65. Espectro FTIR de las muestras de hidrotalcita original (H), los tres modificadores empleados (CPB, SIL y MORD), el colorante natural verde (NG), y los nanopigmentos sintetizados con esta arcilla según el experimental L8 (G2, G4, G5 y G8).	158
7.66. Espectro FTIR de las muestras de montmorillonita original (M), el colorante verde (NG) y los nanopigmentos sintetizados con esta arcilla según el experimental L9 (G1, G2 y G3).	159
7.67. Espectro FTIR de las muestras de hidrotalcita original (H), la hidrotalcita calcinada (HC), el colorante verde (NG) y los nanopigmentos sintetizados con estas arcillas según el experimental L9 (G4-G9).	161
7.68. Espectro FTIR de las muestras de montmorillonita (M), el β-caroteno (NO) y los nanopigmentos sintetizados según el experimental L8 O1, O3, O6 y O7.	162
7.69. Espectro FTIR de las muestras de hidrotalcita (H), el β-caroteno (NO) y los nanopigmentos sintetizados según el experimental L8 O2, O4, O5 y O8.	163

7.70. Espectro FTIR de las muestras de montmorillonita(M), el β -caroteno (NO) y los nanopigmentos sintetizados según el experimental L9O1-O3.	164
7.71. Espectro FTIR de las muestras de hidrotalcita(H), el β -caroteno (NO) y los nanopigmentos sintetizados según el experimental L9O4-O9.	166
7.72. Espectro FTIR de las muestras de montmorillonita(M), el colorante natural rojo (NR) y los nanopigmentos sintetizados según el experimental L8 R1, R3, R6 y R7.	168
7.73. Espectro FTIR de las muestras de hidrotalcita(H), el colorante natural rojo (NR) y los nanopigmentos sintetizados según el experimental L8 R2, R4, R5 y R8.	169
7.74. Espectro FTIR de las muestras de montmorillonita(M), el colorante natural rojo (NR) y los nanopigmentos sintetizados según el experimental L9 R1-R3.	170
7.75. Espectro FTIR de las muestras de hidrotalcita (H), el colorante natural rojo (NR) y los nanopigmentos sintetizados según el experimental L9 R4-R9.	171
7.76. Curvas de termogravimetría de las nanoarcillas empleadas en la síntesis; montmorillonita (M), hidrotalcita (H), y la hidrotalcita calcinada (HC).	179
7.77. Curvas de termogravimetría de los colorantes empleados en la síntesis; clorofila (NG), β -caroteno (NO) y betanina (NR).	180
7.78. Curvas de termogravimetría de los modificadores empleados en la síntesis; tensoactivos (CPB y SDS), silano (SIL) y mordiente (MOR).	180
7.79. Curvas de termogravimetría de los nanopigmentos sintetizados a partir de montmorillonita con el colorante natural verde (NG), según las condiciones experimentales el L8(G1, G3, G6, G7).	181
7.80. Primera derivada de las curvas de termogravimetría d(m), de los nanopigmentos sintetizados a partir de hidrotalcita (H) con el colorante natural verde (NG), según las condiciones experimentales el L8(G2, G4, G5, G8).	182
7.81. Curvas de termogravimetría, y derivadas de las mismas d(m), de los nanopigmentos sintetizados a partir de montmorillonita (M) con el colorante natural verde (NG), según las condiciones experimentales el L9(G1-G3).	183

7.82. Primera derivada de las curvas de termogravimetría d(m), de los nanopigmentos sintetizados a partir de hidrotalcita (H) con el colorante natural verde (NG), según las condiciones experimentales el L9(G4-G9).	183
7.83. Curvas de termogravimetría de los nanopigmentos sintetizados a partir de montmorillonita con el colorante natural naranja (NO) según las condiciones experimentales el L8(O1, O3, O6, O7). . . .	185
7.84. Primera derivada de las curvas de termogravimetría d(m) de los nanopigmentos sintetizados a partir de hidrotalcita (H) con el colorante natural naranja (NO) según las condiciones experimentales el L8(O2, O4, O5, O8).	186
7.85. Primera derivada de las curvas de termogravimetría d(m) de los nanopigmentos sintetizados a partir de montmorillonita (M) con el colorante natural naranja (NO) según las condiciones experimentales el L9(O1-O3).	187
7.86. Primera derivada de las curvas de termogravimetría d(m) de los nanopigmentos sintetizados a partir de hidrotalcita (H), e hidrotalcita calcinada (HC) con el colorante natural naranja (NO), según las condiciones experimentales el L9(O4-O9).	187
7.87. Primera derivada de las curvas de termogravimetría d(m) de los nanopigmentos sintetizados a partir de montmorillonita (M) con el colorante natural rojo (NR), según las condiciones experimentales el L8(R1 ,R3, R6 y R7).	188
7.88. Primera derivada de las curvas de termogravimetría d(m) de los nanopigmentos sintetizados a partir de hidrotalcita (H) con el colorante natural rojo (NR), según las condiciones experimentales el L8(O2, O4, O5, O8).	189
7.89. Primera derivada de las curvas de termogravimetría d(m) de los nanopigmentos sintetizados a partir de montmorillonita (M) con el colorante natural rojo (NR), según las condiciones experimentales el L9(R1-R3).	190
7.90. Primera derivada de las curvas de termogravimetría d(m) de los nanopigmentos sintetizados a partir de hidrotalcita (H) e hidrotalcita calcinada (HC), con el colorante natural rojo (NR), según las condiciones experimentales el L9(R4-R9).	190

7.91. Representación del incremento de la temperatura de degradación Td de los tres colorantes naturales NG, NO y NR, en las condiciones experimentales del L8.	191
7.92. Representación del incremento de la temperatura de degradación Td de los tres colorantes naturales NG, NO y NR, en las condiciones experimentales del L9.	192
7.93. Gráfico de pareto para el DoE del L8 con los tres bloques de colorantes para maximizar el incremento de la temperatura de degradación de los colorantes (ΔTd).	192
7.94. Gráfico del incremento medio de la temperatura de degradación de los tres colorantes (ΔTd) en función del bloque (tipo de colorante natural), y la presencia o ausencia de los tres modificadores.	194
7.95. Gráfico del incremento medio de la temperatura de degradación de los tres colorantes (ΔTd), en función de la nanoarcilla según el experimental L9.	194
7.96. Temperatura de degradación de la bio-resina original (RES), y los materiales compuestos por esta resina y un 5 % de montmorillonita (RES-M), o hidrotalcita (RES-H).	195
7.97. Temperatura de degradación de la bio-resina original (RES), y los materiales compuestos por esta resina y un 5 % de los nanopigmentos sintetizados con montmorillonita, según las condiciones experimentales L8-G1, G3, G6 y G7.	196
7.98. Temperatura de degradación de la bio-resina original (RES), y los materiales compuestos por esta resina y un 5 % de los nanopigmentos sintetizados con hidrotalcita, según las condiciones experimentales L8-G2, G4, G5 y G8.	196
7.99. Temperatura de degradación de la bio-resina original (RES), y los materiales compuestos por esta resina y un 5 % de los nanopigmentos sintetizados con montmorillonita, según las condiciones experimentales L9G1-G3.	197
7.100. Temperatura de degradación de la bio-resina original (RES), y los materiales compuestos por esta resina y un 5 % de los nanopigmentos sintetizados con hidrotalcita original o calcinada, según las condiciones experimentales L9G4-G9.	198

7.101	Temperatura de degradación de la bio-resina original (RES), y los materiales compuestos por esta resina y un 5 % de los nanopigmentos sintetizados con montmorillonita, según las condiciones experimentales L8-O1, O3, O6 y O7.	199
7.102	Temperatura de degradación de la bio-resina original (RES), y los materiales compuestos por esta resina y un 5 % de los nanopigmentos sintetizados con hidrotalcita, según las condiciones experimentales L8-O2, O4, O5 y O8.	199
7.103	Temperatura de degradación de la bio-resina original (RES), y los materiales compuestos por esta resina y un 5 % de los nanopigmentos sintetizados con montmorillonita, según las condiciones experimentales L9O1-O3.	200
7.104	Temperatura de degradación de la bio-resina original (RES), y los materiales compuestos por esta resina y un 5 % de los nanopigmentos sintetizados con hidrotalcita, según las condiciones experimentales L9RO-RO.	200
7.105	Temperatura de degradación de la bio-resina original (RES), y los materiales compuestos por esta resina y un 5 % de los nanopigmentos sintetizados con montmorillonita, según las condiciones experimentales L8-R1, R3, R6 y R7.	201
7.106	Temperatura de degradación de la bio-resina original (RES), y los materiales compuestos por esta resina y un 5 % de los nanopigmentos sintetizados con hidrotalcita, según las condiciones experimentales L8-R2, R4, R5 y R8.	202
7.107	Temperatura de degradación de la bio-resina original (RES), y los materiales compuestos por esta resina y un 5 % de los nanopigmentos sintetizados con montmorillonita, según las condiciones experimentales L9R1-R3.	202
7.108	Temperatura de degradación de la bio-resina original (RES), y los materiales compuestos por esta resina y un 5 % de los nanopigmentos sintetizados con hidrotalcita, según las condiciones experimentales L9R4-R9.	203
7.109	Representación del incremento de la temperatura de degradación Td, de la bioresina con los tres colorantes naturales NG, NO y NR, y los nanopigmentos sintetizados con éstos en las condiciones experimentales del L8.	204

7.110	Representación del incremento de la temperatura de degradación Td, de la bioresina con los tres colorantes naturales NG, NO y NR, y los nanopigmentos sintetizados con éstos en las condiciones experimentales del L9.	205
7.111	Gráfico de medias para determinar el efecto del colorante natural, en la temperatura de degradación de la bioresina, al ser modificada con los nanopigmentos del experimental L8. Los bloques 1, 2 y 3 corresponden a los colorantes naturales verde, naranja y rojo, respectivamente.	205
7.112	Gráfico para ver el efecto de las interacciones entre el tensioactivo y el mordiente (AB) o el sinalo (AE), independientemente del colorante empleado, para la temperatura de degradación de la resina modificada.	206
7.113	Gráfico de pareto para maximizar la temperatura de degradación de la resina en función de los factores experimentales del L8, con los tres bloques de los colorantes naturales.	207
7.114	Gráfico de medias para determinar el efecto del colorante natural, en la temperatura de degradación de la bio-resina, al modificarla con los nanopigmentos del experimental L9. Los bloques 1, 2 y 3 corresponden a los colorantes naturales verde, naranja y rojo, respectivamente.	208
7.115	Representación de los valores promedio de la dureza <i>Shore-d</i> de la bio-resina (RES), y los materiales generados con el 5% de montmorillonita (RES-M), los nanopigmentos del experimental L8[G1,G3,G6 y G7], los del experimental L9[G1-G3], y el colorante original verde (NG).	211
7.116	Representación de los valores promedio de la dureza <i>Shore-d</i> de la bio-resina (RES), y los materiales generados con el 5% de hidrotalcita (RES-H), los nanopigmentos del experimental L8[G2,G4,G5 y G8], los del experimental L9[G4-G9], y el colorante original verde (NG).	212
7.117	Representación de los valores promedio de la dureza <i>Shore-d</i> de la bio-resina (RES), y los materiales generados con el 5% de montmorillonita (RES-M), los nanopigmentos del experimental L8[O1,O3,O6 y O7], los del experimental L9[O1-O3], y el colorante original naranja (NO).	213

7.118	Representación de los valores promedio de la dureza <i>Shore-d</i> de la bio-resina (RES), y los materiales generados con el 5 % de hidrotalcita (RES-H), los nanopigmentos del experimental L8[O2,O4,O5 y O8], los del experimental L9[O4-O9], y el colorante original naranja (NO).	213
7.119	Representación de los valores promedio de la dureza <i>Shore-d</i> de la bio-resina (RES), y los materiales generados con el 5 % de montmorillonita (RES-M), los nanopigmentos del experimental L8[R1,R3,R6 y R7], los del experimental L9[R1-R3], y el colorante original naranja (NO).	214
7.120	Representación de los valores promedio de la dureza <i>Shore-d</i> de la bio-resina (RES), y los materiales generados con el 5 % de hidrotalcita (RES-H), los nanopigmentos del experimental L8[R2,R4,R5 y R8], los del experimental L9[R4-R9], y el colorante original naranja (NO).	214
7.121	Gráfico de medias LSD para la respuesta de la dureza de los materiales compuestos, en tres bloques según el colorante empleado en la síntesis de los nanopigmentos; 1-NG, 2-NO y 3-NR.	215
7.122	Gráfico de interacciones entre el tensoactivo y el mordiente (AB) o el silano (AE), para la respuesta de la dureza de los materiales compuestos, incluyendo los resultados con los tres colorantes naturales.	216
7.123	Gráfico de Pareto para la respuesta de la dureza de los materiales compuestos, incluyendo los resultados con los tres colorantes naturales.	216
7.124	Gráfico de interacciones entre el tensoactivo y el mordiente (AB) o el silano (AE), para la respuesta de la dureza de los materiales compuestos, incluyendo los resultados con los tres colorantes naturales.	217
7.125	Representación de los valores promedio de la tenacidad (Jcm^{-2}) de la bioresina (RES), y los materiales generados con el 5 % de montmorillonita (RES-M), los nanopigmentos del experimental L8[G1,G3,G6 y G7], los del experimental L9[G1-G3], y el colorante (NG).	219
7.126	Representación de los valores promedio de la tenacidad (Jcm^{-2}) de la bioresina (RES), y los materiales generados con el 5 % de hidrotalcita (RES-H), los nanopigmentos del experimental L8[G2,G4,G5 y G8], los del experimental L9[G4-G9], y el colorante (NG).	220

7.127	Representación de los valores promedio de la tenacidad ($J_{cm^{-2}}$) de la bioresina (RES), y los materiales generados con el 5% de montmorillonita (RES-M), los nanopigmentos del experimental L8[O1,O3,O6 y O7], los del experimental L9[O1-O3], y el colorante (NO).	221
7.128	Representación de los valores promedio de la tenacidad ($J_{cm^{-2}}$) de la bioresina (RES), y los materiales generados con el 5% de hidrotalcita (RES-H), los nanopigmentos del experimental L8[O2,O4,O5 y O8], los del experimental L9[O4-O9], y el colorante (NO).	221
7.129	Representación de los valores promedio de la tenacidad ($J_{cm^{-2}}$) de la bioresina (RES), y los materiales generados con el 5% de montmorillonita (RES-M), los nanopigmentos del experimental L8[R1,R3,R6 y R7], los del experimental L9[R1-R3], y el colorante (NR).	222
7.130	Representación de los valores promedio de la tenacidad ($J_{cm^{-2}}$) de la bioresina (RES), y los materiales generados con el 5% de hidrotalcita (RES-H), los nanopigmentos del experimental L8[R2,R4,R5 y R8], los del experimental L9[R4-R9], y el colorante (NR).	222
7.131	Gráfico de medias LSD para la respuesta de la tenacidad ($J_{cm^{-2}}$) de los materiales compuestos, en tres bloques según el colorante empleado en la síntesis de los nanopigmentos; 1-NG, 2-NO y 3-NR.	223
7.132	Gráfico de Pareto para la respuesta de la tenacidad ($J_{cm^{-2}}$) de los materiales compuestos, incluyendo los resultados con los tres colorantes naturales.	224
7.133	Gráficos de medias LSD para la respuesta de la tenacidad ($J_{cm^{-2}}$) de los materiales compuestos, incluyendo los resultados con los tres colorantes naturales, comparando los efectos del tipo de colorante (bloque) y la Arcilla empleados en los tres niveles establecidos.	225
7.134	Representación de los valores promedio de la resistencia máxima a la flexión (MPa) de la bioresina (RES), y los materiales generados con el 5% de montmorillonita (RES-M), los nanopigmentos del experimental L8[G1,G3,G6 y G7], los del experimental L9[G1-G3].	230
7.135	Representación de los valores promedio de la resistencia máxima a la flexión (MPa) de la bioresina (RES), y los materiales generados con el 5% de hidrotalcita (RES-H), los nanopigmentos del experimental L8[G2,G4,G5 y G8], los del experimental L9[G4-G9].	230

7.136	Representación de los valores promedio de la resistencia máxima a la flexión (MPa) de la bioresina (RES), y los materiales generados con el 5 % de montmorillonita (RES-M), los nanopigmentos del experimental L8[O1,O3,O6 y O7], los del experimental L9[O1-O3].	231
7.137	Representación de los valores promedio de la resistencia máxima a la flexión (MPa) de la bioresina (RES), y los materiales generados con el 5 % de hidrotalcita (RES-H), los nanopigmentos del experimental L8[O2,O4,O5 y O8], los del experimental L9[O4-O9].	231
7.138	Representación de los valores promedio de la resistencia máxima a la flexión (MPa) de la bioresina (RES), y los materiales generados con el 5 % de montmorillonita (RES-M), los nanopigmentos del experimental L8[R1,R3,R6 y R7], los del experimental L9[R1-R3].	232
7.139	Representación de los valores promedio de la resistencia máxima a la flexión (MPa) de la bioresina (RES), y los materiales generados con el 5 % de hidrotalcita (RES-H), los nanopigmentos del experimental L8[R2,R4,R5 y R8], los del experimental L9[R4-R9].	232
7.140	Gráfico de medias LSD para la respuesta de la resistencia máxima a la flexión (MPa) de los materiales compuestos, en tres bloques según el colorante empleado en la síntesis de los nanopigmentos; 1-NG, 2-NO y 3-NR.	233
7.141	Gráfico de Pareto para la respuesta de la resistencia máxima a la flexión (MPa) de los materiales compuestos, incluyendo los resultados con los tres colorantes naturales.	233
7.142	Tabla ANOVA para la respuesta de la resistencia máxima a la flexión (MPa) de los materiales compuestos, incluyendo los resultados con los tres colorantes naturales, en el experimental L9.	234
7.143	Espectros de reflectancia $\rho(\lambda)$, de las muestras de bionanocompuestos al 5 % de carga del colorante natural NG, y los nanopigmentos preparados con éste según las condiciones experimentales L8 (G1-G8).	236
7.144	Fotografía de las resinas curadas con el 5 % del colorante natural NG, y los materiales compuestos generados a partir de los experimentales L8 y L9.	237
7.145	Representación gráfica CIELAB de los materiales compuestos generados a partir del colorante verde (NG) y de los nanopigmentos del experimental L8, iluminante patrón CIE D65 y observador patrón CIE-1964 XYZ. Izquierda: diagrama de croma CIE-a*b*; derecha: diagrama CIE-C _{ab} *L*.	237

- 7.146 Representación gráfica CIELAB de las diferencias parciales de color de los materiales compuestos por los nanopigmentos del L8 con respecto a la muestra de resina con el colorante solo NG, bajo iluminante CIE D65 y observador patrón CIE-1964 XYZ. Izquierda: diagrama $\Delta a^*-\Delta b^*$; derecha: diagrama $\Delta C_{ab}^*-\Delta L^*$ 238
- 7.147 Espectros de reflectancia $\rho(\lambda)$, de los bionanocompuestos al 5% de carga del colorante natural NG, y los nanopigmentos según las condiciones experimentales L9 (G1-G9). 239
- 7.148 Representación gráfica CIELAB de los materiales compuestos generados a partir del colorante verde (NG) y de los nanopigmentos del experimental L8, iluminante patrón CIE D65 y observador patrón CIE-1964 XYZ. Izquierda: diagrama de croma CIE- a^*b^* ; derecha: diagrama CIE- $C_{ab}^*L^*$ 240
- 7.149 Representación gráfica de las diferencias parciales de color de los materiales compuestos por los nanopigmentos del L9 con respecto a la muestra de resina con el colorante sólo NG, en el espacio CIELAB bajo iluminante D65 y observador patrón CIE-1964 XYZ. Izquierda: diagrama $\Delta a^*-\Delta b^*$; derecha: diagrama $\Delta C_{ab}^*-\Delta L^*$ 241
- 7.150 Espectros de reflectancia $\rho(\lambda)$, de las muestras de bionanocompuestos al 10% de carga del colorante natural NO, y los nanopigmentos preparados con éste según las condiciones experimentales L8 (O1-O8). 243
- 7.151 Fotografía de las resinas curadas con el 10% arriba (L8) y 5% bajo (L9) del colorante natural NO, y los materiales compuestos generados a partir de los experimentales L8 y L9, respectivamente. 243
- 7.152 Representación gráfica CIELAB de los materiales compuestos generados a partir del colorante NO y de los nanopigmentos del experimental L8, iluminante patrón CIE D65 y observador patrón CIE-1964 XYZ. Izquierda: diagrama de croma CIE- a^*b^* ; derecha: diagrama CIE- $C_{ab}^*L^*$ 244
- 7.153 Representación gráfica de las diferencias parciales de color de los materiales compuestos por los nanopigmentos del L8 con respecto a la muestra de resina con el colorante original NO, en el espacio CIELAB bajo iluminante CIE D65 y observador patrón CIE-1964 XYZ. Izquierda: diagrama $\Delta a^*-\Delta b^*$; derecha: diagrama $\Delta C_{ab}^*-\Delta L^*$. 245
- 7.154 Espectros de reflectancia $\rho(\lambda)$, de las muestras de bionanocompuestos al 5% de carga del colorante natural NO, y los nanopigmentos preparados con éste según las condiciones experimentales L9 (O1-O8). 246

7.155	Representación gráfica CIELAB de los materiales compuestos generados a partir del colorante NO y de los nanopigmentos del experimental L9, iluminante patrón CIE D65 y observador patrón CIE-1964 XYZ. Izquierda: diagrama de croma CIE- a^*b^* ; derecha: diagrama CIE- $C_{ab}^*L^*$	247
7.156	Representación gráfica de las diferencias parciales de color de los materiales compuestos por los nanopigmentos del L9 con respecto a la muestra de resina con el colorante sólo NO, en el espacio CIELAB bajo iluminante CIE D65 y observador patrón CIE-1964 XYZ. Izquierda: diagrama $\Delta a^*-\Delta b^*$; derecha: diagrama $\Delta C_{ab}^*-\Delta L^*$. . .	248
7.157	Espectros de reflectancia $\rho(\lambda)$, de las muestras de bionanocompuestos al 10 % de carga del colorante natural NR, y los nanopigmentos preparados con éste según las condiciones experimentales L8(R1-R8).	250
7.158	Fotografía de las resinas curadas con el 10 % arriba (L8) y 5 % bajo (L9) del colorante natural NR, y los materiales compuestos generados a partir de los experimentales L8 y L9, respectivamente.	250
7.159	Representación gráfica CIELAB de los materiales compuestos generados a partir del colorante NR y de los nanopigmentos del experimental L8, iluminante patrón CIE D65 y observador patrón CIE-1964 XYZ. Izquierda: diagrama de croma CIE- a^*b^* ; derecha: diagrama CIE- $C_{ab}^*L^*$	251
7.160	Representación gráfica de las diferencias parciales de color de los materiales compuestos por los nanopigmentos del L8 con respecto a la muestra de resina con el colorante original NR, en el espacio CIELAB bajo iluminante D65 y observador patrón CIE-1931 XYZ. Izquierda: diagrama $\Delta a^*-\Delta b^*$; derecha: diagrama $\Delta C_{ab}^*-\Delta L^*$. . .	252
7.161	Espectros de reflectancia $\rho(\lambda)$, de las muestras de bionanocompuestos al 5 % de carga del colorante natural NR, y los nanopigmentos preparados con éste según las condiciones experimentales L9 (R1-R9).	253
7.162	Representación gráfica CIELAB de los materiales compuestos generados a partir del colorante NR y de los nanopigmentos del experimental L9, iluminante patrón CIE D65 y observador patrón CIE-1964 XYZ. Izquierda: diagrama de croma CIE- a^*b^* ; derecha: diagrama CIE- $C_{ab}^*L^*$	254

7.163	Representación gráfica de las diferencias parciales de color de los materiales compuestos por los nanopigmentos del L9 con respecto a la muestra de resina con el colorante sólo NR, en el espacio CIELAB bajo iluminante D65 y observador patrón CIE-1931 XYZ. Izquierda: diagrama $\Delta a^*-\Delta b^*$; derecha: diagrama $\Delta C_{ab}^*-\Delta L^*$	255
7.164	Representación gráfica del grado de transparencia y poder de coloración (G), para cada una de las muestras en función del colorante (NG, NO y NR), y de las condiciones del experimental L8(1-8). . .	260
7.165	Representación gráfica del grado de transparencia y poder de coloración (G), para cada una de las muestras en función del colorante (NG, NO y NR), y de las condiciones del experimental L9(1-9). . .	261
7.166	Gráfico de pareto para la evaluación de la significatividad de los factores del experimental L8, con el objetivo de maximizar la respuesta tomada como la transparencia (T) de los materiales, incluyendo los resultados de los nanopigmentos con los tres colorantes naturales. .	262
7.167	Gráfico del efecto de las interacciones entre el tensoactivo y el mordiente AB, o el silano AE, en la respuesta tomada como la transparencia (T) de los materiales, incluyendo los resultados de los nanopigmentos con los tres colorantes naturales.	262
7.168	Gráfico de pareto para la evaluación de la significatividad de los factores del experimental L8, con el objetivo de maximizar la respuesta tomada como el poder de coloración (ϕ) de los materiales, incluyendo los resultados de los nanopigmentos con los tres colorantes naturales.	263
7.169	Gráfico del efecto de las interacciones entre el tensoactivo y el mordiente AB, o el silano AE, en la respuesta tomada como el poder de coloración (ϕ) de los materiales, incluyendo los resultados de los nanopigmentos con los tres colorantes naturales.	263
7.170	Gráfico de pareto para la evaluación de la significatividad de los factores del experimental L8, con el objetivo de maximizar la respuesta tomada como el poder de coloración por transparencia (L) de los materiales, incluyendo los resultados de los nanopigmentos con los tres colorantes naturales.	264
7.171	Gráfico del efecto de las interacciones entre el tensoactivo y el mordiente AB, o el silano AE, en la respuesta tomada como el poder de coloración por transparencia (L) de los materiales, incluyendo los resultados de los nanopigmentos con los tres colorantes naturales. .	264

7.172	Gráfico de pareto para la evaluación de la significatividad de los factores del experimental L8, con el objetivo de maximizar la respuesta tomada como el grado de poder de coloración por transparencia (G) de los materiales, incluyendo los resultados de los nanopigmentos con los tres colorantes naturales.	265
7.173	Gráfico del efecto de las interacciones entre el tensioactivo y el mordiente AB, o el silano AE, en la respuesta tomada como el grado de poder de coloración por transparencia (G) de los materiales, incluyendo los resultados de los nanopigmentos con los tres colorantes naturales.	265
7.174	Gráfico del efecto de los bloques considerados en función del colorante natural: 1-NG, 2-NO, 3-NR, en las respuestas medias de las variables:transparencia (T), poder de coloración ϕ , poder de coloración por transparencia (L) y grado de poder de coloración por transparencia (G).	266
7.175	Gráfico del efecto en el valor medio de la transparencia de los materiales (T) en función de los factores: BLOQUE [1-NG, 2-NO, 3-NR], ARCILLA[1-montmorillonita, 2-hidrotalcita y 3-hidrotalcita calcinada], y MORDIENTE [1-Antes, 2-después, 3-sin].	267
7.176	Gráfico del efecto en el valor medio del poder de coloración (ϕ) de los materiales en función de los factores: BLOQUE [1-NG, 2-NO, 3-NR] y ARCILLA [1-montmorillonita, 2-hidrotalcita y 3-hidrotalcita calcinada].	268
7.177	Gráfico del efecto en el valor medio del poder de coloración por transparencia (L) de los materiales en función de los factores: BLOQUE [1-NG, 2-NO, 3-NR] y ARCILLA [1-montmorillonita, 2-hidrotalcita y 3-hidrotalcita calcinada].	268
7.178	Gráfico del efecto en el valor medio del grado de poder de coloración por transparencia (G) de los materiales en función de los factores: BLOQUE [1-NG, 2-NO, 3-NR], ARCILLA[1-montmorillonita, 2-hidrotalcita y 3-hidrotalcita calcinada], los tres modificadores MORD, TENS y SIL [1-Antes, 2-después, 3-sin].	269
7.179	Fotografía de las muestras ordenadas por concentración, de los candidatos considerados más interesantes entre los nanopigmentos sintetizados en cada experimental, L8 y L9.	270
7.180	Irradianza espectral $E(Wm^2*nm)$ de la lámpara de Xenon con filtros para simulación de exposición interior y exterior a la radiación solar.	273

7.181	Fotografía de las muestras al finalizar el ensayo de envejecimiento acelerado en la cámara climática SolarBox1500e para las muestras de resina con los tres colorantes naturales NG, NR y NO, y los nanopigmentos sintetizados en las condiciones del experimental L8 (al 5 % para NG, y 10 % con NO y NR).	274
7.182	Fotografía de las muestras al finalizar el ensayo de envejecimiento acelerado en la cámara climática SolarBox1500e para las muestras de resina con los tres colorantes naturales NG, NR y NO, y los nanopigmentos sintetizados en las condiciones del experimental L9 (todas al 5 %).	274
7.183	Diferencias de color de los materiales (ΔE_{ab}^* (g.colorante)) compuestos con el 5% del colorante natural NG y los nanopigmentos preparados en función de las condiciones experimentales del L8, para las medidas tomadas durante el ensayo, en las zonas TAPADAS y DESTAPADAS.	275
7.184	Diferencias de color de los materiales (ΔE_{ab}^* (g.colorante)) compuestos con el 5% del colorante natural NG y los nanopigmentos preparados en función de las condiciones experimentales del L9, para las medidas tomadas durante el ensayo, en las zonas TAPADAS y DESTAPADAS.	275
7.185	Diferencias de color de los materiales (ΔE_{ab}^* (g.colorante)) compuestos con el 10% del colorante natural NO y los nanopigmentos preparados en función de las condiciones experimentales del L8, para las medidas tomadas durante el ensayo, en las zonas TAPADAS y DESTAPADAS.	276
7.186	Diferencias de color de los materiales (ΔE_{ab}^* (g.colorante)) compuestos con el 5% del colorante natural NO y los nanopigmentos preparados en función de las condiciones experimentales del L9, para las medidas tomadas durante el ensayo, en las zonas TAPADAS y DESTAPADAS.	276
7.187	Diferencias de color de los materiales (ΔE_{ab}^* (g.colorante)) compuestos con el 10% del colorante natural NR y los nanopigmentos preparados en función de las condiciones experimentales del L8, para las medidas tomadas durante el ensayo, en las zonas TAPADAS y DESTAPADAS.	277

7.188	Diferencias de color de los materiales (ΔE_{ab}^* (g.colorante)) compuestos con el 5 % del colorante natural NR y los nanopigmentos preparados en función de las condiciones experimentales del L9, para las medidas tomadas durante el ensayo, en las zonas TAPADAS y DESTAPADAS.	277
7.189	Representación de ΔL^* , ΔC_{ab}^* , ΔH_{ab} , y ΔE_{ab}^* con el tiempo de los ensayos de envejecimiento por radiación UV-VIS, de las muestras al 5 % con el NG, y los nanopigmentos según las condiciones del L9.	278
7.190	Representación de ΔL^* , ΔC_{ab}^* , ΔH_{ab} , y ΔE_{ab}^* con el tiempo de los ensayos de envejecimiento por radiación UV-VIS, de las muestras al 5 % con el NO, y los nanopigmentos según las condiciones del L9.	279
7.191	Representación de ΔL^* , ΔC_{ab}^* , ΔH_{ab} , y ΔE_{ab}^* con el tiempo de los ensayos de envejecimiento por radiación UV-VIS, de las muestras al 5 % con el NR, y los nanopigmentos según las condiciones del L9.	280
7.192	Diagrama de pareto para el análisis del efecto de los factores experimentales del L8 con los nanopigmentos de los tres colorantes naturales incluidos, para minimizar la respuesta de las diferencias de color (ΔE_{ab}^* (g.colorante)) obtenidas tras finalizar el ensayo de degradación col radiación UV-Vis.	283
7.193	Gráfico de la respuesta media analizada en forma de las diferencias de color (ΔE_{ab}^* (g.colorante)) obtenidas tras finalizar el ensayo de degradación col radiación UV-Vis, entre los tres bloques incluidos en el análisis del experimental L8 asignándose: 1-NG, 2-NO, 3-NR.	283
7.194	Tabla resumen del ANOVA para el análisis del efecto de los factores experimentales del L9, con los nanopigmentos de los tres colorantes naturales incluidos, para minimizar la respuesta de las diferencias de color (ΔE_{ab}^* (g.colorante)) obtenidas tras finalizar el ensayo de degradación col luz UV.	284
7.195	Gráfico de la respuesta media analizada en forma de las diferencias de color (ΔE_{ab}^* (g.colorante)) obtenidas tras finalizar el ensayo de degradación col luz UV, entre los tres bloques incluidos en el análisis del experimental L9 asignándose: 1-NG, 2-NO, 3-NR.	284
7.196	Fotografía de testigos tras las pruebas de ensayo de solidez al frote en húmedo, según la norma UNE-EN ISO 105X12, con muestras con los tres colorantes naturales	286

Índice de tablas

3.1. Cromóforos y cromógenos importantes.	6
5.1. Nombre de los tonos angulares	56
5.2. Relación entre las variables del color	58
6.1. Matriz de experimentos L8	93
6.2. Matriz de experimentos L9	95
7.1. Resultado del porcentaje de colorante añadido adsorbido ADS(%), en cada una de las condiciones experimentales: con(1) o sin (-1) tensoactivo (TENS), mordiente (MORD), o silano (SIL), montmorillonita (-1) o hidrotalcita (1), y pH ácido (-1) o natural (1). Resultados por cada colorante natural: verde (NG), naranja (NO) y rojo (NR)	103
7.2. Tabla de experimentos L9, con los resultados de adsorción (%) para cada uno de los colorantes naturales empleados (NG, NO, NR), con tres nanoarcillas: (1)montmorillonita, (2)hidrotalcita, (3)hidrotalcita calcinada. Con tres modificadores, tensoactivo (TENS), mordiente (MORD), y silano (SIL), aplicados (1)antes, o (2)después del intercambio del colorante, o (3)no aplicados.	116
7.3. Distancia interlaminar de la montmorillonita (M), hidrotalcita (H), y los nanopigmentos sintetizados en las condiciones experimentales de la matriz L8 (G1-G8). Se incluyen los cálculos con el desdoble del pico de difracción d(003) en la hidrotalcita como G4.1, G4.2, G8.1 y G8.2.	130

7.4. Distancia interlaminar de la montmorillonita (M), hidrotalcita (H), y los nanopigmentos sintetizados en las condiciones experimentales de la matriz L8 (O1-O8). Se incluyen los cálculos con el desdoble del pico de difracción d(003) en la hidrotalcita en O8.1 y O8.2. . . .	133
7.5. Distancia interlaminar de la montmorillonita (M), hidrotalcita (H), y los nanopigmentos sintetizados en las condiciones experimentales de la matriz L8 (R1-R8).	135
7.6. Distancia interlaminar de la montmorillonita (M), hidrotalcita (H), e hidrotalcita calcinada (HC) y los nanopigmentos sintetizados en las condiciones experimentales de la matriz L9 para el colorante verde NG(L9G1-L9G9). Se incluyen los cálculos con el desdoble del pico de difracción d(003) en la hidrotalcita como G4.1, G4.2, G6.1 y G6.2.	142
7.7. Distancia interlaminar de la montmorillonita (M), hidrotalcita (H), e hidrotalcita calcinada (HC) y los nanopigmentos sintetizados en las condiciones experimentales de la matriz L9 para el colorante naranja NO(L9O1-L9O9). Se incluyen los cálculos con el desdoble del pico de difracción d(003) en la hidrotalcita como O4.1, O4.2, O6.1 y O6.2.	145
7.8. Distancia interlaminar de la montmorillonita (M), hidrotalcita (H), e hidrotalcita calcinada (HC) y los nanopigmentos sintetizados en las condiciones experimentales de la matriz L9 para el colorante rojo NR(L9R1-L9R9). Se incluyen los cálculos con el desdoble del pico de difracción d(003) en la hidrotalcita como R4.1, R4.2, R6.1 y R6.2.	148
7.9. Asignación de bandas para la molécula de la clorofila de cobre, correspondiente al colorante verde (NG).	155
7.10. Asignación de bandas para la molécula de la betanina encontradas en el colorante rojo experimental (NR).	167
7.11. Tabla resumen de las principales bandas de las muestras de montmorillonita (M), colorante (NG), y los nanopigmentos sintetizados en las condiciones del L8 y L9. Los cambios de intensidad manteniendo posición se indican con (+) o (-), y las muestras en las que es más acusado el cambio, o las nuevas bandas, se destacan con (*).	172
7.12. Tabla resumen de las principales bandas de las muestras de hidrotalcita (H), colorante (NG), y los nanopigmentos sintetizados en las condiciones del L8 y L9. Los cambios de intensidad manteniendo posición se indican con (+) o (-), y las muestras en las que es más acusado el cambio, o las nuevas bandas, se destacan con (*).	173

7.13. Tabla resumen de las principales bandas de las muestras de montmorillonita (M), colorante (NO), y los nanopigmentos sintetizados en las condiciones del L8 y L9. Los cambios de intensidad manteniendo posición se indican con (+) o (-), y las muestras en las que es más acusado el cambio, o las nuevas bandas, se destacan con (*).	174
7.14. Tabla resumen de las principales bandas de las muestras de hidrotalcita (H), colorante (NO), y los nanopigmentos sintetizados en las condiciones del L8 y L9. Los cambios de intensidad manteniendo posición se indican con (+) o (-), y las muestras en las que es más acusado el cambio, o las nuevas bandas, se destacan con (*).	175
7.15. Tabla resumen de las principales bandas de las muestras de montmorillonita (M), colorante (NR), y los nanopigmentos sintetizados en las condiciones del L8 y L9. Los cambios de intensidad manteniendo posición se indican con (+) o (-), y las muestras en las que es más acusado el cambio, o las nuevas bandas, se destacan con (*).	176
7.16. Tabla resumen de las principales bandas de las muestras de hidrotalcita (H), colorante (NR), y los nanopigmentos sintetizados en las condiciones del L8 y L9. Los cambios de intensidad manteniendo posición se indican con (+) o (-), y las muestras en las que es más acusado el cambio, o las nuevas bandas, se destacan con (*).	177
7.17. Incremento de la temperatura de degradación Td, de los tres colorantes naturales NG, NO y NR en las condiciones experimentales del L8 y L9 aplicados.	193
7.18. Incremento de la primera temperatura de degradación de la resina epoxy biodegradable (305 °C), con la incorporación del 5% de los nanopigmentos según las diferentes condiciones de síntesis establecidas.	206
7.19. Promedio de la dureza Shore-d (X), y el error (e), para los materiales compuestos por la bioresina (RES), modificada con el 5% de montmorillonita (M), hidrotalcita (H), Colorante, o los nanopigmentos de los experimentales L8 y L9.	210
7.20. Promedio de la tenacidad en $Jcm^{-2}(X)$, y el error (e), para los materiales compuestos por la bioresina (RES), modificada con el 5% de montmorillonita (M), hidrotalcita (H), Colorante, o los nanopigmentos de los experimentales L8 y L9.	218

7.21. Resistencia (MPa) y fuerza (N) máximas a la flexión de la resina bio degradable (RES), modificada con el 5% de montmorillonita (M), hidrotalcita (H), y los nanopigmentos generados con el colorante verde en las condiciones experimentales del L8(G1 y G8), y las del L9G1-L9G9.	227
7.22. Resistencia a la flexión (MPa) y fuerza máxima (N) de los materiales compuestos preparados con el 5% de los nanopigmentos naranjas, según las condiciones experimentales L8(O1-O8) y L9O1-L9O9. . .	228
7.23. Resistencia a la flexión (MPa) y fuerza máxima (N) de los materiales compuestos preparados con el 5% de los nanopigmentos rojos, según las condiciones experimentales L8(R1-R8) y L9R1-L9R9.	229
7.24. Valores calculados en el espacio CIELAB bajo iluminante patrón CIE D65 y observador patrón CIE-1964 XYZ, de los materiales compuestos por los nanopigmentos del L8 y los de la muestra de resina con el colorante sólo NG. Diferencias de color ΔE_{ab}^* de las muestras tomando como referencia la resina con el colorante NG. .	238
7.25. Valores calculados en el espacio CIELAB, bajo iluminante patrón CIE D65 y observador patrón CIE-1964 XYZ, de los materiales compuestos por los nanopigmentos del L9 y los de la muestra de resina con el colorante sólo NG. Diferencias de color ΔE_{ab}^* de las muestras tomando como referencia la resina con el colorante NG. .	242
7.26. Valores calculados en el espacio CIELAB bajo iluminante patrón CIE D65 y observador patrón CIE-1964 XYZ, de los materiales compuestos por los nanopigmentos del L8 y los de la muestra de resina con el colorante sólo NO. Diferencias de color ΔE_{ab}^* de las muestras tomando como referencia la resina con el colorante NO. .	245
7.27. Valores calculados en el espacio CIELAB bajo iluminante patrón CIE D65 y observador patrón CIE-1964 XYZ, de los materiales compuestos por los nanopigmentos del L9 y los de la muestra de resina con el colorante sólo NO. Diferencias de color ΔE_{ab}^* de las muestras tomando como referencia la resina con el colorante NO. .	247
7.28. Valores calculados en el espacio CIELAB bajo iluminante patrón CIE D65 y observador patrón CIE-1964 XYZ, de los materiales compuestos por los nanopigmentos del L8 y los de la muestra de resina con el colorante sólo NR. Diferencias de color ΔE_{ab}^* de las muestras tomando como referencia la resina con el colorante NR. .	252

7.29. Valores calculados en el espacio CIELAB bajo iluminante patrón CIE D65 y observador patrón CIE-1964 XYZ, de los materiales compuestos por los nanopigmentos del L9 y los de la muestra de resina con el colorante sólo NR. Diferencias de color ΔE_{ab}^* de las muestras tomando como referencia la resina con el colorante NR. 254

7.30. Valores calculados de Transparencia (T), poder de coloración (ϕ), poder de coloración*Transparencia (L) y grado de poder de coloración*Transparencia(G), para los materiales compuestos por la bio-resina con el 1 % de los colorantes naturales NG, NO, y NR, y las muestras preparadas con los nanopigmentos del experimental L8[1-8] 258

7.31. Valores calculados de Transparencia (T), poder de coloración (ϕ), poder de coloración*Transparencia (L) y grado de poder de coloración*Transparencia(G), para los materiales compuestos por la bio-resina con el 1 % de los colorantes naturales NG, NO, y NR, y las muestras preparadas con los nanopigmentos del experimental L9[1-9] 259

7.32. Valoraciones para la solidez al frote en húmedo, según la norma UNE-EN-ISO 105-X12, de todos los materiales compuestos generados con el 2 % de colorante natural, o los nanopigmentos generados en las condiciones experimentales L8 y L9. 286

8.1. Balance de propiedades experimentales caracterizadas para los nanopigmentos sintetizados y los bio-nancompuestos generados, siendo: ADS la adsorción máxima de colorante, DRX la distancia interlaminar, TG-col y TG-bio, las temperaturas de degradación, ϕ el poder de coloración, T la transparencia, L el poder de coloración por transparencia, y G el grado del poder de coloración por transparencia. Todas las propiedades en función de las condiciones experimentales del L8. ARC corresponde a la arcilla, TENS corresponde al tensoactivo, MOR al mordiente, SIL al silano, y las interacciones entre ellos son AE y AB. 294

8.2. Balance de propiedades experimentales caracterizadas para los nanopigmentos sintetizados y los bio-nancompuestos generados, siendo: ADS la adsorción máxima de colorante, DRX la distancia interlaminar, TG-col y TG-bio, las temperaturas de degradación, ϕ el poder de coloración, T la transparencia, L el poder de coloración por transparencia, y G el grado del poder de coloración por transparencia. Todas las propiedades en función de las condiciones experimentales del L9. ARC corresponde a la arcilla, TENS corresponde al tensoactivo, MOR al mordiente, y SIL al silano. 295

Capítulo 1

Justificación

El color como ciencia inter y multidisciplinar tiene infinidad de aplicaciones en la industria. Actualmente la presentación de cualquier producto, ya sea en el sector de la alimentación, el transporte, la construcción o la moda, está estudiado hasta el último detalle para hacer más atractiva su adquisición al consumidor. Conseguir que los colores de los productos que salen al mercado sean atractivos y duraderos sigue siendo objeto de investigación en todos los sectores industriales. Por este motivo se siguen desarrollando pigmentos nuevos con el objetivo de mejorar las prestaciones de aquellos que se encuentran en el mercado. En función de la aplicación y uso final del producto, la legislación es más o menos restrictiva en el empleo de determinadas materias colorantes. Los pigmentos más resistentes a condiciones extremas son aquellos que contienen metales de transición en su estructura, como por ejemplo el plomo, el hierro, el cobalto... En esta línea de investigación, los colorantes sintéticos desde mediados del siglo XIX han ganado generalmente la batalla a los colorantes naturales, debido principalmente a las sus bajas prestaciones en uso y limitación en la gama de color.

En este campo de investigación, el Grupo de Visión y Color (GVC) de la Universidad de Alicante lleva años investigando la síntesis de nanopigmentos, o pigmentos híbridos nanoestructuados. Estas materias colorantes son compuestos híbridos generados a partir silicatos nanoestructurados de la familia de las esmectitas, y colorantes orgánicos. Para la síntesis de los nanopigmentos se empezó siguiendo la patente del TNO-TPD (Eindhoven), con la obtención de lo que ellos denominaron *Planocolors*[®][1]. Actualmente este método de síntesis se ha ido perfeccionando en el grupo, como se verá en la propia evolución de este trabajo, con el objetivo de mejorar las prestaciones de los nanopigmentos sintetizados. Durante la realización de este trabajo el GVC patentó la sintonización del color de los pigmentos híbridos nanoestructurados en función del pH durante la síntesis[2].

En concreto, en esta tesis se buscará la forma de reforzar colorantes naturales para su aplicación en recubrimientos y diversas matrices poliméricas, incluyendo biopolímeros. Con el conjunto de nanopigmentos naturales y los biopolímeros se pretenden obtener materiales respetuosos con el medio ambiente y competitivos en la industria por sus prestaciones en la vida útil del producto.

Esta tesis pretende ser un revulsivo en el empleo de los colorantes naturales, salvando las deficiencias de los mismos en cuanto a su rendimiento en diversas aplicaciones. Para ello se plantea una estrategia ordenada y eficiente basada en el uso del diseño estadístico de experimentos. Con el uso de diseños factoriales simples, se pretende ir seleccionando aquellos factores que son realmente significativos en la obtención de los nanopigmentos más atractivos y versátiles para la industria de la coloración. Más adelante cuando el número de experimentos sea elevado a causa de la inclusión de más factores y niveles, se realizarán diseños factoriales fraccionados, con el fin de reducir el número de pruebas para la toma de decisiones. La selección de los factores de síntesis, así como la selección de los atributos a optimizar en esta nueva clase de pigmentos, serán cruciales a la hora de trazar el camino a seguir durante la elaboración de este trabajo.

No debe faltar en cuanto a justificación, la formación de la propia doctoranda en tres ramas básicas de la investigación, como son la estadística, la ciencia de materiales y nanomateriales, y la ciencia del color. Uno de los objetivos de este trabajo ha sido encontrar la sinergia entre estas ramas del conocimiento para obtener un producto atractivo y útil en la sociedad. Así la doctoranda ha buscado encontrarse en disposición de solucionar los futuros retos que se presenten en las investigaciones y transferencias de tecnología que pudieran articularse en el futuro, tanto en el seno del mismo equipo y/o en colaboración con otros grupos de investigación.

Capítulo 2

Introducción

Esta tesis va a abordar el tema del refuerzo de colorantes orgánicos, naturales o sintéticos, para la mejora de sus prestaciones en toda clase de aplicaciones, como recubrimientos, cosméticos, polímeros etc. Convencionalmente para la coloración de materiales se han empleado dos tipos de materias colorantes: los colorantes, que son sustancias orgánicas en general, y los pigmentos, que mayoritariamente son sustancias inorgánicas. Más adelante se incidirá en las características principales de estas dos clases de materias.

La búsqueda de pigmentos de altas prestaciones con determinadas propiedades de resistencia a condiciones ambientales, resistentes a la radiación UV, resistencia a la humedad y temperatura, etc., es un continuo en la investigación para aplicaciones industriales en coloración de toda clase de materiales [3-10]. Los pigmentos inorgánicos cumplen las expectativas de durabilidad y estabilidad, pero la gama de colores que cubren es limitada, y en algunos casos las soluciones pasan por pigmentos con metales pesados como Pb, Cr, Fe... cuyo empleo está limitado por la legislación, y no es recomendable en aplicaciones donde haya riesgo de migración, contacto directo y contaminación [11-14].

En esta línea, la búsqueda de pigmentos híbridos nanoestructurados (nanopigmentos) conocidos como el conjunto formado entre especies colorantes orgánicas y nanoarcillas de origen natural, baratas, abundantes y medioambientalmente inocuas [15], ha crecido en interés en las últimas décadas [16-18]. Como se verá más adelante, pese a todos los avances en esta línea de investigación los sistemas de unión entre las arcillas de tipo paligossquita y las diversas especies colorantes aún no se han optimizado. Durante el proceso de aprendizaje e investigación en la síntesis y aplicación de los nanopigmentos, nos encontramos con que el colorante es susceptible de abandonar la estructura de la nanoarcilla y propiciar problemas de migración. Además, aunque la estabilidad que se conseguía a la luz ultravioleta

de los nanopigmentos, era superior a la de los colorantes iniciales por sí mismos, no era lo suficientemente elevada para alcanzar las solidez de los pigmentos que actualmente se emplean en la industria. Por este motivo los nanopigmentos no se encuentran todavía aplicados a nivel industrial, ya que el coste de incorporar estos nuevos materiales en los procesos no se compensa con su rendimiento en aplicación. Otro problema añadido con las diferentes clases de nanoarcillas, que se encuentran disponibles en el mercado, es su limitación de compatibilidad con diferentes matrices poliméricas. Más adelante se resumirán los avances en la modificación de estos silicatos para mejorar la exfoliación en las matrices poliméricas.

Entonces, para que estos materiales pasen de la fase experimental a la aplicación industrial, es necesario encontrar la fórmula para obtener estructuras colorantes más estables en el interior de las nanoarcillas para:

- Disminuir la necesidad de lavados sucesivos en el proceso de síntesis que encarecen y retrasan el proceso de obtención de los nanopigmentos.
- Evitar la migración de la materia colorante en diversas aplicaciones con la consecuente pérdida de la función de estabilización y refuerzo del componente inorgánico.

Por otro lado la búsqueda de materiales respetuosos con el medio ambiente ha hecho volver a poner de moda todas las materias naturales. Los colorantes naturales se encuentran en desuso por las pobres propiedades de estabilidad y solidez a la exposición a luz, condiciones de humedad, temperaturas y contacto con agentes químicos a pesar de los esfuerzos desde la UNESCO (*“International Symposium and Exhibition on Natural Dyes” ISEND*). La incorporación de esta clase de materiales orgánicos en las nanoarcillas más abundantes es complicada, debida al carácter generalmente aniónico de esta clase de colorantes en disolución. La búsqueda de alternativas para poder introducir esta clase de colorantes en arcillas del tipo paligossquita apenas ha sido estudiada hasta la fecha, como se verá más adelante. Las posibles vías que se han planteado en este trabajo para la obtención colorantes naturales nanoestructurados, mediante métodos de dispersión son:

- Empleo de hidrotalcita.
- Modificar la montmorillonita para compatibilizarla con colorantes aniónicos.

Una vez conseguidos los colorantes nanoestructurados mejorados y optimizados se deben controlar las propiedades ópticas y colorimétricas de los mismos, y las garantías de su aplicación en diversas matrices poliméricas para alcanzar la viabilidad de su escalado a nivel industrial.

Capítulo 3

Estado del Arte

En este capítulo se va a realizar un resumen del estado del arte en los temas que se han trabajado durante la elaboración de este trabajo. En cada apartado se realizará una breve introducción al tema, se listarán las definiciones que se han considerado pertinentes, y un resumen de los avances en la investigación en cada tema que se han tenido en cuenta a la hora de dirigir el curso de la investigación realizada.

3.1 Colorantes y pigmentos

3.1.1 Color y constitución química

Explicar la naturaleza del color ha sido objeto de estudio durante décadas por investigadores generalmente químicos, que se dedicaron a relacionar el color de un colorante con su constitución química. La relación se encontró mediante el fenómeno de la reducción de los colorantes, y la rápida destrucción del color. Entonces se dedujo que los colorantes eran químicamente insaturados [19].

La acción conjunta de dos agrupaciones atómicas diferentes es responsable de la aparición del color. Estas agrupaciones reciben el nombre de cromóforos y auxocromos. Los grupos cromóforos, del griego portador de color, se caracterizan por poseer un doble enlace, y son la causa inmediata de la aparición de color. Los cromógenos son aquellos compuestos que contienen uno o más grupos cromóforos, del griego generador de color. Los grupos auxocromos, auxiliares de color, no comunican color por sí mismos, pero intensifican la acción de los cromóforos y transforman por tanto los cromógenos en materias coloreadas. Los auxocromos característicos son los grupos amino $-NH_2$, e hidroxilo $-OH$, y sus derivados. Una

forma de clasificar los colorantes químicamente es en relación al cromógeno. En la [tabla 3.1](#), se listan los cromóforos y cromógenos más importantes [20].

Tabla 3.1: Cromóforos y cromógenos importantes.

<i>Estructura</i>	<i>Cromóforos</i>	<i>Cromógenos</i>
-N=N-	Azo	Azobenceno
-N=O-	Nitroso	Nitrosobenceno
-NO ₂	Nitro	Nitrobenceno
-CH=Ar	Arilmetina	Trifenilmetano
-CH=	Metina	Estilbeno
-N=Ar	Iminoquinona	p-Diiminoquinona
-O=Ar	Quinona	p-Benzoquinona

Estas primeras teorías del color tenían en común el ser cualitativas, y fue a partir de la teoría cuántica cuando se desarrollaron las dos teorías modernas del color: La Teoría del Enlace de Valencia (EV) y la Teoría del Orbital Molecular (OM). La primera se basa en el concepto de valencia, encontrándose dos pares de electrones entre los átomos de la molécula, y la segunda representa los electrones distribuidos en un conjunto de orbitales moleculares de energías discretas.

La distribución de la densidad de carga en una molécula puede obtenerse mediante la combinación de las llamadas estructuras límite, que aunque no existan en la realidad, pueden representarse por las fórmulas convencionales de *Lewis*. La mesomería o resonancia, es la descripción de una estructura real por combinación de las denominadas estructuras límites. Este concepto tiene el mismo sentido que el de la deslocalización de electrones π , es decir que el sistema estará estabilizado por mesomería o resonancia cuando lo está por la deslocalización de los electrones π . Los cálculos realizados basándose en la teoría OM demuestran que a medida que un sistema deslocalizado aumenta (incrementando los orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes disponibles), las diferencias de energía entre los estados normal y excitado se hacen más pequeñas. Por tanto, se puede afirmar que la resonancia afecta a los niveles de energía de los electrones haciéndose más bajos y más próximos, requiriendo menor cantidad de energía para su excitación y por tanto la absorción se produce a mayor longitud de onda.

Se ha afirmado que siempre que la diferencia de energía entre el estado normal, es decir el orbital más bajo ocupado (LUMO) y el excitado, es decir, el orbital más alto ocupado (HUMO), sea igual a la energía de un fotón, el compuesto tiene una banda de absorción en la zona visible y tiene el color complementario de la luz absorbida. Esto último no es totalmente exacto ya que el color de un compuesto orgánico depende también de otros factores, como por ejemplo, el índice de refracción [21, 22].

3.1.2 Clasificación de colorantes y pigmentos

Los colorantes pueden clasificarse atendiendo a su procedencia en naturales y sintéticos, subdividiendo los primeros en orgánicos e inorgánicos. Otra forma de clasificar las materias colorantes es en pigmentos y colorantes. Los colorantes se caracterizan por ser solubles o parcialmente solubles en el medio en que son aplicados, y por tener afinidad por el soporte en el que se aplican. Su tamaño de partícula se considera molecular en el caso de una disolución ideal. En cambio los pigmentos son prácticamente insolubles en el medio en que aplican, y las partículas se fijan al soporte mediante un ligante. El tamaño de partícula de los pigmentos es muy superior al de los colorantes, alcanzando valores entre 100 y 1000 nm. Si el índice de refracción espectral es mayor que el del medio en que son aplicados se producirá la difusión de la luz, además de absorción y transmisión, lo cual explica la existencia de pigmentos blancos y no de colorantes blancos [23].

En 1924 la *Society of Dyers and Colourists* publicó un índice con todas las materias colorantes bajo el nombre de **Colour Index**. La última versión clasifica cualquier materia colorante por tres conceptos diferentes: por su aplicación tintórea, su estructura química y su nombre comercial. Los colorantes que se han seleccionado en este trabajo corresponden al grupo de los *C.I.BASIC*, por las propiedades de carga de las moléculas de estos colorantes en disolución.

3.1.3 Colorantes naturales

Desde los primeros indicios de la existencia del ser humano, se han encontrado pinturas para dejar constancia del paso de la humanidad y de su historia. Tanto en las paredes como más adelante en los tejidos, se evidencia una parte de la evolución del ser humano en la búsqueda de nuevos sistemas de coloración de las materias, y en el descubrimiento de nuevas materias colorantes presentes en la naturaleza. A lo largo de la historia los colorantes más brillantes y resistentes han sido un bien preciado y solicitado en el comercio. Colorantes famosos como el Rojo Cochinilla se expandieron a lo largo de Europa y Asia, y aún se están empleando en la actualidad.

Se clasifican como colorantes naturales aquellos que tienen su origen en animales, vegetales o minerales. Los más abundantes son los de origen vegetal, pudiendo extraerse colorantes de cualquier parte de las plantas, desde las hojas, flores y tallo, hasta las propias raíces.

El descubrimiento de los colorantes sintéticos a mediados del siglo XIX supuso un punto de inflexión en la industria textil y fue uno de los motores de la revolución industrial. Rápidamente sustituyeron a los colorantes naturales por su facilidad de obtención, la amplia gama de colores y la resistencia a las condiciones ambientales. Los colorantes naturales quedaron relegados a aplicaciones artísticas, cosméticos,

farmacéuticas y alimentarias, aunque algunos persistieron hasta mediados del siglo XX [24-26].

Hoy en día se está intentando recuperar el empleo de colorantes naturales en diversas aplicaciones como textiles, recubrimientos, cosméticos y el envasado de alimentos, aunque aún no se han conseguido superar las barreras de calidad y resistencia exigidas por la industria. Los colorantes naturales precisan del empleo de grandes cantidades de sales metálicas, para el proceso de mordentado que garantice el desarrollo de los colores y la solidez de los mismos en aplicación. Además la intensidad de la coloración con los colorantes naturales es baja comparada con la que se obtiene con los colorantes sintéticos [27, 28].

El crecimiento sostenible etnográfico de culturas en desarrollo dependen del éxito de la explotación de los cultivos de los colorantes naturales. Los consumidores occidentales se han vuelto más preocupados por la salud y el impacto medioambiental en la fabricación y empleo de los colorantes y pigmentos sintéticos. Por ejemplo, la Unión Europea ha animado a los productores de tela en Indonesia a sustituir los colorantes sintéticos por productos naturales para impulsar su mercado de exportación en Europa. Por ello la mejora de las prestaciones de los colorantes naturales resulta tan atractiva en este nicho de mercado ([Programa del Congreso ISEND 2011](#)).

3.1.4 Solideces de las materias colorantes

Por definición, la solidez de color se conoce como el cambio de una muestra cuando es sometida a ensayo. En la industria textil la solidez se emplea para valorar la resistencia de color de los textiles expuestos a los diversos factores de alteración, bien durante los procesos de su fabricación, bien en su uso posterior. Una muestra con una resistencia alta a un ensayo determinado se califica como sólida [29].

Existen normas para evaluar la solidez del color de diferentes materiales. En estas normas se definen los ensayos para evaluar la degradación del color percibido, definida como el cambio de color entre una muestra ensayada y la original. Los ensayos más comunes en textiles, recubrimientos y pinturas son los de resistencia a la radiación UV, migración, resistencia a la humedad y al ataque por agentes químicos, como por ejemplo: *UNE-EN ISO 105-B02:2013* y *ASTM D6695-08 Standard Practice for Xenon-Arc Exposures of Paint and Related Coatings*.

La estabilidad a la luz y a las condiciones ambientales en las que se aplique una materia colorante son más o menos exigentes en función de la aplicación a la que va destinada. Los pigmentos de complejos metálicos han resultado ser una alternativa común en diversas aplicaciones industriales por su brillo y su estabilidad a las condiciones ambientales. Los pigmentos inorgánicos tradicionales son óxidos de Ni, Co, Cd, Pb, Cr, Se, etc. Debido a su excelente resistencia a las altas temperaturas,

resultan ser la mejor opción, y en algunos casos la única, para la coloración de ciertos materiales. Sin embargo, el inconveniente es que incorporan en su composición metales de transición que los hacen altamente contaminantes en el desecho y/o el proceso de reciclaje y reutilización.

La normativa (*REACH*) es restrictiva en cuanto al empleo de los pigmentos que contienen plomo y cromo hexavalente. Por ello es objeto de interés la búsqueda de una alternativa a esta clase de pigmentos, que resulte competitiva en cuanto a las prestaciones físico-químicas, colorimétricas y coste.

3.2 Nanoarcillas

3.2.1 Definición

Nanoarcilla es el término general empleado para referirse a arcillas minerales con estructura de fosilicato o laminar con dimensiones del orden de nm y superficies de 50-150 nm o más. La base mineral puede ser sintética o natural, y es hidrofílica. La superficie de la arcilla puede modificarse con compuestos específicos para mejorar su afinidad y poder compatibilizarlas por ejemplo con polímeros. El área superficial de las nanoarcillas es muy grande, alrededor de 750 m²/g. Cuando se incorporan pequeñas cantidades de estos materiales en matrices poliméricas el resultado se denomina nanocompuesto [30, 31].

El silicio y oxígeno son comunes en todas las arcillas minerales, y combinándose con otros elementos como Al, Mg, Fe, Na, Ca, y K, y las numerosas formas en las que estos elementos pueden enlazarse, generan un gran número de configuraciones posibles. Una distinción importante en las propiedades de las arcillas minerales es la capacidad de algunas de ellas de cambiar el volumen absorbiendo moléculas de agua de otros iones polares en su estructura. Esto se llama propiedad de hinchamiento. Las arcillas se dividen en hinchables y no hinchables, y a las primeras se las denomina esmectitas. De toda la variedad de esmectitas, la montmorillonita es una de las nanoarcillas más baratas y abundantes [32].

3.2.2 Montmorillonita

Estructura

Las Montmorillonitas, que reciben el nombre por Montmorillon, una ciudad en la zona de Poitou(Francia) son los minerales más abundantes en el grupo de la esmectita del tipo 2:1. La sílice es el componente dominante en las arcillas del tipo montmorillonita, siendo esencial la alúmina. Estas arcillas tienen una estructura que consiste en dos tipos de capas, las tetraédricas de silicio y octaédricas

de alúmina. Las capas de sílice tetraédricas consisten en grupo de SiO_4 unidas entre sí para dar lugar a la formación de una red hexagonal con la misma unidad de repetición Si_4O_{10} . Las capas de alúmina consisten en dos láminas de oxígeno o hidroxilos cercanos empaquetados entre los cuales la alúmina coordinada octaédricamente se encuentra posicionada de modo que se encuentra equidistante a seis oxígenos o hidróxidos. Las dos capas tetraédricas hacen un sándwich con la octaédrica compartiendo los oxígenos de los vértices. Estas tres capas forman una lámina de arcilla (figura 3.1).

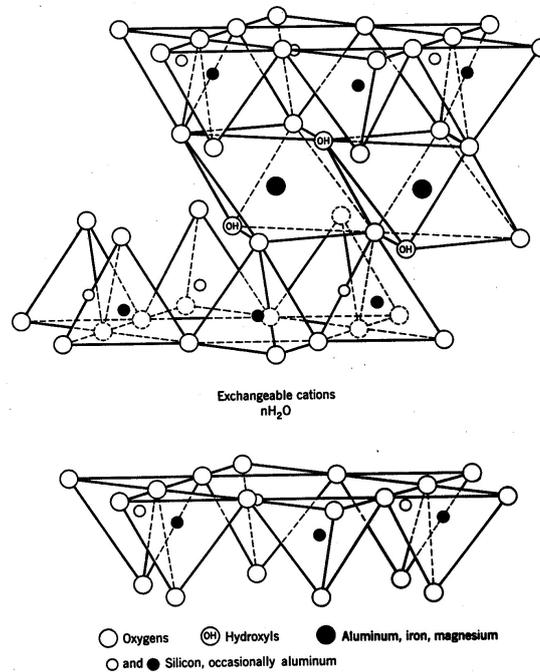


Figura 3.1: Estructura básica de la montmorillonita [33].

Es muy importante en las estructuras de las arcillas el fenómeno de las sustituciones isomórficas. La sustitución de un aluminio trivalente por un magnesio divalente o hierro (II), da como resultado una carga neta negativa en el cristal. Este exceso de carga negativa se compensa incorporando cationes en la superficie de la arcilla que son demasiado grandes para incorporarlos en el interior del cristal. Además los bordes de las capas muestran grupos aluminol y silanol que están cargados positivamente a pH bajo y negativamente a pH más altos.

Las partículas de montmorillonita pueden tener diámetros entre $2 \mu\text{m}$ y $0,1 \mu\text{m}$, con un tamaño promedio de $0,5 \mu\text{m}$, sólo alcanzarán tamaños menores cuando se encuentren totalmente exfoliadas en una matriz o solvente. Las partículas no son nunca cristales verdaderos, son conjuntos o agrupaciones de láminas de silicatos. Las cargas permanentes de las capas de silicato derivan de las sustituciones isomorfas, pero la distribución de cargas en las capas es heterogénea [34].

La montmorillonita y otros aluminosilicatos de capa dioctaédrica 2:1 se caracterizan por una amplia gama de temperaturas de deshidroxilación $500\text{-}700^\circ\text{C}$. Se han encontrado diferencias en los picos endotérmicos de montmorillonitas con la misma composición química, y por tanto estas variaciones se deben a la distribución de los iones metálicos en las capas octaédricas. Los silicatos laminares 2:1 son dioctaédricos cuando están ocupados principalmente por cationes trivalentes principalmente Al^{+3} y Fe^{+3} . De acuerdo a la configuración del hidroxilo en torno a los sitios octaédricos se pueden distinguir dos posiciones vacantes en las capas octaédricas donde se dispondrán los cationes de la montmorillonita, las vacantes-cis y vacantes-trans [35] (figura 3.2).

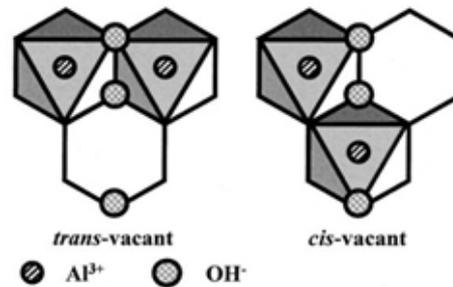


Figura 3.2: Distribución de los iones de Al^{+3} en las capas octaédricas con vacantes tipo cis y trans [35].

Otro aspecto estudiado de las esmectitas ha sido la porosidad y la adsorción de iones de diferentes especies. La estructura de la montmorillonita tiene interés desde hace años, y ya en 1997 se proponían simulaciones y modelos para las estructuras intercaladas con diferentes cationes y se relacionaban con las propiedades obtenidas. El objetivo era conseguir arcillas con el mayor espaciado basal [36].

Mediante el intercambio con diferentes cationes, los investigadores lograron que la montmorillonita ganara capacidad de hidratación y adsorción. Por otro lado estos iones provocaron cambios en la porosidad de la arcilla. Todo esto tenía un gran interés por los usos de estas arcillas como filtros y purificadores, y empleaban técnicas de difracción de rayos X para relacionar el espaciado basal de las arcillas con el tamaño de los poros y su capacidad de adsorción [37]. También se han

realizado estudios sobre los efectos de los distintos tipos de carga en las arcillas de la familia de las esmectitas, y se ha concluido que el espacio basal se ve afectado tanto por la localización como por la cantidad de carga en la estructura. Aquellas arcillas con la carga localizada mayoritariamente en las capas tetraédricas tienen menor espacio basal que las que localizan la carga en las capas octaédricas [38].

Propiedades coloidales de la dispersión

Las arcillas minerales se distinguen de otros materiales coloidales por la forma altamente anisométrica de las partículas y a menudo irregular, la amplia distribución del tamaño de partícula, la flexibilidad de las capas, los diferentes tipos de cargas (cargas permanentes en las caras, cargas dependientes del pH en los bordes), la heterogeneidad de los cargas de capa, la capacidad de intercambio iónico pronunciada, la exfoliación (figura 3.3) y los diferentes modos de agregación [39, 40]. La agregación ocurre entre los bordes (caras y finales o colas). Como la densidad de carga negativa en los bordes es muy baja se requiere incrementar la concentración de sal para conseguir el fenómeno. La concentración que desestabiliza la dispersión depende de la naturaleza de la arcilla y la sal, y la concentración de arcilla.

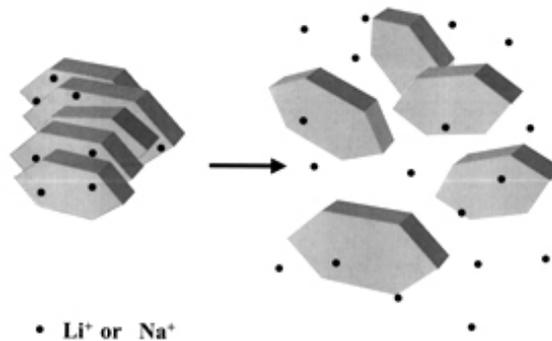


Figura 3.3: Separación de las láminas de montmorillonita en dispersión acuosa [39].

Otro aspecto de interés ha sido explicar la influencia del medio en la capacidad de adsorción de las arcillas. Se descubrió, por ejemplo, que la fuerza iónica del baño de la dispersión disminuía la capacidad de adsorción del azul de metileno de la montmorillonita [41]. Así pues, se ha estudiado la influencia de sales orgánicas e inorgánicas en las propiedades de la dispersión de montmorillonita para determinar cuándo la arcilla tiene una dispersión estable, cuándo se coagula, y cuándo es un gel (figura 3.4). Se ha encontrado la concentración crítica c_k de diferentes iones

para desestabilizar la dispersión de la arcilla, que en sales orgánicas es menor al 0.1 % w/w de concentración de sólido [42].

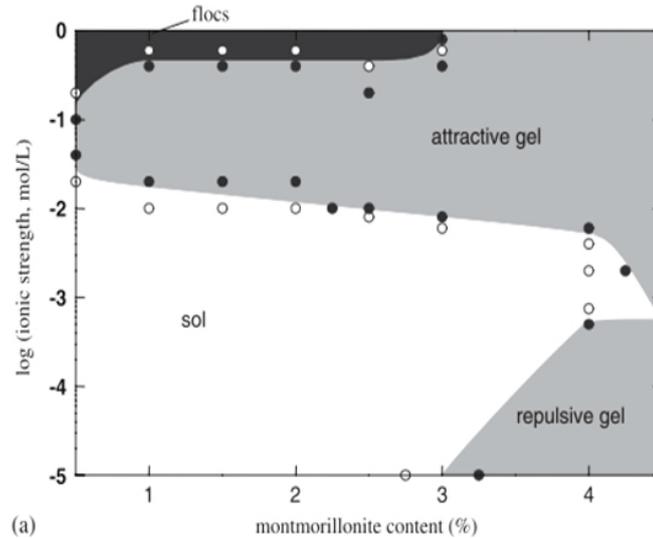


Figura 3.4: Estados de agregación de la montmorillonita Na^+ , en función de la concentración de NaCl y de arcilla [43].

Las condiciones de pH también alteran las propiedades de la dispersión y la capacidad de intercambio de la arcilla. La reacción de las esmectitas con protones puede verse influenciada por la distribución de carga en las láminas de la arcilla, las sustituciones tetraédricas vs octaédricas, y las heterogeneidades. Comparando dispersiones frescas de esmectitas con el tiempo, se dieron cuenta de que tanto el pH como la viscosidad de las dispersiones cambiaban como consecuencia de la sustitución de los iones de la arcilla por los protones de la disolución. Esto implicaba un descenso de la viscosidad y un incremento del valor del pH, proceso que denominaron auto transformación de la arcilla [43].

Aunque la dependencia del comportamiento coloidal de la montmorillonita con el pH se conoce desde hace décadas, la carga neta de las plaquitas de montmorillonita, y los diferentes modos de asociación entre las partículas como cara-cara (F-F), cara-cola (F-E), cola-cola (E-E) (figura 3.5), que determinan las condiciones particulares de las suspensiones de las arcillas se han estudiado a lo largo de los años.

Las interacciones cara-cara no dependen en gran medida del pH, mientras que las cola-cola son más atractivas en pH neutro, y las variaciones más destacadas

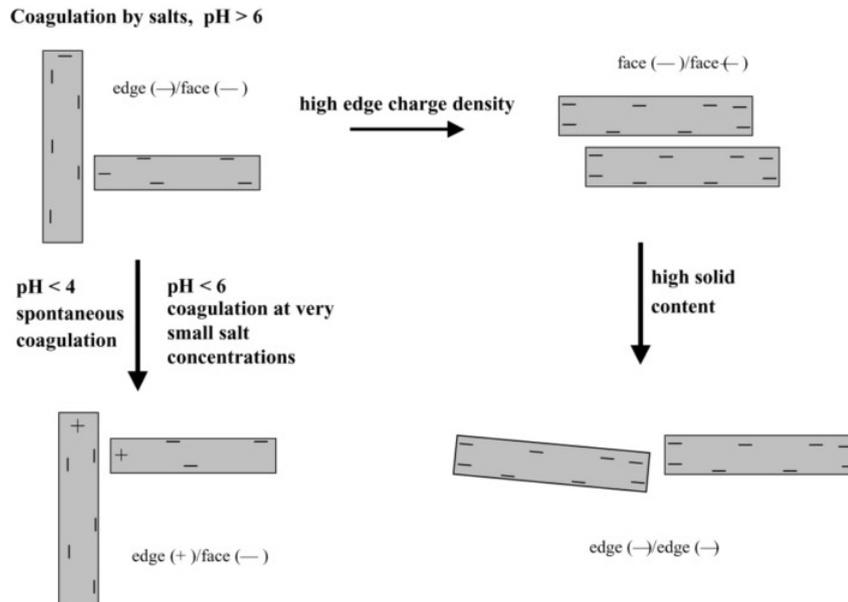


Figura 3.5: Diferentes modos de agregación de las partículas coaguladas de arcillas minerales [44].

se dan entre las interacciones cara-cola que a pH básico son comparables con las otras clases de interacciones, pero a pH menores que 7 son mucho más favorables energéticamente, lo cual producirá empaquetamientos del tipo “casa/castillo de cartas”. (figura 3.6). En este mismo trabajo también estudian las propiedades reológicas de la montmorillonita en función del pH, representando los valores de tensión cortante y la velocidad de cizalla. A pH < 7 se encuentran suspensiones no newtonianas ya que se requiere una tensión muy pequeña para que fluya la dispersión. Además se confirma que los geles que se forman con la arcilla son menos rígidos cuanto más básico es el medio [44].

El signo y la densidad de carga de los bordes también dependen del pH de la dispersión (figura 3.7).

Es muy importante por tanto comprender la química de los bordes de la arcilla. Para ello, combinando los efectos de la variación de pH de las dispersiones de montmorillonita y de la concentración de sales orgánicas, los investigadores lograron explicar los mecanismos de desprotonación y reacción de los grupos extremos silanol Si-OH y aluminol Al-OH, y relacionaron los efectos con la formación de diferentes clases de agregados en la arcilla.

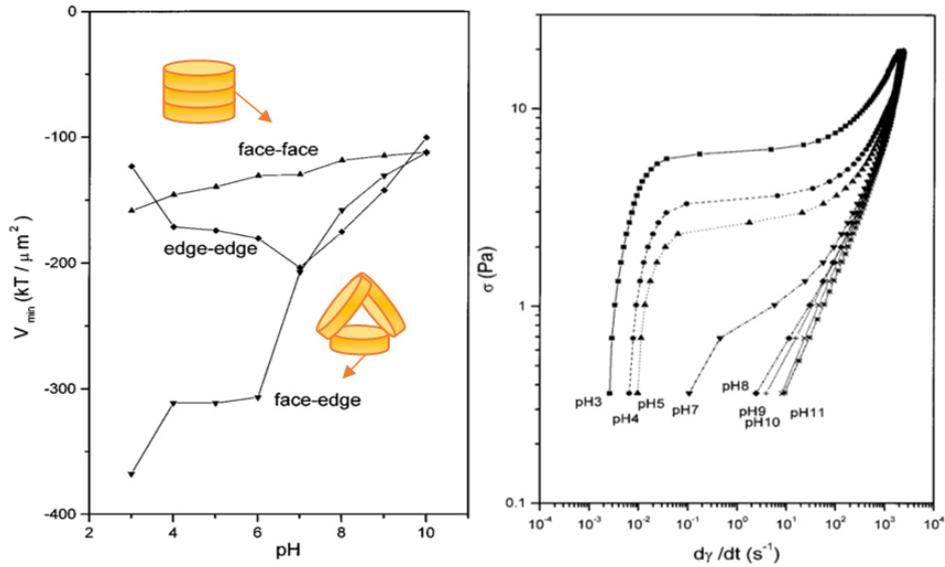


Figura 3.6: Valor mínimo de energía potencial para la interacción (F-F, E-F, y E-E) y representación en escala logarítmica de la tensión cortante y la fluidez de la montmorillonita a diferentes condiciones de pH [44].

En medio ácido el exceso de protones genera cargas negativas en el borde y por tanto tenderán a reaccionar con los aniones presentes en el medio. Si hay elementos más electronegativos que los OH^- de los grupos silanol y aluminol de los bordes, podrán producirse sustituciones en los bordes por estos aniones, y conforme va incrementándose el pH se genera más carga negativa en los bordes, como consecuencia de la reacción de los protones de los bordes con los OH^- del medio.

Los grupos $Si-O^-$ y $Al-O^-$ tenderán a reaccionar con cationes. La coagulación y carga homogénea de las láminas de arcilla a pH 8-8,5 requiere grandes cantidades de sal $NaCl$ $100mmol L^{-1}$ (figura 3.8). Mediante la disminución del pH alrededor de 6 obtuvieron geles viscoelásticos y verificaron que existe interacción atractiva entre las partes con cargas opuestas de las partículas laminares [45].

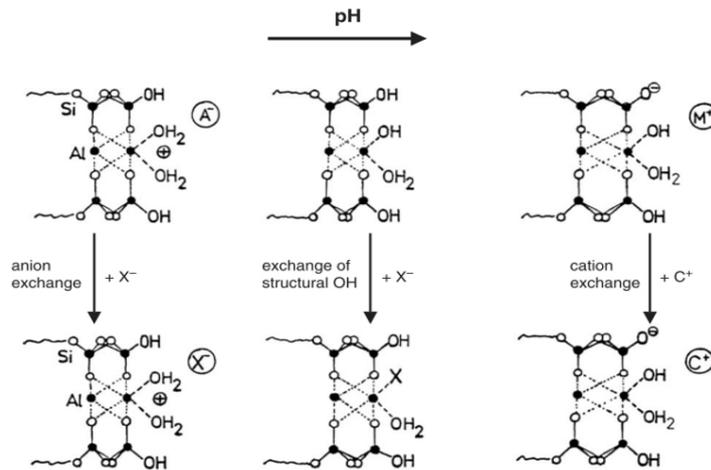


Figura 3.7: Dependencia del pH y reacciones de intercambio en los bordes de las arcillas laminares 2:1 [45].

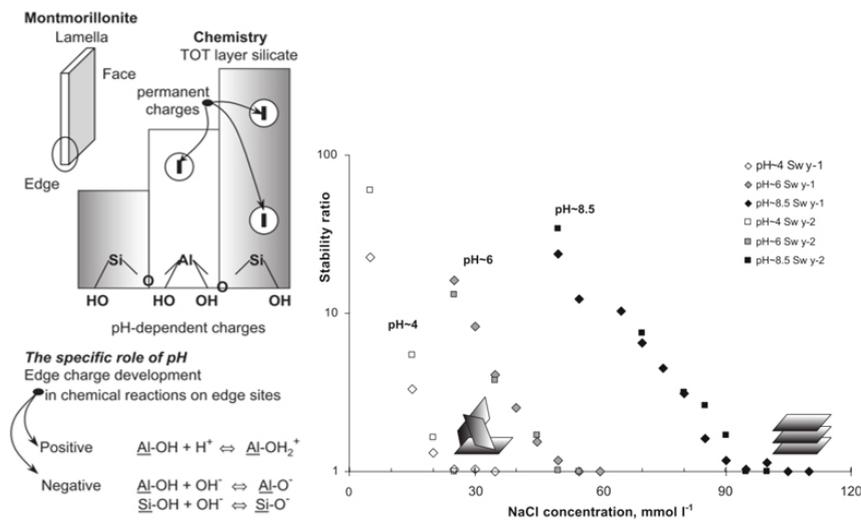


Figura 3.8: Izquierda: sensibilidad de la montmorillonita al pH en función de la concentración del electrolito. Derecha: representación de la estructura y los bordes de la montmorillonita. Reacciones en los bordes en función del pH [45].

Propiedades mecánicas

Las propiedades reológicas de las arcillas se expresan en forma de parámetros, que definen el estrés y la tensión en función del tiempo. El esfuerzo cortante máximo que la arcilla puede resistir bajo unas condiciones de contorno definidas, se conoce como "fuerza/strength". Estos parámetros se determinan utilizando dispositivos de compresión ordinarios, tales como equipos de prueba triaxial, o máquinas de compresión uniaxial simple. En la [figura 3.9](#) se representa la gráfica típica del comportamiento de tensión/deformación de una arcilla tipo bentonita natural. Debido a la ligera cementación en la naturaleza, este material es un poco más fuerte que una arcilla alterada artificialmente. El fallo se produce a una deformación axial de alrededor de 3 %, para una tensión de compresión de 2,5 MPa [46].

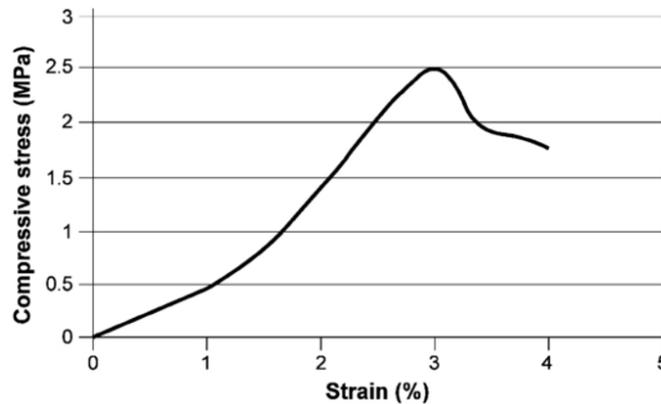


Figura 3.9: Ejemplo de test uniaxial de una bentonita natural con una densidad con la arcilla saturada de 2100 kg/m^3 [46].

Adsorción

La capacidad de hinchamiento e intercambio de los iones que compensan la carga de las estructura de algunas clases de arcilla tipo esmectita es variable en función de la propia naturaleza de las arcillas, y de las condiciones de preparación y manipulación. El control del fenómeno de la adsorción de cationes de diferente naturaleza en estas estructuras, ha suscitado interés en las últimas décadas [47]. La adsorción en las esmectitas está controlada por dos mecanismos principales:

- Adsorción independiente del pH: atribuida generalmente al intercambio catiónico en el espacio interlamilar, como resultado una interacción electrostática entre los iones y la carga negativa permanente.

- Adsorción dependiente del pH: como resultado de reacciones de formación de complejos superficiales similares a las de los óxidos.

En 1999 proponen un modelo sobre la adsorción de iones metálicos en la montmorillonita. Los autores emplean el modelo propuesto para comparar la adsorción de la arcilla con óxidos [48]. En concreto, el aumento de la concentración superficial de protones con la disminución de la fuerza iónica se reproduce con éxito, y encuentran una dependencia más débil con el pH en la adsorción de los iones con la arcilla que con los óxidos.

Pero el interés en este trabajo no radica en la adsorción de iones metálicos, sino en la adsorción de especies colorantes para su refuerzo. Las interacciones entre colorantes orgánicos y diferentes clases de arcillas se han estudiado desde hace décadas. En concreto con montmorillonita tratada con ácido, se observó que al intercambiar colorantes leuco derivados como el azul de metileno, se obtenían complejos con colores vivos y mayor estabilidad a la luz, gracias a la posición en el espacio interlamilar de la arcilla de los colorantes. En el trabajo estudiaron la influencia del pH en la cantidad de colorante adsorbida (figura 3.10) y vieron que con la arcilla tratada con ácido era capaz de adsorber mayor cantidad de colorante, aunque la resistencia a la luz fue independiente de las condiciones de pH en el intercambio [49].

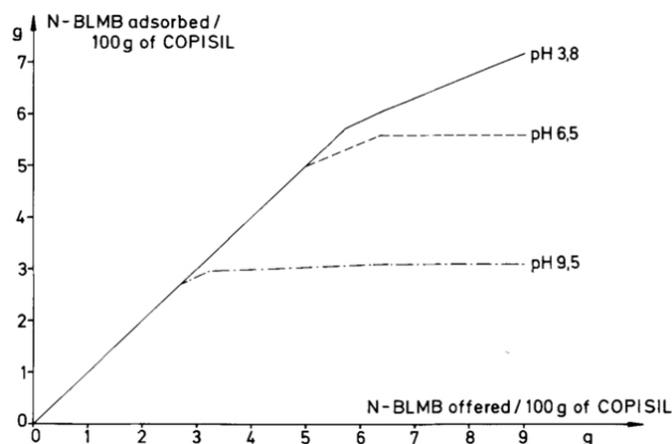


Figura 3.10: Efecto del pH en la adsorción del leuco derivado de azul de metileno con la montmorillonita tratada con ácido COPISIL [49].

Además de las cantidades de colorante que son capaces de intercambiarse en las esmectitas, se ha trabajado a lo largo de los años en comprender la disposición de las moléculas de los colorantes en esta clase de estructuras. Se han estudiado

los tipos de agregados de las moléculas de colorante y su orientación, con el fin de explicar los cambios espectrales de los colorantes tras su incorporación en las estructuras de las arcillas. La interacción molecular entre los cromóforos intercalados con sus vecinos y su orientación en las galerías de la arcilla influyen en las propiedades funcionales y ópticas del material resultante como por ejemplo la fluorescencia [50].

Estudiando por ejemplo, la adsorción del Azul de Metileno (MB) en disolución acuosa con Laponite (arcilla sintética 2:1) intercambiada con Na^+ , Cs^+ y iones de tetra-etil-amonio observaron que: con cargas bajas de colorante predomina la forma de monómero, pero con forme incrementa la carga del colorante aparecen dímeros y trímeros (o agregados mayores), siendo esta última la especie más importante cuando la carga es igual o mayor que la capacidad de intercambio iónico del sodio. La distribución de las moléculas sobre la superficie es dependiente del tiempo, debido a los cambios en la agregación de las partículas de arcilla. Una pequeña cantidad de MB se protona por los cationes de las moléculas agua coordinadas en la arcilla Cs^+ -Laponite, y en menor medida sobre el Na^+ -Laponite. La concentración relativa de los agregados de colorante dependen de:

1. El tipo de colorante y la carga (MB).
2. El disolvente: Probaron dos, el agua y etanol.
3. La arcilla: tamaño de partícula, tipo de catión de intercambio, condiciones de dispersión.

Después de obtener los espectros de las suspensiones de arcilla con el colorante, observaron los desplazamientos en los máximos de absorción para cada una de las especies formadas en la arcilla o en disolución (figura 3.11). Se observa como al incrementar la carga de colorante, las especies que se forman a menores longitudes de onda incrementan su proporción, es decir, incrementa la aparición de trímeros y agregados de mayor tamaño, como cabía esperar. También se dieron cuenta de que con el paso del tiempo y la misma carga de colorante, hay cambios en la clase de agregados formados. Se desplaza el equilibrio de la reacción a la formación de agregados: $2(\text{MB}) \rightleftharpoons (\text{MB})_2$. Compararon dos disolventes y vieron los efectos en la formación de mayor o menos cantidad de agregados [51].

La dependencia de la formación de agregados con el tiempo, fue objeto de estudio con arcillas sintéticas y naturales. La evolución de los espectros con el tiempo mostró que hay migración de los monómeros a los dominios internos de la arcilla, y al mismo tiempo se deshacen los grandes agregados (figura 3.12). A raíz de los resultados se asignan las bandas del espectro a los agregados, monómeros, y monómeros protonados del colorante [52].

Además de la absorbancia en el visible, se han empleado técnicas de fluorescencia para determinar la formación de las diferentes clases de agregados moleculares

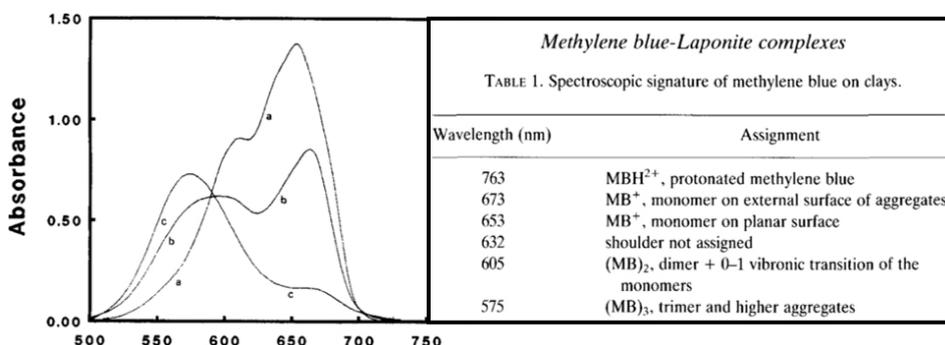


Figura 3.11: Espectros de absorción del MB en dispersión acuosa con Na⁺-LAP: a) 1%; b) 10%; c) 100% de Na⁺-CEC. Tiempo de intercambio un día. Tabla de asignación de bandas del MB en las arcillas [51].

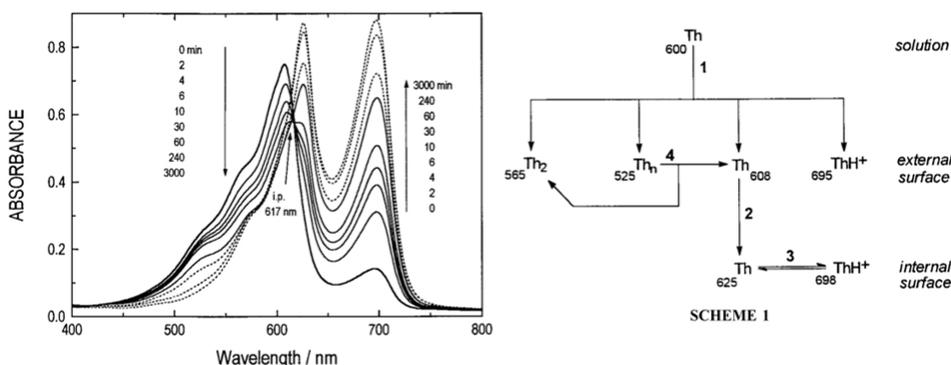


Figura 3.12: Espectro de Tionina(Th) $1.7 \times 10^{-5} M$ en presencia de montmorillonita (0.67g/l, 3.4%CEC) [52].

en colorantes como la Rodamina 6G (R6G) adsorbida en sepiolita. Los desplazamientos espectrales en las bandas de absorción/emisión, pueden deberse a la formación de agregados entre los monómeros del colorante, y a la interacción entre los electrones- π del colorante aromático, y los pares libres de electrones de los átomos de oxígeno de la superficie de la arcilla.

En la evolución de los máximos de emisión fluorescente del colorante (figura 3.13), se observa como desciende la longitud de onda de emisión con el aumento de la cantidad de colorante intercambiado, cuando se agita la dispersión 10 minutos. Si

se deja una semana, el descenso es más acusado, pero se recupera a partir del 20 % de CEC, y a partir del 50 % se igualan los máximos con los obtenidos agitando durante 10 min. Los resultados sugieren que el R6G se adsorbe en dos entornos distintos: uno predominante para cargas bajas de colorante (<4%CEC) al agitar durante 10 min, y el segundo aparece a cargas intermedias (4-12%CEC) y las muestras agitadas durante una semana. Entonces deducen que las moléculas de colorante se adsorben en la superficie de la sepiolita en el primer caso, y en el segundo caso las moléculas se han adsorbido en el espacio entre los canales de la arcilla [53].

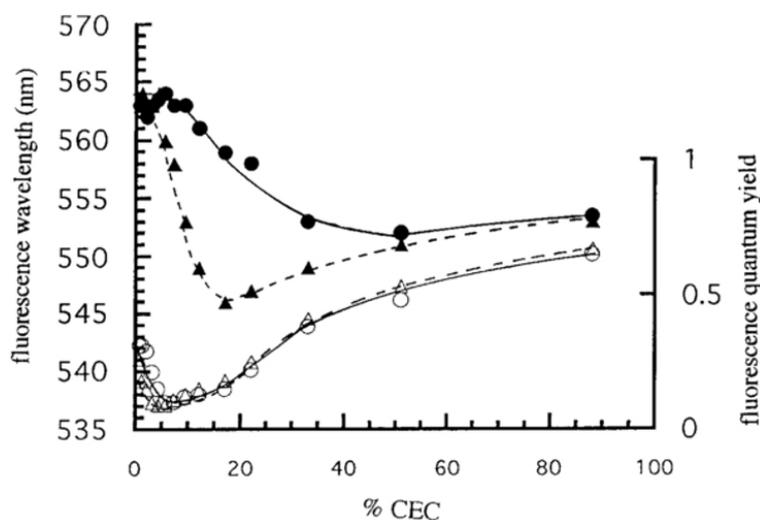


Figura 3.13: Evolución de la longitud de onda máxima de fluorescencia (símbolos llenos) y el rendimiento cuántico (símbolos vacíos, de la Rodamina 6G en diferentes concentraciones (%) con sepiolita agitada durante 10 min (puntos redondos), y durante una semana (triángulos) [53]

Los estudios han ido más allá buscando la orientación de las moléculas de los colorantes en la arcilla, empleando diferentes técnicas de espectroscopía como la infrarroja de Fourier polarizada [54]. También se han clasificado los agregados en función de su orientación como agregados tipo J o tipo H, mediante espectroscopia visible [55, 56]. El interés de estos estudios radica en identificar los desplazamientos espectrales de las especies fotoactivas en las arcillas, y poderlo relacionar con las propiedades ópticas resultantes de la interacción.

Los cationes de intercambio de la arcilla, también afectan a la formación de una u otra clase de agregados. Los agregados tipo H, que se caracterizan por asociaciones tipo sándwich, debido a las repulsiones electrostáticas de las interacciones

dipolo-dipolo entre los cationes, absorben la luz a energías significativamente superiores a los monómeros aislados del colorante. Por otro lado los agregados tipo J, característicos de las asociaciones tipo cabeza-cola, absorben la luz a longitudes de onda superiores y son fluorescentes. Que sea más propicia la formación de uno u otro tipo de agregados dependerá del tipo cationes en la arcilla, y el tiempo de agitación entre arcilla y colorante [57].

Otros investigadores intentaron aislar y explicar la influencia de la densidad de carga de las láminas de la montmorillonita en los agregados formados. Emplearon arcillas con carga controlada (MCP), como materiales huésped para intercalar un colorante de láser con el fin de aclarar la influencia de la densidad de carga de la capa en la orientación y agregación. Aplicaron el esquema de caracterización combinando espectroscopia UV-vis polarizada y PXRD (difracción de rayos X en polvo). Encontraron que a mayor densidad de carga mayor formación de agregados tipo H, dispuestos perpendicularmente a la capa de arcilla y que el espaciado basal se rige principalmente por el grado de agregación de colorante[58] (figura 3.14).

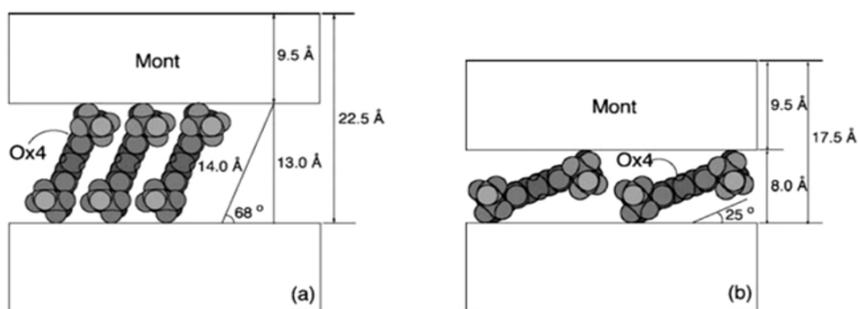


Figura 3.14: Orientación del colorante (Oxacina 4) en el espacio interlamina de la montmorillonita [58].

La Rodamina 6G se empleó también para comprobar el efecto del tamaño de los iones de intercambio de la montmorillonita en la adsorción del colorante, y en la posibilidad de formación de diferentes clases de agregados moleculares. Las diferentes clases de agregado, de nuevo se determinaron con la técnica de espectroscopia de fluorescencia. Concluyeron que los iones Na^+ y Li^+ , no están unidos fuertemente a la superficie del siloxano de la montmorillonita, pero están hidratados, tienen movilidad, y son relativamente fácilmente intercambiables por los cationes del colorante.

La débil unión entre los iones Na^+ y Li^+ hidratados y la arcilla, el espesor de la doble capa eléctrica, y el hinchamiento macroscópico de estos sistemas coloidales, generan buenas condiciones para la adsorción y la formación de los agregados

de los colorantes. En cambio los iones de mayor tamaño como el Rb^+ y Cs^+ , tienen menor tendencia a la hidratación, y están parcialmente ligados vía fuerzas electrostáticas directas a los átomos oxígeno del siloxano. Como consecuencia, los coloides de estas arcillas tienen una doble capa eléctrica más fina, que se traduce en menor hinchamiento. Estos efectos, reducen mucho la tendencia de estos sólidos a la formación de agregados del colorante [59].

Modificación

Se han encontrado innumerables aplicaciones para las arcillas minerales, y la diversidad de aplicaciones sigue en aumento. Esto se debe a la gran variedad de arcillas y arcillas minerales disponibles, pero sobre todo a la facilidad con la que se pueden modificar esta clase de materiales. Hay diferentes métodos para la modificación de las arcillas tipo 2:1[60]:

1. Intercambio iónico con cationes inorgánicos y complejos catiónicos,
2. intercambio iónico con cationes orgánicos,
3. enlaces con aniones orgánicos e inorgánicos, principalmente en los bordes,
4. grafitización de compuestos orgánicos,
5. reacciones con ácidos,
6. apilamiento con diferentes tipos de cationes poli-(hidróxidos metálicos).
7. polimerización interlaminar o intrapaticular,
8. deshidroxilación y calcinación,
9. exfoliación y reagregación,
10. tratamientos físicos como liofilización, ultrasonidos y plasma.

Es sabido que la adsorción de moléculas en las esmectitas se llevan a cabo mediante diferentes interacciones químicas: puentes de hidrógeno, interacciones ion-dipolo, enlaces coordinados, reacciones ácido base, transferencias de carga y fuerzas de van der Waals. Por ejemplo, las moléculas polares como alcoholes, aminas, amidas, aldehídos y nitrilos forman complejos intercalados con las esmectitas[61].

Aunque las arcillas tipo esmectita adsorbe fundamentalmente cationes, se han realizado estudios sobre la adsorción de colorantes con diferentes cargas en disolución o dispersión, bien modificando los colorantes para obtener su derivado catiónico [17], o modificando las propias arcillas para cambiar la tendencia de adsorción [62].

Otra línea de investigación que ha generado interés y conocimientos sobre la adsorción de colorantes por las arcillas tipo esmectitas, ha sido la limpieza de aguas residuales [63, 64]. Además se ha investigado en el efecto de las variables de la dispersión como la temperatura, la concentración de sólidos, el pH, en la adsorción de diferentes clases de colorantes (figura 3.15). Se dieron cuenta de que mediante la modificación de las arcillas intercalando otros compuestos como los tensioactivos conseguían incrementar la adsorción de los colorantes [65].

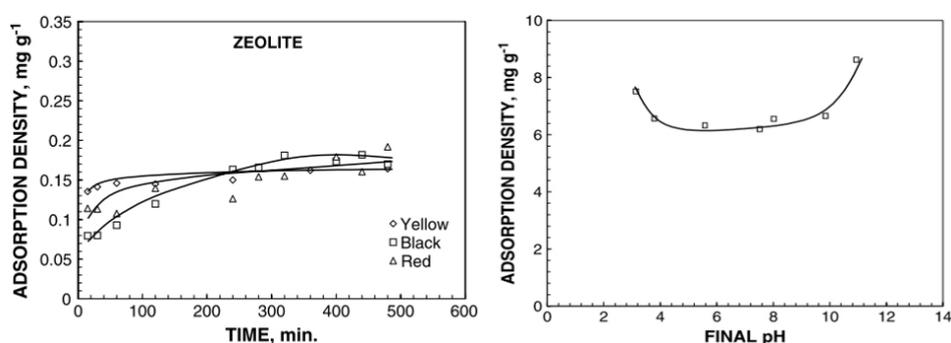


Figura 3.15: Izquierda: efecto del tiempo de dispersión en la capacidad de adsorción de la zeolita natural, con los diferentes colorantes reactivos a pH 6.5. Derecha. Efecto del pH en la capacidad de adsorción de la Zeolita modificada, con un colorante reactivo [65].

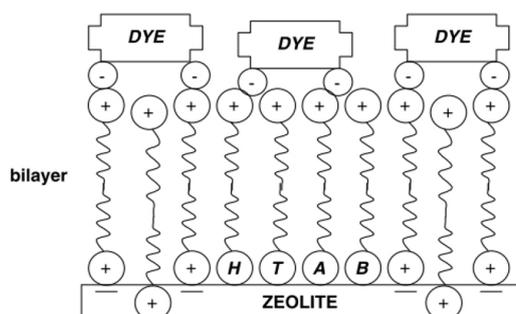


Figura 3.16: Ilustración esquemática sobre la interacción de los aniones del colorante con la amina cuaternaria en la zeolita [66].

Por lo tanto, la incorporación de compuestos orgánicos de diferentes estructuras se ha ido estudiando a lo largo de los años con diferentes fines y aplicaciones, como el intercambio de surfactantes, para aplicaciones en cosmética y para la adsorción de compuestos concretos [66], la polimerización y calcinación de materiales orgánicos

en el espacio interlaminar, para conseguir carbones activos [67], la intercalación de cationes órgano-amonio, para obtener materiales con propiedades ópticas no lineales [68], la modificación con quitosan, para la adsorción de colorantes y aplicaciones bactericidas [69], etc. Aunque una de las aplicaciones más comunes ha sido la compatibilización con los polímeros, con el fin de mejorar las propiedades del material compuesto que se genera [70].

Las llamadas organoarcillas se han comercializado y se emplean por su compatibilidad con distintas matrices poliméricas. Sin embargo las prestaciones no están optimizadas para toda clase de materiales, y por ello se sigue investigando en modificadores de las nanoarcillas que mejoren la exfoliación en las matrices en las que se aplican. La modificación de la superficie de las arcillas con silanos ha suscitado gran interés por las propiedades versátiles que confieren los silanos a las arcillas, y por sus aplicaciones en ingeniería ambiental. Estos conocidos *agentes de acoplamiento*, se incorporan en arcillas como la montmorillonita y se obtiene con ello la completa exfoliación de las láminas de la arcilla en polímeros como el PVC [71].

A la hora de modificar las nanoarcillas con silanos, se deben tener en cuenta los disolventes empleados en la intercalación. Se ha demostrado que el emplear disolventes no polares mejora la adsorción de las moléculas de diferentes clases de silanos, sin embargo, la capacidad de hinchamiento de la montmorillonita queda reducida por las interacciones que se generan entre los oligómeros de los silanos, y las láminas de la nanoarcilla. Por lo tanto la elección del disolvente influirá en las propiedades del compuesto resultante tras el proceso de intercalación con los silanos (figura 3.17) [72].

En el estudio de la influencia de los disolventes empleados en la modificación de la montmorillonita con silanos también se han realizado pruebas mezclando tipos de disolventes. Se ha demostrado que para conseguir que los silanos se incorporen en el espacio interlaminar de la arcilla se requiere la presencia de agua. Sin embargo, al emplear un 50 % de etanol en agua, aún se incrementa más el espacio interlaminar de la arcilla, determinado con DRX. Según las condiciones en el proceso de modificación del silano con la arcilla se pueden obtener productos intercalados, con enlaces covalentes adsorbidos, o lo que llaman “*injerto*” (figura 3.18). El silano adsorbido e intercalado predomina cuando se emplea agua, agua y etanol al 50 %, y agua y etanol al 80 % [73]. Por este motivo acaba incorporándose la mezcla al 50 % de agua y etanol en el proceso de síntesis llevado a cabo en los experimentos de esta tesis.

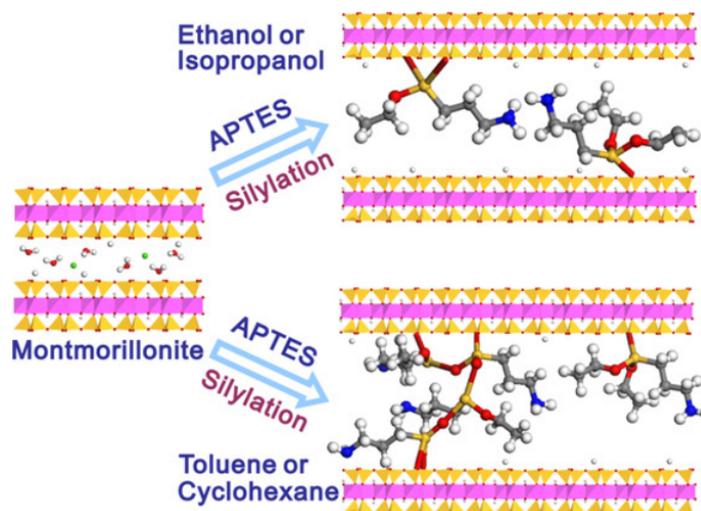


Figura 3.17: Ilustración esquemática de la modificación de la Montmorillonita con silano APTES, con diferentes disolventes [72].

Así pues el éxito en el proceso de la modificación con silanos de arcillas del tipo de la montmorillonita, dependen de:

- la reactividad de la superficie de la arcilla, como la cantidad de grupos hidroxilo presentes.
- las características del silano, como el número de grupos funcionales y su configuración.
- las condiciones de la reacción, como la polaridad del medio y la temperatura.

La generación de injertos dependen también de estas condiciones. Los bordes rotos de las arcillas tipo 2:1 son los sitios más reactivos para que se den los injertos. La vinculación entre los componentes orgánicos y minerales de arcilla a través de enlaces covalentes en los silanos puede superar la mayoría de deficiencias de las arcillas modificadas con tensoactivos [74].

También resulta interesante la combinación de agentes de acoplamiento tipo silano con tensoactivos para obtener diferentes propiedades en las arcillas modificadas. El orden en el que se modifiquen las arcillas, y las condiciones de síntesis, determinarán las propiedades finales del producto. Un estudio habla sobre el efecto de “bloqueo” de la montmorillonita al intercalarla con el silano APTES, y después intentar incorporar el tensoactivo CPB.

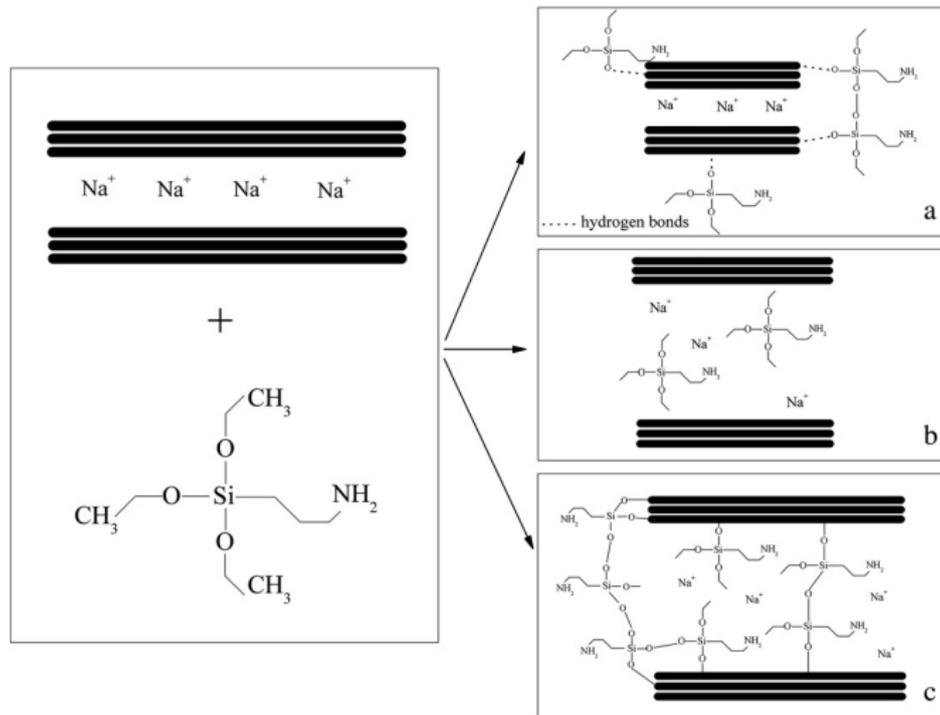


Figura 3.18: Diferentes interacciones posibles, entre el silano γ APS y la Montmorillonita: a) silano adsorbido; b) silano intercalado; c) silano injertado [73].

La condensación de las moléculas del silano, los silanos hidrolizados, y los grupos silanol adyacentes de los extremos de las láminas de la montmorillonita, generó un puente entre las láminas de la arcilla con un espaciado de 2,09 nm. Este efecto de “bloqueo” de la montmorillonita, fija el espaciado entre las láminas de la arcilla en función de la estructura del silano. El que lograran además intercalar el tensoactivo, sugiere que estos sólidos pueden incorporar determinados compuestos que pueden a su vez actuar como portadores o ligantes [75].

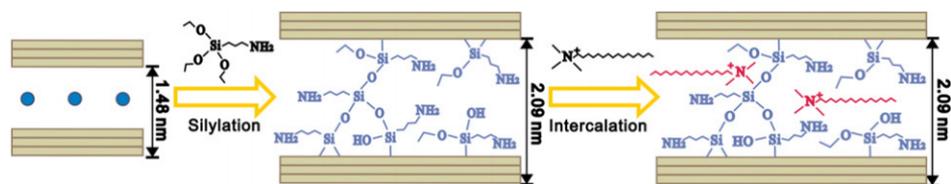


Figura 3.19: Esquema del proceso de incorporación del silano APTES en la montmorillonita, y la siguiente incorporación del tensoactivo CPB [75].

3.2.3 Hidrotalcita

La mayoría de los colorantes que se encuentran en la naturaleza son de carácter aniónico (subsección 3.1.3), por lo que en principio, éstos no pueden ser adsorbidos por arcillas de intercambio catiónico, sin pasos previos de modificación, del propio colorante, o de la superficie de la nanoarcilla (subsección 3.2.2). Por ello se encuentra en la bibliografía que, para la separación de colorantes tipo aniónico en aguas residuales, se utilizan arcillas de intercambio aniónico tipo hidrotalcita [76]. La estructura de estas arcillas también es laminar, y la diferencia principal con respecto a la montmorillonita, es que para compensar la carga de las láminas de la arcilla, se incorporan en la estructura aniones, generalmente carbonatos, como se observa en la figura 3.20 [77]. La fórmula general de estos compuestos es $[M_{1-x}^{II} M_x^{III} \cdot (\text{OH})_2] A_x^{n-} \cdot (\text{OH})_2$, donde $M^{II} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \dots$; $M^{III} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \dots$; $A^{n-} = \text{CO}_3^{2-}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \dots$; y x varía entre 0.2 y 0.33 [78].

Estas arcillas también se pueden clasificar como nanoarcillas porque en una de sus dimensiones las láminas que las componen son de tamaño inferior a 20 nm. Por su estructura se las clasifica como “*layered double hydroxides*” (LDH). Los compuestos con estructura tipo hidrotalcita o LDH, han ido creciendo en interés por su diversidad de aplicación en campos como medicina, catálisis, etc [79].

La adsorción de aniones de diferentes clases por los compuestos LDH, se pueden realizar por diferentes métodos. El más sencillo es el de adsorción directa en dispersión. En este caso la adsorción viene limitada por la cristalinidad del sólido, el tamaño de los aniones que se pretenden adsorber, la polaridad del medio, la temperatura, y el pH [80-82]. El segundo método es de la calcinación. Se ha demostrado que los compuestos LDH tienen memoria de forma, por lo que los óxidos de Magnesio y Aluminio que se obtienen calcinando las hidrotalcitas entre 400-500°C se reconstruyen cuando se ponen en contacto con agua y diferentes aniones presentes en disolución. Estos aniones se incorporarán a la nueva estructura recompuesta de la arcilla [83-85].

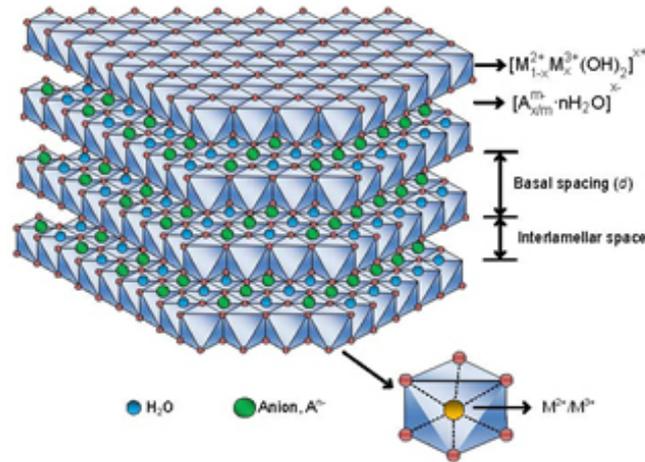


Figura 3.20: Estructura básica de la hidrotalcita [79].

Por último, el método de la coprecipitación consiste en sintetizar arcillas tipo hidrotalcita, con algún anión o compuesto en concreto que se incorpore a la estructura [86].

Estos métodos pueden emplearse para modificar la superficie de la arcilla con compuestos tipo tensoactivos, o silanos, con el fin de modificar la capacidad de adsorción de las arcillas tipo hidrotalcita. Además, igual que se ha estudiado con la montmorillonita, esta clase de arcillas pueden ser un refuerzo para colorantes tipo aniónico, como los colorantes naturales, generándose otra nueva clase de nanopigmentos. El alcance de las propiedades de estos pigmentos híbridos, dependerán de la clase de interacciones que se consigan. Si la interacción es superficial como se observa en la figura 3.21, se conseguirá una buena capacidad de coloración de materiales, y se protegerá del ataque químico a las moléculas del colorante. Sin embargo las moléculas de colorante quedarán expuestas a radiación UV y ataques químicos, y problemas de migración en determinados medios [87].

El tema de la incorporación de colorantes naturales en hidrotalcitas es reciente, y hay pocas publicaciones en esta línea de creciente interés (figura 3.22). Queda demostrado, igual que con la montmorillonita, que modificando previamente las hidrotalcitas con compuestos tipo tensoactivos y/o silano, se pueden mejorar las propiedades de adsorción de estas arcillas [88], y cambiar el tipo de interacciones de los colorantes que se tratan de incorporar en su estructura [89, 90].

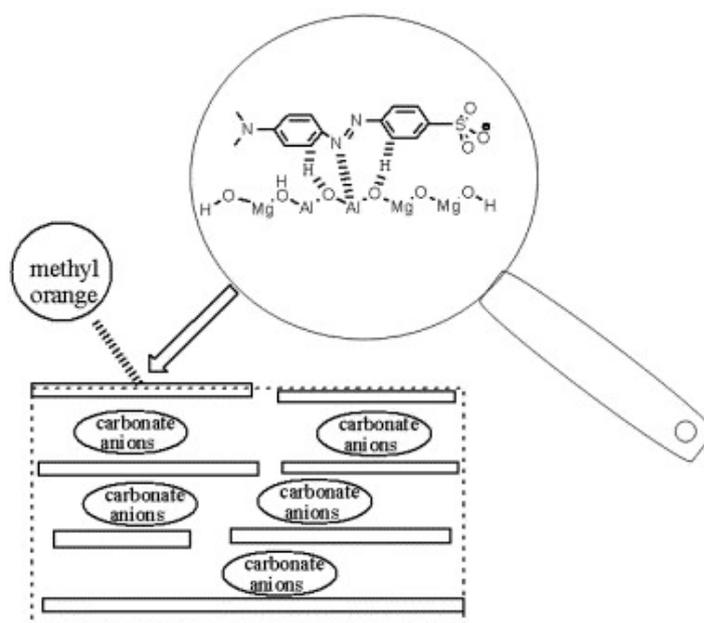


Figura 3.21: Esquema de la interacción superficial del colorante Naranja de Metilo en la estructura de la hidrotalcita [88].

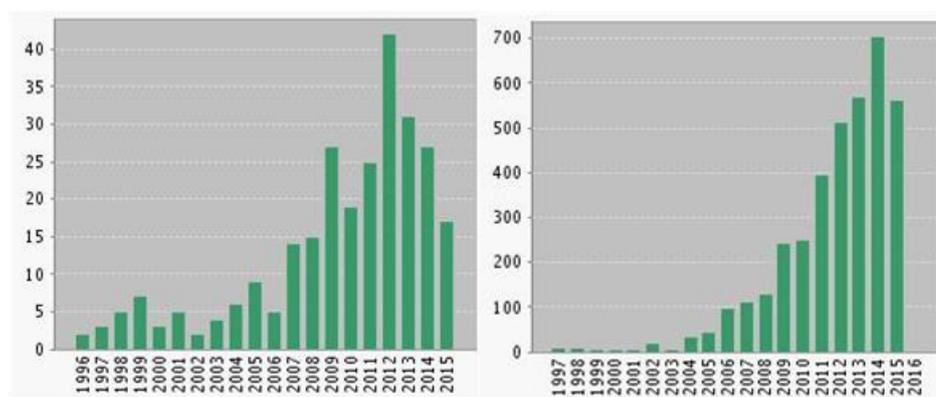


Figura 3.22: Evolución de las publicaciones y citas con el tema: "hydrotalcite and dyes".

La búsqueda de mejora de las interacciones entre colorantes naturales y nanoarcillas tipo hidrotalcita, o como se vio en [subsección 3.2.2](#) con la montmorillonita, está en proceso. Obtener pigmentos híbridos naturales con las suficientes prestaciones para salir al mercado es el objetivo principal que se perseguirá a lo largo de este trabajo [Capítulo 4](#).

3.2.4 Materiales compuestos: polímeros y nanoarcillas

La búsqueda de nuevos pigmentos resistentes y sostenibles, es la causa de la aparición y crecimiento en los estudios sobre la generación de pigmentos híbridos, que imitan los métodos de colorear de civilizaciones tan antiguas como la Maya. El Azul Maya es un pigmento famoso que se utilizó ampliamente en la pintura de murales, cerámicas, esculturas y arte de lujo en Mesoamérica, e incluso como agente terapéutico en la época precolombina. El Azul Maya puede describirse como un material híbrido orgánico-inorgánico que se obtiene al incorporar el Azul Índigo, extraído de las hojas de la planta, en la matriz de la arcilla tipo paligorsquita, un filosilicato de estructura fibrilar. La incorporación del colorante se realiza a altas temperaturas, para conseguir generar los enlaces entre ambos compuestos. Este proceso ha sido ampliamente estudiado y replicado con el fin de obtener mayor gama de colores, igualmente estables a las condiciones atmosféricas [91-94].

La incorporación de colorantes en las matrices inorgánicas ofrece ventajas importantes, como la mayor estabilidad a la temperatura, y el descenso de la degradación por otros factores ambientales, como la exposición a la luz, o el ataque químico [95, 96]. En función de los compuestos escogidos para la síntesis del pigmento híbrido se deberán ajustar las variables del proceso, como la relación sólido-líquido, fuerza iónica, temperatura, velocidad de agitación y el pH, que alteran la capacidad de absorción del componente inorgánico como se verá a continuación, y permitirá ajustar el color percibido

También para la mejora de propiedades se emplean los silicatos laminares en los polímeros como elemento de refuerzo, generando los conocidos “*nanocompuestos híbridos orgánico-inorgánico*”. Estos materiales fundamentan su interés en la mejora de las propiedades de la matriz polimérica, si se consigue la exfoliación de la nanoarcilla. Pero no es sencillo conseguir la separación de las láminas en la matriz polimérica, debido a la tendencia a la formación de agregados tactiodes, y a la incompatibilidad de las láminas hidrofílicas de las arcillas con los polímeros hidrófobos ingenieriles. Por ello, se buscó la modificación de las nanoarcillas con compuestos tipo surfactantes, obteniendo las conocidas “*organo-arcillas*”. Con esto se pretende conseguir compatibilizar estos materiales y así mejorar las propiedades del polímero en el que se apliquen. Se mejoran desde las propiedades mecánicas y térmicas, a las propiedades de barrera de polímeros de todas clases [97].

Una de las arcillas más empleadas para el refuerzo de polímeros industriales ha sido la montmorillonita, y una de las formas más empleadas para compatibilizar la arcilla con las matrices poliméricas ha sido la modificación de su superficie con compuestos orgánicos. Dependiendo de la fuerza de las interacciones interfaciales entre la matriz polimérica y el silicato laminar (modificado o no), se pueden obtener tres clases de nanocompuestos (figura 3.23):

1. Intercalados: La intersección de la matriz polimérica en el silicato sucede en una forma cristalográfica regular, independientemente de la proporción de arcilla y polímero. Los nanocompuestos suelen intercalar pocas moléculas de polímero y las propiedades del nanocompuesto se asemejan más a las del silicato.
2. Floculados: Conceptualmente son iguales que los intercalados, sin embargo las láminas del silicato se encuentran floculadas debido a la interacción “*cola-cola*”.
3. Exfoliados: Las láminas de la arcilla se encuentran separadas individualmente en el continuo de la matriz polimérica. La carga es bastante menor que las del tipo intercalado.

También se agrupan en tres grupos principales los métodos de preparación de nanocompuestos con polímeros y silicatos laminares (PLS)[98].

1. Intercalación de un polímero o pre-polímero de la disolución: Este método se basa en el sistema en el que se ponen en contacto la disolución de un polímero o prepolímero, y la arcilla que debe ser “hinchable”. El silicato laminar se dispersa e “hincha” previamente en el disolvente y cuando se pone en contacto con la disolución del polímero este desplaza las moléculas del disolvente para quedar dispuesto en el espacio interlaminar de la arcilla.
2. Polimerización intercalada insitu: El silicato laminar se pone en contacto con la disolución del monómero del polímero que polimerizará en el espacio interlaminar de la arcilla. La polimerización puede iniciarse mediante calor, radiación o mediante la difusión de un iniciador, o su intercambio previo en la arcilla.
3. Intercalación fundida: Implica el calentamiento estático o por cizallamiento de un polímero por encima de su temperatura de ablandamiento. La ventaja de este método con respecto a los anteriores es el respeto medioambiental por evitar el empleo de disolventes orgánicos y la adecuación a los procesos industriales como extrusión e inyección. Esta última es la técnica es la que se ha empleado en este trabajo por las ventajas que se han destacado.

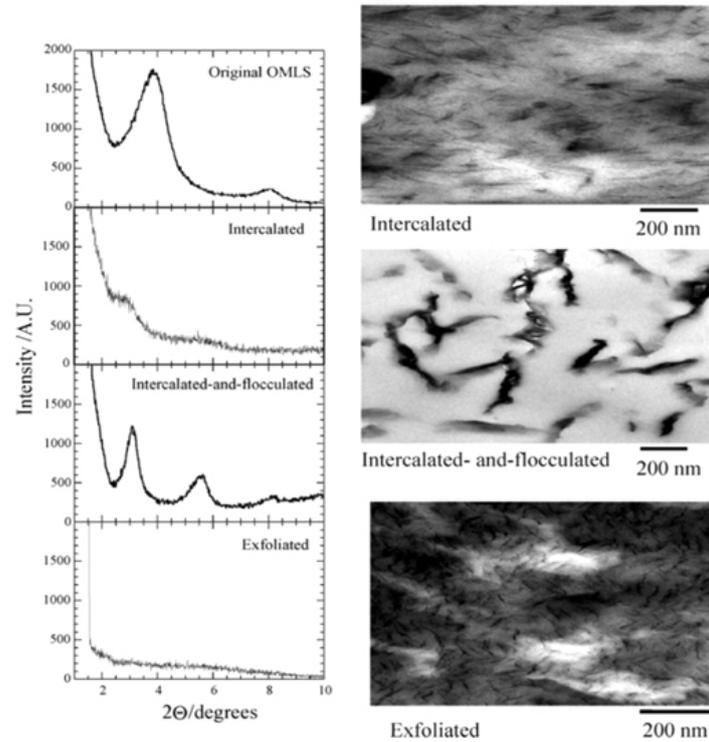


Figura 3.23: Patrones de difracción WAXD e imágenes TEM de las tres clases de nanocompuestos posibles [98].

Conseguir una buena exfoliación de las láminas de silicato, ha sido objeto de estudio con el fin de comprender los factores que intervienen en la afinidad entre las láminas del silicato y el polímero. Influyen tanto la estructura del polímero, como el compuesto intercalado en la arcilla para modificarla. La misma arcilla modificada en dos matrices poliméricas distintas presentó mayor espaciado interlaminar en el copolímero de nitrilo, que en el polietileno de alta densidad (figura 3.24), demostrando ser más compatible con el primero [99].

Las técnicas más empleadas para determinar el grado de exfoliación de las láminas de los silicatos en las matrices poliméricas son la difracción de rayos X (DRX) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la figura 3.25, se observa como en la matriz polimérica con menor carga de nanoarcilla se observan láminas de arcilla aisladas, mientras que con el 5% de carga las láminas se muestran empaquetadas [100].

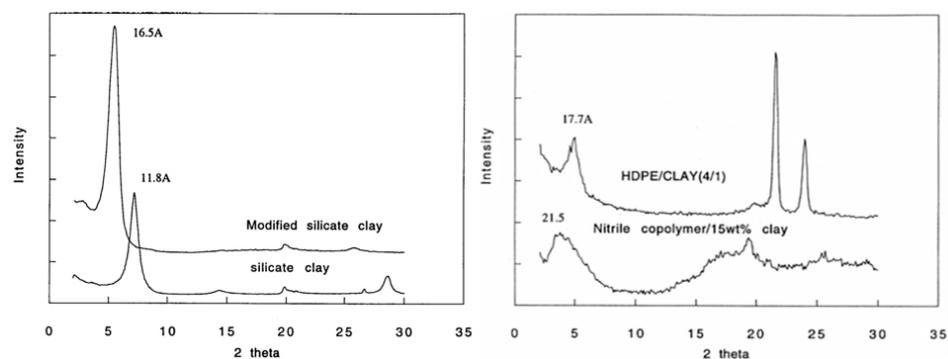


Figura 3.24: Izquierda: DRX de Na-montmorillonita y la misma arcilla modificada con dodecilamina. Derecha: DRX de los nanocompuestos con el copolímero Nitrilo y el HDPE [99].

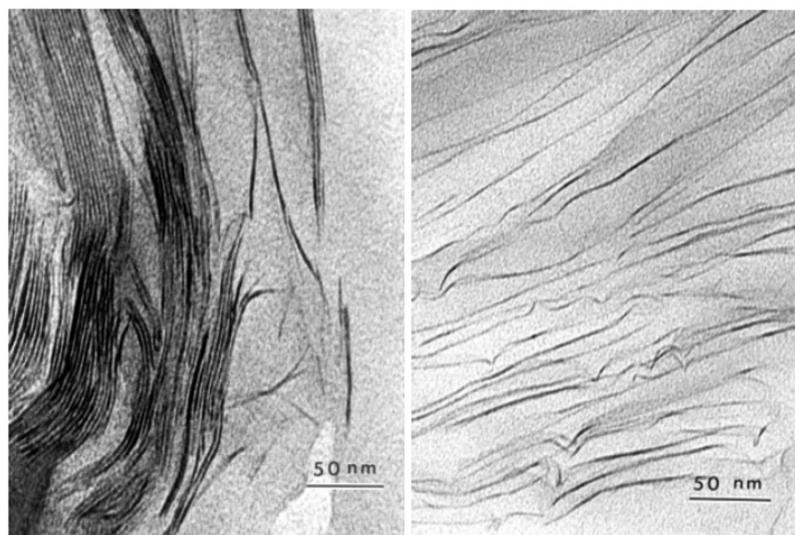


Figura 3.25: Imágenes de TEM: izquierda PS con 5% de carga de montmorillonita, y derecha con el 3% [100].

Como el objetivo principal de la incorporación de nanoarcilla en matrices poliméricas de diferente naturaleza, es el de mejorar las propiedades de los polímeros, se han realizado muchos estudios para comprobar el refuerzo conseguido (figu-

ra 3.26), la mejora de las propiedades de barrera, la resistencia a la inflamabilidad, y la posibilidad de aplicaciones biomédicas con la incorporación de las nanoarcillas [101-103].

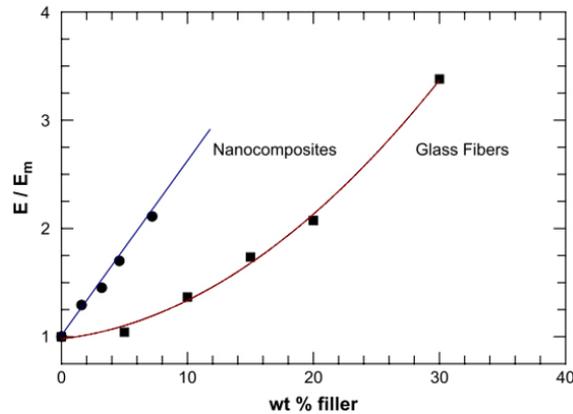


Figura 3.26: Comparación del incremento módulo de refuerzo (con respecto al módulo de la matriz polimérica) de nylon 6 reforzado con montmorillonita y fibra de vidrio [101].

Una vía para mejorar la exfoliación de las láminas de las nanoarcillas en las matrices poliméricas es el empleo de compatibilizadores. Se han realizado estudios que demuestran que se mejora la exfoliación de las láminas de la nanoarcilla en la matriz polimérica con el incremento de la concentración del compatibilizador. Como se observa en la figura 3.27, se consiguen tener completamente exfoliadas las láminas de la nanoarcilla sin que presenten ningún orden ni patrón de difracción a partir del 20% de carga del compatibilizador [104].

Las propiedades térmicas y reológicas de la matriz polimérica se verán afectadas por la cantidad de carga de nanoarcilla, y por el empaquetamiento o exfoliación de las láminas de la montmorillonita en la estructura [105]. Con las primeras adiciones de arcilla hay descenso en la temperatura de cristalización, y a partir de cierta carga empieza a incrementar la temperatura de cristalización debido al impedimento de ordenamiento de las cadenas del polímero, por la intercalación de las láminas o agregados de arcilla. Como consecuencia, por tanto, disminuye la temperatura de fusión, e incrementa ligeramente la temperatura de transición vítrea (figura 3.28).

Durante las últimas décadas, se ha llevado a cabo la investigación experimental y la modelización de la respuesta viscoelástica lineal de los nanocompuestos híbridos obtenidos mediante intercalación [106]. Esto puede explicarse por dos razones:

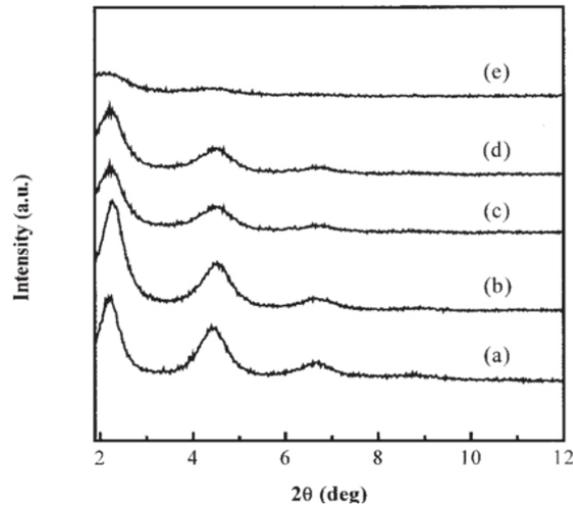


Figura 3.27: Patrones de DRX de nanocompuestos de EVA-15/montmorillonita con varias concentraciones (%peso) de PEMA-10: a) 0%, b) 2%, c) 5%, d) 10%, e) 20% [104].

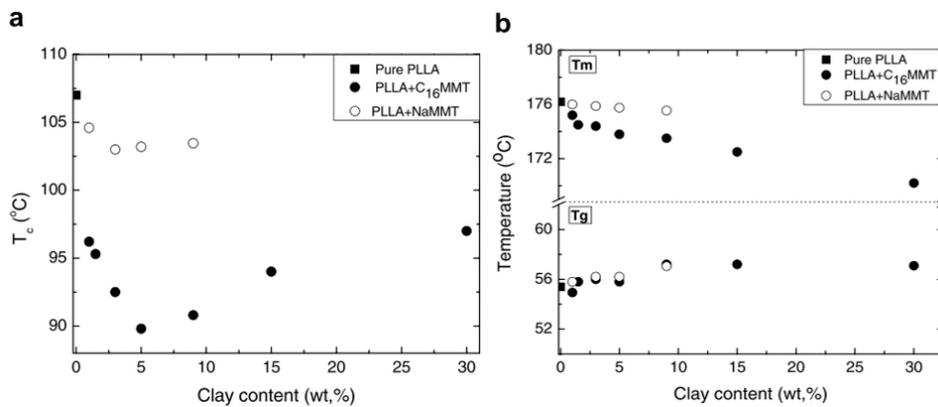


Figura 3.28: Efecto del tipo de arcilla y la concentración en la matriz polimérica de PLLA en las transiciones térmicas: a) temperatura de cristalización (T_c), b) temperatura de transición vítrea (T_g) y temperatura de fusión (T_m) [105].

1. Los ensayos reológicos proporcionan una herramienta conveniente y fiable para caracterizar nanocompuestos de polímero/arcilla.

- Las observaciones en estas pruebas son extremadamente sensibles a la concentración, tamaño, y distribución de partículas, así como a los cambios estructurales en la morfología de la matriz, impulsados por la presencia de la carga.

Emplear arcillas modificadas ya comercializadas en polímeros convencionales como el polietileno [107, 108] o el polipropileno [109] ha sido objeto de estudio para comparar la mejora de las propiedades mecánicas y de barrera, empleando en algunos casos compatibilizadores y estudiando sus efectos [110, 111].

Además combinando la capacidad de adsorción de colorantes por esta clase de nanoarcillas se han realizado pruebas de coloración con nanopigmentos de polímeros, y se han estudiado las propiedades colorimétricas a parte de las mecánicas y térmicas [112, 113]. Todo ello demuestra el interés creciente (figura 3.29) en los últimos años en el estudio en el área de estos materiales compuestos coloreados, y la posibilidad de su incorporación en los procesos de conformado de polímeros convencionales.

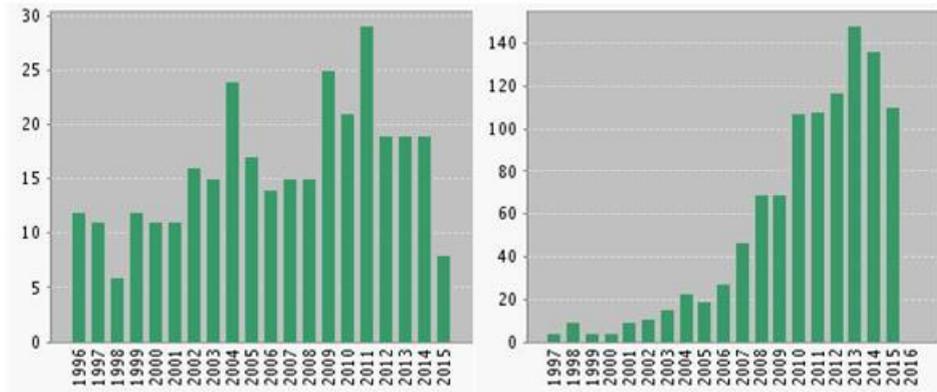


Figura 3.29: Historial de publicaciones y citas con los tópicos: “polymer”, “nanoclay” y “pigments”, indexadas en las bases de datos.

Biopolímeros con nanoarcillas

Hoy en día, la mayoría de los materiales utilizados para el envasado de alimentos no son reutilizables. Esto, sumado a que vivimos en una sociedad de consumo y de “usar y tirar”, promueve la búsqueda de prácticas sostenibles que eviten las consecuencias de la acumulación de residuos tóxicos que pueden causar serios problemas ambientales. Por esta razón, los biopolímeros surgen a partir de la necesidad de sustituir los polímeros convencionales, y se mantiene el interés en esta clase de

materiales (*“Biobased and Environmentally Benign Coatings”*. ISBN: 978-1-119-18492-8. Febrero 2016). Estos polímeros se caracterizan por la obtención a partir de materiales naturales y biodegradables como los hidratos de carbono, las proteínas de origen animal y vegetal [114]. Los polisacáridos son una de las opciones más viables por su abundancia y su biodegradabilidad [115].

La limitación del empleo de estos materiales viene generalmente por su baja resistencia al agua, y sus pobres propiedades de barrera. Una de las alternativas recientes para la mejora de las propiedades mecánicas y de barrera de los biopolímeros es la formación de nanocompuestos. Los nanocompuestos de biopolímeros, son una nueva clase de materiales preparados con bajas cantidades de nanoarcilla [116]. Se ha comprobado como con el incremento de la cantidad de montmorillonita en film preparado con alginato se disminuye notablemente la solubilidad en agua del biopolímero (figura 3.30) [117].

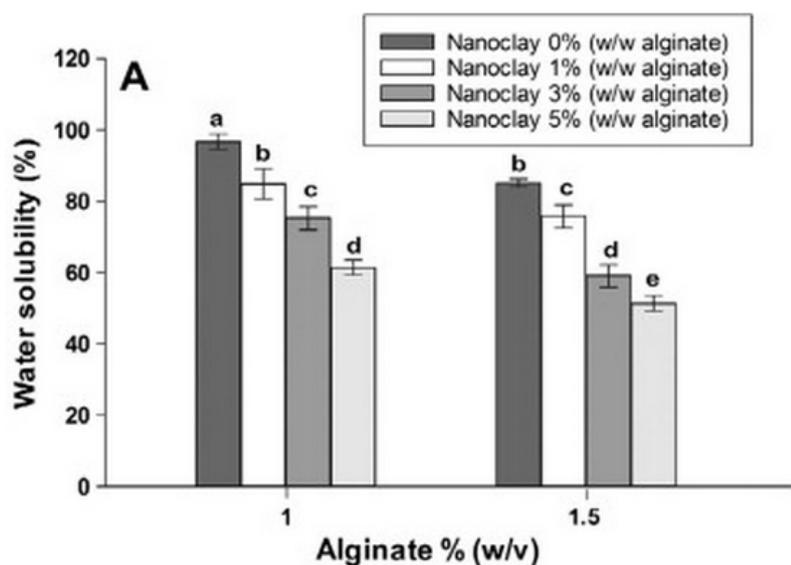


Figura 3.30: Solubilidad al agua de los films de los biopolímeros con base de alginato y diferentes proporciones de montmorillonita [117].

Cuando se consigan desarrollar bien los bionanocompuestos, sabiendo que tienen mejores propiedades mecánicas y de barrera contra la humedad, el vapor de agua y gases [118], se espera que estos materiales cumplan una serie de funciones importantes en la aplicación del envasado de alimentos. Por ejemplo, se espera que ayuden a la ampliación de la vida útil de los alimentos, mejorando la calidad de los

mismos, y la reducción la grandes cantidades de residuos que suponen los envases de plástico que se emplean actualmente.

Por este motivo, esta tesis, que empezó con la aplicación de los nanopigmentos en pinturas, y polímeros termo-plásticos convencionales, ha tomado la dirección del empleo de biopolímeros, termoplásticos y termoestables. Así, se ha abierto más el campo de aplicación de los nanopigmentos de origen completamente natural y los bionanocompuestos, en campos como cosmética y la alimentación.

Capítulo 4

Objetivos

Después de haber introducido los temas principales de este trabajo, y de haber leído los avances de la ciencia en éstos, se van a plantear los objetivos de esta tesis, para seguir avanzando en la línea de los nanopigmentos híbridos nanoestructurados.

4.1 Trabajos previos e hipótesis de partida

Durante la formación en el Grupo de Visión y Color de la Universidad de Alicante <http://web.ua.es/gvc>, la doctoranda ha realizado trabajos previos que han permitido formular las hipótesis de partida para elaborar la tesis doctoral. En particular han servido para la selección de los factores y niveles que se detallarán más adelante. La lista de las conclusiones iniciales para articular las hipótesis de partida son:

- Mediante el sistema híbrido formado entre un colorante orgánico catiónico y montmorillonita se consiguen pinturas con mayor resistencia a la degradación por la radiación UV y a la temperatura que con el colorante orgánico original. Por otro lado, el rendimiento óptico de los colorantes es superior cuando no se encuentran formando el complejo con la arcilla, pero el color que se obtiene es más puro [119].
- Para maximizar el rendimiento colorimétrico de los nanopigmentos a partir de colorantes catiónicos con montmorillonita se debe separar el estudio en función de la molécula de colorante, puesto que es muy influyente. Modificar el pH hacia valores ácidos, o la montmorillonita con una sal de amonio, no suponen una diferencia significativa en el rendimiento colorimétrico resultante. Lo mismo ocurre con la resistencia a la degradación UV. Al aplicar los nanopigmentos en polímeros termoplásticos de origen natural o sintético, se

observa que el color es más uniforme con la nanoarcilla modificada, que con la natural, y además también se obtienen mejores propiedades mecánicas y térmicas [120].

- Es posible modificar montmorillonita con colorantes naturales o sintéticos ácidos, siempre y cuando se modifique previamente su estructura, y con cambios de pH importantes. La hidrotalcita es capaz de adsorber moléculas de colorante natural o sintético aniónico, pero tan sólo en superficie, lo cual no impide que se establezcan los colorantes a la radiación UV, aunque puede propiciar a problemas de migración y de estabilidad en el refuerzo proporcionado [121].

Hipótesis

Después de los años de trabajo en el área, y con la formación adquirida, se plantearon las siguientes hipótesis:

- Es posible reforzar colorantes de origen natural, empleando la técnica del intercambio iónico, en arcillas tipo montmorillonita ó hidrotalcita, siempre y cuando se haga uso de aditivos de la superficie de la nanoarcilla.
- En la hidrotalcita es termodinámicamente favorable la adsorción de los colorantes ácidos, pero la estructura es más cerrada que la de la montmorillonita, y no se pueden albergar las moléculas en el espacio interlamilar. Se debe dar con la combinación de modificadores, o el tratamiento de la nanoarcilla que permita abrir la estructura y albergar las moléculas de los colorantes naturales.
- Es posible combinar distintas clases de modificadores como silanos y tensioactivos en la misma nanoarcilla. El orden en el que se apliquen influenciará en el resultado final de las materias colorantes que se sintetizan.
- Igual que en el proceso de tintura textil se han empleado mordientes naturales para mejorar la unión entre el colorante y las fibras textiles, se puede emplear la técnica para mejorar la unión entre los colorantes naturales y las nanoarcillas.
- Los polímeros termoplásticos o termoestables de origen biodegradable, pueden mejorar sus propiedades ópticas, térmicas y mecánicas, al incorporar nanopigmentos en su estructura.
- El diseño de experimentos es la herramienta fundamental que permitirá evaluar los efectos de distintos factores, como los modificadores y las clases de nanoarcillas simultáneamente, y en el menor número de experimentos posibles.

4.2 Objetivo principal

El principal objetivo es: Sintetizar nanopigmentos óptimos a partir de nanoarcillas y colorantes naturales para aplicaciones en biopolímeros, realizando combinaciones de aditivos en síntesis que permitan el mejor rendimiento en la aplicación final.

4.3 Objetivos específicos

A raíz del objetivo principal surgen los siguientes objetivos específicos:

- Utilizar el diseño experimental para encontrar los factores de síntesis, que realmente influyen en las prestaciones de los nanopigmentos generados a partir de:
 1. Hidrotalcita con colorantes naturales.
 2. Montmorillonita con colorantes naturales. No se dará la adsorción sin modificar las condiciones de síntesis, puesto que los colorantes en disolución tienen carácter aniónico. Este sistema se comparará con los resultados con la hidrotalcita.
- Aplicar los nanopigmentos sintetizados en una resina de origen biodegradable, con el fin de obtener materiales compuestos naturales con altas prestaciones.
- Combinar agentes de acoplamiento y tensoactivos en el proceso de síntesis, para mejorar las interacciones entre los colorantes y las nanoarcillas, a la vez que las propiedades de la resina en la que se apliquen.
- Imitar el proceso del mordentado de colorantes naturales en tintura textil con los colorantes naturales y las nanoarcillas, para determinar si el empleo de mordientes mejora la resistencia de la unión entre estos colorantes y las nanoarcillas. El objetivo, igual que en el caso anterior, es evitar problemas de migración y resistencia a lavados, agentes químicos, temperatura, envejecimiento, etc.
- Evaluar las mezclas entre los agentes de modificación superficial tipo mordiente, silano y tensoactivo.
- Determinar el orden en el que deben aplicarse las modificaciones de las nanoarcillas en la síntesis para conseguir nanopigmentos naturales óptimos.
- Empleando técnicas de caracterización química determinar las clases de interacciones entre los colorantes y las nanoarcillas.

- Determinar el rendimiento colorimétrico, la transparencia y el poder de recubrimiento de los materiales coloreados.
- Comprobar la solidez del color de los nanopigmentos con el test de envejecimiento por radiación UV-VIS, y la migración de colorante al frote en húmedo.

Capítulo 5

Técnicas y procedimientos

En este capítulo se van a explicar las técnicas empleadas para la caracterización de los materiales que se han obtenido a lo largo del trabajo. Se explicarán las ecuaciones y procedimientos empleados para cada tipo de información que se buscaba obtener de dichos materiales.

5.1 Color

Esta sección se incluye porque el color va a ser la herramienta básica de control de calidad de los pigmentos híbridos que se han ido sintetizando a lo largo de este trabajo. Tan importante ha sido el comprender el comportamiento de los compuestos y factores que han intervenido en el transcurso de la investigación, a nivel estructural, como a nivel de percepción. Independientemente de la constitución de cualquier pigmento, los parámetros que rigen el mercado, y que finalmente hacen competitivo cualquier material colorante, se basan en el rendimiento del color que se obtiene en cualquier aplicación.

Mediante la colorimetría, no sólo puede evaluarse y codificarse el color de un pigmento en un material, sino que se puede calcular la gama de color total a cualquier concentración del mismo, y su efecto en mezclas con otros pigmentos caracterizados. En este capítulo se va a hacer un resumen de los cálculos empleados de la ciencia del color para el cálculo del rendimiento de los materiales colorantes, a diferentes concentraciones, y para determinar las diferencias de color entre diferentes muestras.

5.1.1 Términos físicos

La radiación emitida por una fuente o distribución espectral de un iluminante, conocida como luz física, se ve modificada cuando atraviesa un medio físico. Los fenómenos básicos que se producen son la reflexión, transmisión y absorción de parte de la luz física incidente. Los fenómenos se representan en las ecuaciones (Ecuación 5.1, Ecuación 5.2, Ecuación 5.3) [122].

$$I_0(\lambda) = I_R(\lambda) + I_A(\lambda) + I_T(\lambda) \quad (5.1)$$

$$1 = \frac{I_R(\lambda)}{I_0(\lambda)} + \frac{I_A(\lambda)}{I_0(\lambda)} + \frac{I_T(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (5.2)$$

$I_0(\lambda)$ intensidad incidente.

$I_R(\lambda)$ intensidad reflejada.

$I_A(\lambda)$ intensidad absorbida.

$I_T(\lambda)$ intensidad transmitida.

$$1 = \rho(\lambda) + \alpha(\lambda) + \tau(\lambda) \quad (5.3)$$

$\rho(\lambda)$ reflectancia.

$\alpha(\lambda)$ absortancia.

$\tau(\lambda)$ transmitancia.

A partir de estos fenómenos físicos se definen los siguientes términos:

- Reflexión: fenómeno por el que una superficie devuelve la radiación sin cambio de frecuencia de sus componentes monocromáticos.
- Reflector: adjetivo de una superficie o medio que presentan reflexión.
- Reflexión regular: reflexión sin difusión que sigue las leyes de la óptica geométrica.
- Reflexión difusa: difusión por reflexión.
- Reflexión compuesta (mixta): reflexión en parte regular y en parte difusa.
- Brillante, especular: adjetivo de una superficie con reflexión regular.
- Mate: adjetivo de una superficie con reflexión difusa.

- **Reflectancia** (ρ): cociente entre el flujo radiante reflejado por la superficie y el flujo radiante incidente en unas condiciones dadas. Toma valores entre cero y uno ([Ecuación 5.5](#)).

$$\rho(\lambda) = \frac{P_{e,\lambda}^R}{P_{e,\lambda}^o} \quad (5.4)$$

$P_{e,\lambda}^R$ concentración espectral del flujo radiante reflejado.

$P_{e,\lambda}^o$ concentración espectral del flujo radiante incidente en el medio.

- **Transmisión**: fenómeno por el que una radiación atraviesa un medio sin cambio de frecuencia de sus componentes monocromáticos.
- **Transmisor**: adjetivo de una superficie o medio que presentan transmisión.
- **Transmisión regular, homogénea**: transmisión sin difusión que sigue las leyes de la óptica geométrica.
- **Transmisión difusa**: difusión por transmisión.
- **Transmisión compuesta (mixta)**: transmisión en parte regular y en parte difusa.
- **Transparente**: adjetivo de una superficie o medio con transmisión regular alta.
- **Translúcido**: adjetivo de una superficie o medio con transmisión difusa.
- **Opaco**: adjetivo de una superficie o medio sin transmisión.
- **Transmitancia**: cociente entre el flujo radiante transmitido por un medio y el flujo radiante incidente en unas condiciones dadas. Toma valores entre cero y uno como la reflectancia.

$$\tau(\lambda) = \frac{P_{e,\lambda}^T}{P_{e,\lambda}^o} \quad (5.5)$$

$P_{e,\lambda}^T$ concentración espectral del flujo radiante transmitido.

$P_{e,\lambda}^o$ concentración espectral del flujo radiante incidente en el medio.

- **Difusión**: fenómeno por el que una superficie o un medio modifican la distribución espacial de un haz desviándolo en muchas direcciones, sin cambio de frecuencia de sus componentes monocromáticos.
- **Difusor**: adjetivo de una superficie o medio que presentan difusión.

- **Mate:** adjetivo de un medio opaco con difusión alta. Si la difusión no es muy grande se utiliza el adjetivo semimate.
- **Reflexión difusa isótropa, uniforme:** reflexión difusa de una superficie de Lambert.
- **Difusor perfecto por reflexión:** difusor isótropo cuya reflectancia espectral es igual a la unidad.
- **Indicatriz de difusión:** representación espacial, bajo la forma de una superficie expresada en coordenadas polares, de una magnitud radiométrica (o fotométrica) de una superficie elemental de un medio difusor por reflexión o por transmisión, para un haz incidente especificado.
- **Reflectancia intrínseca, reflectividad:** reflectancia de un medio cuyo espesor es infinito. En la práctica se considera aquel espesor a partir del cual no hay variación de la reflectancia, independientemente del fondo sobre el que se realice la medida. Toma valores entre cero y uno, y el símbolo es: ρ_∞ .
- **Reflexión difusa: ley de Kubelka-Munk.** En base a esta función se van a realizar los cálculos que permitirán describir las propiedades ópticas de los materiales que se han generado en este trabajo. La función de Kubelka-Munk utiliza dos variables para describir el fenómeno, el coeficiente de difusión S, y el coeficiente de absorción K, ambos espectrales. Postula que la iluminación sobre el medio difusor es totalmente difusa y la luz que atraviesa el medio se considera difusa y no colimada. La ecuación de Kubelka-Munk, para medios opacos es ([Ecuación 5.6](#), [Ecuación 5.7](#)) :

$$\frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} = \frac{[1 - \rho_\infty(\lambda)]^2}{2\rho_\infty(\lambda)} \quad (5.6)$$

$$\rho_\infty(\lambda) = 1 + \frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} - \sqrt{\left(\frac{K(\lambda)}{S(\lambda)}\right)^2 + 2\left(\frac{K(\lambda)}{S(\lambda)}\right)} \quad (5.7)$$

- **Absorción:** fenómeno por el que la energía radiante se transforma en otra forma diferente de energía por interacción con la materia.
- **Absorbedor, absorbente:** adjetivo de una superficie o medio que presentan absorción.
- **Materia colorante:** sustancia química que absorbe en el espectro visible. **Colorante:** materia colorante soluble en el medio en el cual se aplica. **Pigmento:** materia colorante insoluble en el medio en el cual se aplica.

- Factor de reflectancia: cociente entre el flujo radiante reflejado en las direcciones delimitadas por un cono dado con vértice en la superficie elemental dada y el flujo radiante reflejado en las mismas direcciones por el difusor perfecto por reflexión irradiado en las mismas condiciones. Toma valores entre cero y uno, y se representa con el símbolo R .
- Factor de radiancia espectral: $\beta(\lambda)$ empleado para geometrías direccionales.
- Factor de transmitancia: cociente entre el flujo radiante transmitido por un medio y el flujo radiante transmitido por un medio de referencia (patrón) irradiado en las mismas condiciones. Toma valores entre cero y uno, y se representa con el símbolo T .
- Espectro de absorción: conjunto de los componentes monocromáticos de la reflectancia, la transmitancia o un factor dado en función de la longitud de onda.
- Color físico de una superficie o un medio: espectro de absorción de la superficie o del medio.
- Espectrofotómetro: instrumento para medir espectros de absorción, reflexión o transmisión. Es decir, que el espectrofotómetro es el equipo con el que se mide el color físico.
- Absorbancia: logaritmo decimal del inverso del factor de transmitancia regular. Toma valores entre cero y uno, y se representa con el símbolo A (Ecuación 5.9).

$$A(\lambda) = \log_{10}[1/T(\lambda)] \quad (5.8)$$

- Extinción, absortividad: absorbancia de un medio de espesor (b) y concentración (c) unidad. Toma valores entre cero y uno, y se representa con el símbolo a .
- Ley de Lambert-Beer (Ecuación 5.9):

$$A(\lambda) = a(\lambda) \cdot b(\lambda) \cdot c(\lambda) \quad (5.9)$$

- **Iluminante patrón CIE D65**: distribución espectral relativa con una temperatura de color correlacionada nominal de 6500 K; representa una fase de la luz diurna. Símbolo $S_{D65}(\lambda)$.

5.1.2 Color Percibido

Cuando el ojo humano se estimula con energía radiante, ésta envía la información al cerebro que se transforma en la sensación de la visión. La percepción que tiene lugar en el cerebro del humano, es lo que se define en psicología como color, pero esta no es la única definición ni uso, para la palabra color, que dependerá del contexto, físico, químico o psicológico en el que se defina. Los términos esenciales para la definición del color percibido que se emplearán además en las secciones correspondientes de este trabajo son:

- Color percibido de una luz: aspecto de la percepción visual producida por una luz de un color físico dado.
- Color relacionado: color percibido de una superficie vista al mismo tiempo que otros colores vecinos.
- Color no relacionado: color percibido de una superficie vista aisladamente de cualquier otro color.
- Luminosidad percibida: atributo de la sensación visual según la cual una superficie emite, transmite o refleja más o menos luz. Se representa con el símbolo Q .
- Tono percibido (de una luz): atributo de la sensación visual producida por una luz monocromática o por una luz compuesta cuyo espectro de emisión no es equienérgico. Se representa con el símbolo H .
- Color acromático, neutro: color percibido sin tono.
- Cromacidad, colorido: atributo de la sensación visual según la cual una superficie muestra un color percibido más o menos cromático [123], representado por el símbolo M .
- Color percibido de una superficie: aspecto de la percepción visual que permite distinguir las diferencias entre dos superficies de las mismas dimensiones, forma y estructura, siendo estas diferencias de la misma naturaleza que las producidas por una diferencia del color físico de la luz utilizada [124-126]. El símbolo para representarlo debe ser en mayúsculas. El color percibido se especifica por el conjunto de luminosidad, tono y cromacidad. La luminosidad y la cromacidad son variables absolutas y pueden definirse sus correspondientes relativas como se definirán a continuación.
- Claridad percibida (de un color relacionado): luminosidad de una superficie evaluada (A) con relación a la luminosidad de otra superficie, igualmente

iluminada, que parece blanca o incolora (W). Se representa con el símbolo L (Ecuación 5.10).

$$L(A) = \frac{Q(A)}{Q(W)} \quad (5.10)$$

- Saturación percibida: cromacidad de una superficie evaluada en proporción a su luminosidad. Se representa con el símbolo S (Ecuación 5.10).

$$S(A) = \frac{M(A)}{Q(A)} \quad (5.11)$$

- Cromaticidad percibida: atributo de la sensación visual formado por el tono y la saturación.
- Croma percibido (de un color relacionado): cromacidad de una superficie evaluada en proporción a la luminosidad de otra superficie, igualmente iluminada, que parece blanca o incolora. Se representa con el símbolo C (Ecuación 5.12).

$$C(A) = \frac{M(A)}{Q(W)} \quad (5.12)$$

El color percibido de un *color no relacionado* se especifica con el conjunto de luminosidad, tono y saturación. El color percibido de un *color no relacionado* también se especifica con el conjunto de luminosidad y cromaticidad. El color percibido de un *color relacionado* se especifica con el conjunto de claridad, tono y cromata.

5.1.3 Color psicofísico

Se define la colorimetría como la asignación de números que representan atributos del color percibido mediante la medida de magnitudes físicas evaluadas por un observador.

Cuando se realiza una medida de color, se están relacionando fenómenos físicos, con psicológicos, de forma que se pretenden describir las condiciones físicas, que darán lugar unos fenómenos psicológicos que producen una percepción determinada. Los procesos que relacionan los fenómenos físicos, con los psicológicos, se denominan procesos psicofísicos, así como las medidas se denominan medidas psicofísicas, y se definen a continuación:

- Estímulo de color, color psicofísico: luz física que recibida por un observador produce un color percibido. Símbolo: ϕ .
- Igualación de color: obtención de un estímulo de color que tiene el mismo color percibido que un estímulo de color dado.
- Estímulos de referencia, primarios: conjunto de estímulos de color en el que se basa una igualación de color. Símbolos: mayúsculas entre corchetes, por ejemplo [R], [G], [B].
- Sistema tricromático: sistema para especificar estímulos de color basado en las igualaciones de color por mezcla aditiva de tres estímulos de referencia dados.
- Valores triestímulos: cantidades de los estímulos de referencia necesarias para igualar el color del estímulo considerado en un sistema tricromático dado. Símbolo: mayúsculas, las mismas de los estímulos de referencia, por ejemplo R, G, B.
- Valores triestímulos espectrales: valores triestímulos de un estímulo monocromático.
- Funciones de igualación de color, funciones colorimétricas: distribución espectral de los valores triestímulos espectrales de un estímulo de color equienergético cuyo flujo radiante es la unidad. Símbolo: minúsculas, las mismas de los estímulos de referencia, con tilde, por ejemplo $\bar{r}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$, $\bar{b}(\lambda)$.
- Observador colorimétrico CIE XYZ 1964: observador patrón cuyas sensibilidades espectrales coinciden con las funciones de igualación del color $\bar{x}_{10}(\lambda)$, $\bar{y}_{10}(\lambda)$, $\bar{z}_{10}(\lambda)$, adoptadas por la Comisión Internacional de Iluminación en 1964 (figura 5.1).
- Sistema colorimétrico patrón CIE XYZ 1964: sistema para determinar los valores triestímulos X_{10} , Y_{10} , Z_{10} de cualquier estímulo de color utilizando los tres estímulos de referencia $[X_{10}]$, $[Y_{10}]$, $[Z_{10}]$ y el observador colorimétrico CIE XYZ 1964.
- Coordenadas de cromaticidad: cociente de cada uno de los valores triestímulos y su suma. Símbolos los mismos de los estímulos de referencia pero en minúsculas. Toman valores entre cero y uno (Ecuación 5.13, Ecuación 5.14, Ecuación 5.15).

$$x_{10} = \frac{X_{10}}{X_{10} + Y_{10} + Z_{10}} \quad (5.13)$$

$$y_{10} = \frac{Y_{10}}{X_{10} + Y_{10} + Z_{10}} \quad (5.14)$$

$$z_{10} = \frac{Z_{10}}{X_{10} + Y_{10} + Z_{10}} \quad (5.15)$$

- Diagrama de cromaticidad: diagrama cuyos puntos representan las coordenadas de cromaticidad de los estímulos de color (figura 5.2).
- Factores triestímulos (Ecuación 5.16, Ecuación 5.17, Ecuación 5.18, Ecuación 5.19, Ecuación 5.20, Ecuación 5.21, Ecuación 5.22)

$$W_{x,10}(\lambda) = k_{10} \cdot S(\lambda) \cdot \bar{y}_{10}(\lambda) \quad (5.16)$$

$$W_{y,10}(\lambda) = k_{10} \cdot S(\lambda) \cdot \bar{x}_{10}(\lambda) \quad (5.17)$$

$$W_{z,10}(\lambda) = k_{10} \cdot S(\lambda) \cdot \bar{z}_{10}(\lambda) \quad (5.18)$$

$$k_{10} = \frac{100}{\sum S(\lambda) \cdot \bar{y}_{10}(\lambda)} = \frac{100}{Y_{n,10}} \quad (5.19)$$

$$X_{10} = \sum W_{x,10}(\lambda) \cdot R(\lambda) \quad (5.20)$$

$$Y_{10} = \sum W_{y,10}(\lambda) \cdot R(\lambda) \quad (5.21)$$

$$Z_{10} = \sum W_{z,10}(\lambda) \cdot R(\lambda) \quad (5.22)$$

La especificación de los colores no es fácilmente interpretable en términos de dimensiones psicofísicas de percepción del color; es decir, claridad, tono y colorido. El sistema CIE-XYZ 1931 ó 1964 y los diagramas de cromaticidad asociados no son perceptualmente uniformes, por lo que dos puntos con la misma distancia, situados en dos zonas diferentes del diagrama, no tienen la misma magnitud en diferencia percibida de color.

La necesidad de un espacio de color uniforme condujo a la transformación de una serie de transformaciones no lineales del espacio CIE-1931 XYZ que concluyeron en la especificación concreta de una de estas transformaciones en lo que se conoce actualmente como espacio de color CIE 1976 ($L^*a^*b^*$), o CIELAB [127].

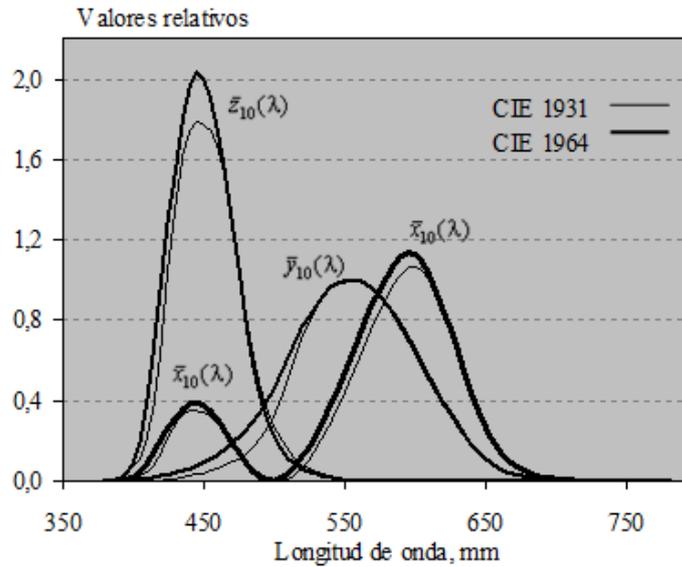


Figura 5.1: Funciones de igualación del color adoptadas por la CIE en 1931 y 1964.

5.1.4 Color psicométrico

El espacio CIELAB permite especificar estímulos de color en un espacio tridimensional. El eje L^* es el de claridad (“lightness”) y va de 0 (negro) a 100 (blanco), los otros dos ejes de coordenadas son a^* y b^* , y se emplearán para el cálculo de las variables que describirán el tono y la saturación de un color. Aquellos casos en los que $a^* = b^* = 0$, tenemos colores acromáticos; por eso el eje L^* representa la escala acromática de grises que va del blanco al negro (figura 5.3).

Igual que en las anteriores secciones se procede a la definición de los términos que se engloban en el color psicométrico [124]:

- Claridad CIE 1976 (Ecuación 5.23) magnitud definida mediante la fórmula siguiente. Símbolo: L^* .

$$L^* = 116 \cdot \sqrt[3]{\frac{X}{Y_n}} - 16 \quad (5.23)$$

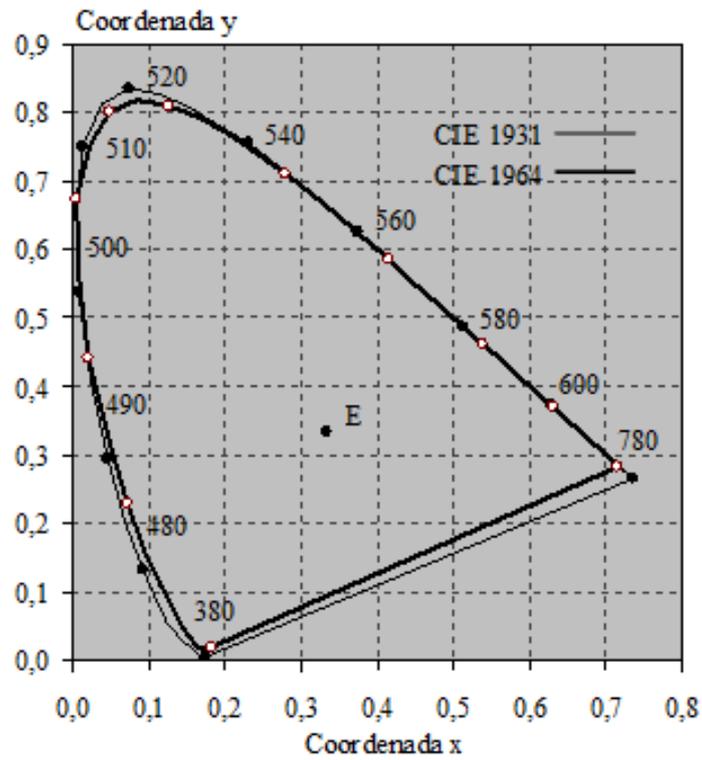


Figura 5.2: Diagrama de cromaticidad CIE-XYZ 1931 y 1964.

- Coordenadas CIE a^* , b^* 1976: coordenadas calculadas por transformación no lineal de los valores triestímulos, con las ecuaciones [Ecuación 5.24](#), [Ecuación 5.25](#) [128].

$$a^* = 500 \cdot \left[\sqrt[3]{\frac{X}{X_n}} - \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} \right] \quad (5.24)$$

$$b^* = 200 \cdot \left[\sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} - \sqrt[3]{\frac{Z}{Z_n}} \right] \quad (5.25)$$

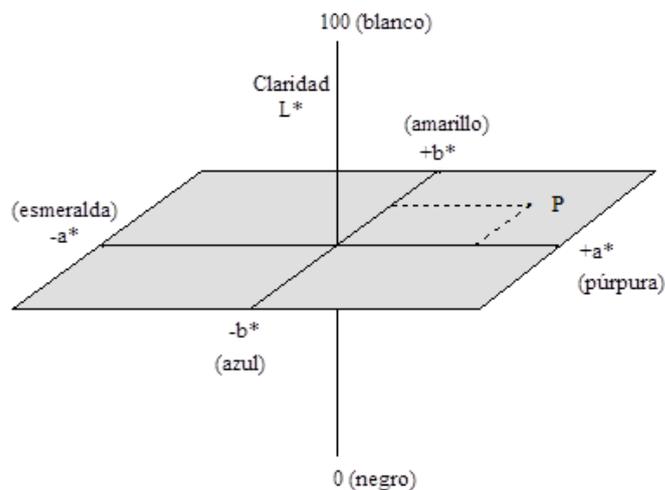


Figura 5.3: Representación del espacio de color CIE $L^*a^*b^*$.

- Espacio de color CIE $L^*a^*b^*$ 1976 (CIELAB): espacio aproximadamente uniforme, obtenido representando en coordenadas cartesianas 3D las magnitudes L^* , a^* y b^* .
- Tono angular, o ángulo tono, CIE a,b 1976 (CIELAB): magnitud definida mediante la Ecuación 5.26. Símbolo: h_{ab} . Unidad: grado sexagesimal($^\circ$) (tabla 5.1)

$$h_{ab} = \arctg \frac{b^*}{a^*} \quad (5.26)$$

Tabla 5.1: Nombre de los tonos angulares

Nombre del tono	h	Nombre del tono	h
Rojo	30	Cian	210
Naranja	60	Turquesa	240
Amarillo	90	Azul	270
Limón	120	Violeta	300
Verde	150	Magenta	330
Esmeralda	180	Púrpura	360

- Cromo CIE a,b 1976 (CIELAB): magnitud definida mediante la [Ecuación 5.34](#). Símbolo: C_{ab}^*

$$C_{ab}^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (5.27)$$

El color psicométrico de un estímulo dependiente se especifica con el conjunto de la claridad CIE 1976, el tono angular CIELAB y el croma CIELAB. El color percibido se corresponde con el conjunto de la claridad CIE 1976, el tono angular CIELAB y el croma CIELAB.

- Diagrama de croma CIELAB: diagrama definido por el conjunto de las dos coordenadas a^* y b^* . También se define por el conjunto del croma CIELAB y el tono angular CIELAB.
- Diferencia de claridad CIE 1976: diferencia psicométrica calculada mediante [Ecuación 5.28](#). Símbolo: ΔL^*

$$\Delta L^* = L_2^* - L_1^* \quad (5.28)$$

- Diferencia de tono angular CIE 1976: diferencia angular calculada mediante [Ecuación 5.29](#). Símbolo: Δh_{ab}

$$\Delta h_{ab} = h_{ab,2} - h_{ab,1} \quad (5.29)$$

- Diferencia de croma CIE 1976: diferencia psicométrica calculada mediante [Ecuación 5.30](#). Símbolo: ΔC_{ab}^*

$$\Delta C_{ab}^* = C_{ab,2}^* - C_{ab,1}^* \quad (5.30)$$

- Diferencia de tono percibido CIE 1976: diferencia psicométrica calculada mediante [Ecuación 5.31](#). Símbolo: ΔH_{ab}

$$\Delta H_{ab} = 2 \cdot \sin\left(\frac{\Delta h_{ab}}{2}\right) \cdot \sqrt{C_{1,ab}^* \cdot C_{2,ab}^*} \quad (5.31)$$

- Diferencia de color CIE a,b 1976 (CIELAB): distancia euclídea entre los puntos representativos de los estímulos de color en el espacio CIELAB y calculada mediante [Ecuación 5.32](#), [Ecuación 5.33](#). Símbolo: ΔE_{ab}^*

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (5.32)$$

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta C_{ab}^*)^2 + (\Delta H_{ab})^2} \quad (5.33)$$

Antes de terminar la sección, la [tabla 5.2](#) muestra la relación existente entre las variables definidas para el color, clasificándolas según sean de carácter subjetivo u objetivo.

Tabla 5.2: Relación entre las variables del color

Subjetivo			Objetivo
Psicosensorial		Psicofísico	Psicométrico
Luminosidad		Valor triestímulo Y	-
Claridad		Valor triestímulo Y	Claridad, L*
Tono		-	Tono angular, h
Croma		-	Croma, C*
Cromaticidad	Coordenadas de cromaticidad x, y		a*, b*
Color	Valores triestímulos X, Y, Z		L*, a*, b*
		Y, x, y	L*, C*, h

5.1.5 Kubelka-Munk

Hoy en día aún se encuentran muchas empresas que trabajan igualando los colores de sus materiales de forma manual. Este trabajo es muy costoso, y requiere de años de experiencia y habilidad. La reproducibilidad de los colores de los productos en empresas como las de tintura textil, o las de pinturas y recubrimientos, es uno de los principales requisitos que determinan la calidad del producto acabado. El problema es que estos conocimientos no son fáciles de transmitir, y los empresarios se encuentran a menudo con el problema de sustituir a las personas que llevan a cabo estas tareas. Para igualar un color pueden requerirse infinidad de matices, y todo depende de la paleta de colores de los que se dispone, así como de las técnicas de aplicación del color. La formulación de mezclas, es por lo tanto muy importante para poder predecir el color en superficies opacas o traslúcidas a partir de las especies constituyentes.

La teoría de Kubelka-Munk, permite predecir la reflectancia espectral de un medio opaco, como los textiles tintados, a partir de las especies constituyentes. La absorbancia y reflectancia en estos medios no es lineal con la concentración de colorante al no tratarse de disoluciones traslúcidas, y afectar un componente difusor de la luz incidente. Por ello no se puede aplicar la ley de Lambert-Beer. Para poder realizar los cálculos de la respuesta espectral de medios turbios, Kubelka y Munk definen dos parámetros que explican los fenómenos de interacción de la luz con la materia:

- K : coeficiente de absorción
- S : coeficiente de difusión

La expresión matemática general de la teoría de Kubelka-Munk (K-M) es la siguiente (Ecuación 5.34)[129]:

$$R = \frac{1 - R_g [a - b \cdot \coth(bSX)]}{a - R_g + \coth(bSX)} \quad (5.34)$$

R factor de reflectancia espectral de una superficie

R_g factor de reflectancia del fondo

\coth cotangente hiperbólica

X espesor del medio

$$a = \frac{K}{S} + 1$$

$$b = \sqrt{(a^2 - 1)}$$

La Ecuación 5.34 puede simplificarse para medios opacos asumiendo que el espesor de la capa se aproxima a infinito ($X \rightarrow \infty$). El espesor infinito implica que el factor de reflectancia R_∞ no variará con el incremento de espesor de la capa de la muestra. La reflectancia R_∞ puede calcularse a partir de la relación entre los coeficientes de absorción y difusión K/S con la Ecuación 5.35, y viceversa, se puede calcular la relación entre los coeficientes K/S a partir del factor de reflectancia de un medio opaco con la Ecuación 5.36.

$$R_\infty = a - b = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\left(\frac{K}{S}\right)^2 + 2 \cdot \frac{K}{S}} \quad (5.35)$$

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (5.36)$$

Para poder pasar al siguiente paso, y calcular la relación de la mezcla de componentes en función de su concentración en una pintura, hay que asumir el principio de la aditividad (Ecuación 5.37). Así se pueden calcular los coeficientes de absorción y dispersión, a partir de los calculados para cada componente de la mezcla

teniendo en cuenta la concentración c_i ($i = 1, 2, 3, \dots, n$) donde n es el número de componentes de la mezcla.

$$K = \sum_{i=1}^n c_i \cdot k_i, \quad S = \sum_{i=1}^n c_i \cdot s_i \quad (5.37)$$

k coeficiente de absorción a concentración unitaria

s coeficiente de difusión a concentración unitaria

Si el medio no es opaco los cálculos se complican. Para poder realizar los cálculos de los coeficientes no basta con una sola medida de la reflectancia espectral del medio caracterizado, ya que dependiendo del fondo ésta cambiará. Para estos casos se emplea el “**método del fondo blanco y negro**”, que consiste en realizar medidas de superficie translúcida sobre fondo blanco y negro. La capa o superficie debe tener un espesor controlado y conocido, y también deben conocerse las reflectancias espectrales de los fondos blanco y negro [130, 131].

La expresión matemática que deriva de la Ecuación 5.34 con la que se trabajará para calcular el coeficiente de difusión S , teniendo en cuenta la reflectancia espectral de la muestra R , y la del fondo R_g es Ecuación 5.38. A partir de esta expresión, la variable auxiliar a , se puede calcular en función de dos pares de reflectancias espectrales medidas, los de la muestra medida sobre los fondos blanco R_w y negro R_k , y los de los propios fondos blanco R_{gw} y negro R_{gk} (Ecuación 5.39).

$$\coth(bSX) = \frac{(1 + RR_g) - a(R + R_g)}{b(R - R_g)} \quad (5.38)$$

$$a = \frac{(R_w - R_k)(1 + R_{gw}R_{gk}) - (R_{gw} - R_{gk})(1 + R_wR_k)}{2(R_wR_{gk} - R_kR_{gw})} \quad (5.39)$$

Los coeficientes de absorción y difusión pueden calcularse mediante la sustitución de los pares de reflectancia espectrales en la Ecuación 5.38. Simplificando se puede calcular el coeficiente de difusión S incluyendo el espesor de la capa X , mediante la Ecuación 5.40, y coeficiente de absorción K se calculará a partir del coeficiente de dispersión vía la variable auxiliar a empleando la Ecuación 5.41 [129].

$$SX = \frac{1}{b} \left[\coth^{-1} \left(\frac{a - R_k}{b} \right) - \coth^{-1} \left(\frac{a - R_{gk}}{b} \right) \right] \quad (5.40)$$

$$K = S(a - 1) \quad (5.41)$$

Métodos del tono básico, y de las dos regiones

Con los cálculos que se han explicado hasta ahora, es posible obtener los coeficientes de absorción K y difusión S de un colorante o pigmento, ya sea aplicado en materiales que queden opacos o translúcidos. Para ir más allá el objetivo de estos cálculos es poder realizar predicciones del color resultante al mezclar diferentes cantidades de materiales colorantes caracterizados. Para ello en primer lugar hay que caracterizar lo que se considerarán los pigmentos básicos o “*masstone*” [132]. El básico o es el color en el que no se ha mezclado ningún otro pigmento y el que se considera el más saturado. El blanco se empleará para hacer degradados del básico. Aunque no se disponga del material colorante sólo, se pueden calcular sus coeficientes k/s conociendo los del blanco con el que se encuentra mezclado, y sabiendo su concentración en el mismo. En materiales opacos se emplearán las ecuaciones: Ecuación 5.42 y Ecuación 5.43.

$$\left(\frac{K}{S}\right)_{masstone} = \frac{k}{s} \quad (5.42)$$

$$\left(\frac{K}{S}\right)_{mezcla} = \frac{ck + (1 - c)k_w}{ck + (1 - c)s_w} \quad (5.43)$$

k_w y s_w coeficientes de absorción y difusión del blanco

k y s coeficientes de absorción y difusión intrínsecos del pigmento

En el caso de trabajarse con medios translúcidos, asumiendo el cumplimiento del principio de la aditividad, se trabajará con el método del fondo blanco y negro aplicando las ecuaciones Ecuación 5.44 y Ecuación 5.45.

$$(K)_{mezcla} = ck + (1 - c)k_w \quad (5.44)$$

$$(S)_{mezcla} = ck + (1 - c)s_w \quad (5.45)$$

Con esta batería de ecuaciones y como mínimo una muestra del blanco y dos degradados del pigmento, pueden calcularse $k(\lambda)$ y $s(\lambda)$ en función del tipo de muestra analizada. Aunque además debe tenerse en cuenta que hay muestras que no son opacas o translúcidas en todo el espectro visible. En este trabajo se toma la siguiente consideración: si la relación $R_k/R_w < 0,98$ se considerarán opacas, y de lo contrario translúcidas [130]. Para los cálculos en este trabajo se ha considerado esta relación a cada paso medido de reflectancia espectral $R(\lambda)$, y así se han empleado las ecuaciones correspondientes en cada caso.

Rutina de optimización

Conociendo los coeficientes de absorción k y s de una materia colorante, es posible predecir la reflectancia espectral de la misma en mezclas con diferentes concentraciones, siempre y cuando se conozcan también los coeficientes del blanco o de los demás componentes de la mezcla. Se realizaron pruebas con estas ecuaciones y el ajuste de las reflectancias espectrales teóricas y experimentales no era suficiente como para que las diferencias de color entre la muestra teórica y la real no fueran apreciables. Por este motivo el último cálculo que se incluyó en la rutina fue una función de optimización (Ecuación 5.46 y Ecuación 5.47) en la que los valores finales de k y s de los pigmentos corresponderán a aquellos en los que más se consiguen ajustar las reflectancias calculadas y teóricas, con las experimentales. Así se consiguieron minimizar las diferencias entre la reflectancia experimental y la teórica a cada paso de longitud de onda considerado.

$$R_{\lambda,exp} = f(R_{\lambda,t}) \quad (5.46)$$

$$F_{\lambda} = \sum_{i=1}^n (R_{\lambda,exp} - R_{\lambda,t})^2 + \sum_{i=1}^n \left(\frac{R_{\lambda,exp} - R_{\lambda,t}}{R_{\lambda,exp}} \right)^2 \quad (5.47)$$

$R_{\lambda,exp}$: reflectancia espectral experimental medida a cada longitud de onda

$R_{\lambda,t}$: reflectancia espectral teórica calculada para a cada longitud de onda

n = número de muestras

5.1.6 Rendimiento del color

El potencial del cálculo de los coeficientes de adsorción y difusión $k(\lambda)$ y $s(\lambda)$ no se queda sólo en el cálculo y predicción de la reflectancia de la mezcla de las materias colorantes caracterizadas. Además es posible calcular parámetros esenciales en los pigmentos empleados en distintas clases de materiales, como la transparencia o el poder de recubrimiento. Los cálculos de este apartado se realizaron consultando el libro “*Industrial color testing: fundamentals and techniques*” [129].

El “Hiding power” o la opacidad (D) es la capacidad de un material colorante para esconder el color, o las diferencias de color de un sustrato. Se calcula como la inversa del espesor mínimo a partir del cual no sería posible distinguir las diferencias de color del material coloreado (h_D) sobre fondo blanco y negro. Para realizar estos cálculos se requiere conocer los coeficientes $k(\lambda)$ y $s(\lambda)$ del material colorante y entonces calcular los valores triestímulos a partir de $k(\lambda)$ ó $s(\lambda)$: $\hat{x}_{k,s}^*$, $\hat{y}_{k,s}^*$, $\hat{z}_{k,s}^*$, (Ecuación 5.49 y Ecuación 5.51 o Ecuación 5.50 y Ecuación 5.48), y con estos calcular las coordenadas $\hat{a}_{k,s}^*$, $\hat{b}_{k,s}^*$ y $\hat{L}_{k,s}^*$. Estos cálculos se realizan suponiendo un espesor cualquiera, y se repiten en un bucle de cálculos hasta que se obtiene el espesor (h_D), en el que las diferencias de color entre las reflectancias sobre fondo blanco y negro son iguales a la unidad (Ecuación 5.52). D representa el área en m^2 que se pueden recubrir por un litro del material coloreado, sin que se distingan las diferencias en el sustrato.

$$\hat{x}_s^* = 7,787 \cdot \frac{\hat{x}_s}{x_n}; \hat{y}_s^* = 7,787 \cdot \frac{\hat{y}_s}{100}; \hat{z}_s^* = 7,787 \cdot \frac{\hat{z}_s}{z_n} \quad (5.48)$$

$$\hat{x}_k^* = \frac{\hat{x}_k}{3x_n}; \hat{y}_k^* = \frac{\hat{y}_k}{300}; \hat{z}_k^* = \frac{\hat{z}_k}{3z_n} \quad (5.49)$$

$$\hat{x}_s = 0,384 \sum \bar{x} \cdot \bar{S}(\lambda) \cdot E(\lambda) \cdot \Delta\lambda \quad (5.50)$$

\hat{x}_s : valor triestímulo x, a partir del coeficiente $S(\lambda)$.

\bar{x} : función de igualación

$E(\lambda)$: iluminante

$S(\lambda)$: coeficiente de difusión

$$\hat{x}_k = 4,8 \sum \bar{x} \cdot E(\lambda) \cdot K(\lambda) \cdot \Delta\lambda \quad (5.51)$$

\hat{x}_s : valor triestímulo x, a partir del coeficiente $K(\lambda)$.

$$D = \frac{1}{h_D} \Big|_{\Delta E_{ab}^* = 1} \quad (5.52)$$

D : opacidad o “hiding power”

h_D : espesor mínimo en el que $\Delta E_{ab}^* = 1$, entre las reflectancias sobre fondo blanco y negro.

En este trabajo el parámetro que se ha calculado es el opuesto a la opacidad, es decir, la transparencia (T). Este atributo es recíproco al coeficiente $s(\lambda)$, y se atribuye a la propiedad de un sistema para difundir la luz en el menor grado posible. Para ello se toma como referencia un sustrato de fondo negro, y se calculan las diferencias de color ΔE_{ab}^* con diferentes espesores h . La tangente del ángulo que genera la curva al representar estas diferencias de color con el espesor (figura 5.4), se relaciona directamente con la T (Ecuación 5.53).

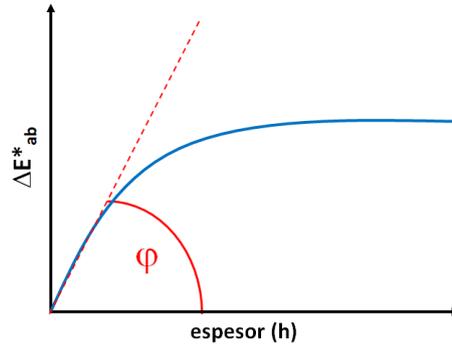


Figura 5.4: Representación del cálculo de T , como la relación entre la diferencia de color sobre fondo negro, en función del espesor del recubrimiento con el material colorante.

$$T = \cot\varphi = \frac{1}{\tan\varphi} = \frac{1}{\frac{d\Delta E_{ab}^*}{dh}} \Big|_{h=0}$$

T : transparencia en L/m^2 . Litros de material con los que se puede pintar una superficie de fondo negro sin ver diferencias de color.

ΔE_{ab}^* : diferencias de color del fondo negro recubierto con el material a distintos espesores h .

Seguidamente se ha calculado el “coloring power” (ϕ), que tiene la misma interpretación que la transparencia, pero realizando las valoraciones de las diferencias de color sobre fondo blanco, para determinar la capacidad de dar color de un material colorante con el mínimo espesor posible. Las unidades del (ϕ) son m^2/L , y representa los m^2 de una superficie blanca que al recubrirse por un litro con el material colorante produciría una diferencia de color apreciable, $E_{ab}^* = 1$. El producto entre las propiedades de transparencia y capacidad de coloración, proporciona el “transparency-coloring power” $L = \phi T$, con el que se obtiene la capacidad de color de dos materiales con la misma transparencia sobre el mismo sustrato.

$$\phi = \left. \frac{d\Delta E_{ab}^*}{dh} \right|_{h=0} \quad (5.54)$$

ϕ : coloring power.

ΔE_{ab}^* : diferencias de color del fondo blanco recubierto con el material a distintos espesores h .

Por último se ha calculado el “transparency-coloring power degree” G , que toma valores entre cero y uno como la reflectancia y se calcula a partir de L (Ecuación 5.55).

$$G = \sqrt{L(L + 2)} - L \quad (5.55)$$

5.2 Diseño de experimentos

En el título de esta tesis aparece la palabra *optimizar*. Optimizar resulta fundamental en cualquier proceso industrial, siendo algo que se implementa en el “ADN” de los ingenieros en cualquier especialidad. En producción se pueden realizar controles de calidad “*on line*” u “*off line*”, es decir durante la producción o antes de empezar el proceso. El objetivo al optimizar es identificar y cuantificar los efectos de los parámetros del proceso en la media y dispersión de los productos resultantes.

Las vías para la obtención de información en un proceso son observación, sin modificar el proceso, como por ejemplo con el empleo de gráficos de control, y mediante la experimentación, de forma que se producen cambios y se observan las consecuencias. Al aplicar el método científico en estos métodos se pretende obtener datos de calidad con información valiosa para el proceso que se está analizando. Persiguiendo este objetivo la herramienta del diseño de experimentos resulta la respuesta en el análisis de procesos productivos y científicos de cualquier naturaleza. Por definición el Diseño de Experimentos (DoE) es la rama de la Ciencia Estadística que tiene como objetivo principal la obtención eficaz y eficiente de datos cuando se desea estudiar el efecto de distintos factores de forma simultánea en una variable determinada, resultando ser la base para todas las ciencias experimentales.

De forma clásica en experimentación se ha optado por mantener fijas todas las variables controlables de un experimento e ir modificando una a una las variables implicadas. Esto viene de la creencia de que no es posible analizar de forma simultánea el efecto de más de una variable controlable. Nada más lejos de la realidad, puesto que no sólo no es cierto que no se puedan estudiar los efectos combinados de las variables en un experimento, si no que la forma clásica de proceder es además más costosa imprecisa e inexacta.

En diseño de experimentos aquellas variables que podemos controlar se denominan “factores”, y los valores entre los que se pueden modificar se los conoce como “niveles”. Aquello que se pretende mejorar, estudiar y optimizar se lo denominará respuesta, la cual se define cuando se tiene claro el problema que se pretende abordar en la experimentación. En todos los diseños experimentales se pueden estudiar los efectos de los factores de forma individual, y en función del diseño escogido se podrán analizar además los efectos de las interacciones de distinto nivel entre los diferentes factores. Por tanto el objetivo principal del diseño de experimentos es el estudio de la influencia de diferentes factores sobre la media de una respuesta. Para esto no es suficiente con el análisis de la varianza (ANOVA), en la que sólo es posible analizar el efecto de los factores de forma individual.

El éxito en la obtención de conclusiones en el menor número de experimentos con diferentes factores y niveles, radica en la ortogonalidad de los diseños. Los “*Orthogonal array*” cumplen siempre que cada factor se encuentra siempre el mismo número de veces en cada uno de sus niveles en el total de experimentos que se

realizan. Es decir, que si se realizan cuatro experimentos con dos factores A y B a dos niveles, A estará dos veces en nivel alto y dos en bajo, y B también [133].

Los pasos para plantear cualquier clase de diseño de experimentos son:

1. Definir la respuesta o respuestas a optimizar, e indicar si el valor óptimo es concreto o si se pretende maximizar o minimizar.
2. Definir los factores y los niveles que se van a incluir.
3. Seleccionar el tipo de diseño que se ajuste más a las posibilidades de la experimentación. Calcular el número de experimentos para cada diseño completo. Siempre es conveniente aleatorizar los experimentos para evitar el sesgo de los resultados, es decir, minimizar los efectos de las variables que no se pueden controlar.
4. Realizar los experimentos, medir, y recoger las respuestas correspondientes.
5. Análisis del diseño;
 - a) Determinar factores con efecto significativamente estadístico mediante ANOVA, gráficos LSD (*“Least Significance Different”*) y gráficos de Pareto.
 - b) Identificación de las interacciones, empleando los gráficos de interacciones.
 - c) Predicción de la media de la respuesta en búsqueda del valor óptimo promedio (modelo, superficie respuesta y gráfico de contorno).

En este trabajo los diseños han ido sucediéndose en complejidad en función de las necesidades y las expectativas en cada caso. Se procede a explicar las clases de diseños que se han desarrollado.

5.2.1 Diseño factorial

Se denomina un diseño factorial 2^K al plan factorial equilibrado en el que K factores se estudian en dos niveles. En todos los planes factoriales equilibrados, replicados o no, todos los efectos simples e interacciones de cualquier orden son ortogonales entre sí. Se pueden estudiar los efectos simples y todas las interacciones posibles entre los mismo sin que se confundan entre sí, aunque en la práctica no es habitual estudiar interacciones de más de dos niveles [134].

ANOVA

El análisis de la varianza (ANOVA) es una herramienta fundamental en la inferencia estadística. Es una técnica básica para el estudio de observaciones que dependen de varios factores, siendo básica en los modelos de regresión lineal y múltiple, y en el diseño de experimentos. En el diseño de experimentos el objetivo es descomponer la varianza de los resultados debidos a los efectos de los factores, las interacciones y la varianza residual, que es la que no depende de los factores analizados.

En la tabla de resumen del análisis del experimento se realiza un test F, en el que se plantean las siguientes hipótesis:

$$\begin{cases} H_0 : & \beta_i = 0 \\ H_1 : & \beta_i \neq 0 \end{cases}$$

De esta forma si el P-Valor $< 0,05$ se rechaza la H_0 , y por tanto el factor es influyente, si no lo es, se acepta H_0 , y el factor no es influyente. El gráfico de Pareto representará los F-ratio para cada factor, recordando que el P-Valor es la probabilidad de que el F-ratio > 1 . Cuando en el gráfico se supera el límite de significación se aceptará como influyente el factor en el nivel que indica el gráfico.

En un diseño $2K$ con r réplicas o bloques, la variabilidad total de los $r \times 2K$ datos, medida por su suma de cuadrados total con $r \times 2K - 1$ grados de libertad (g.l). La varianza disminuye de forma proporcional al número de réplicas que se realizan del diseño (Ecuación 5.56). En los planes $2K$ sin repeticiones y con pocos factores ($K < 4$), los grados de libertad residuales pueden resultar prácticamente cero, de hecho si se calculasen las interacciones de todos los órdenes posibles, serían cero. Por tanto el análisis sería débil y se corre el riesgo de que no se detectan como significativos efectos que sí son importantes. En estos casos se procede eliminando aquellos factores o interacciones menos significativos, sobre todo interacciones con un F-ratio < 2 . Está recomendado siempre que los grados de libertad residuales se comprendan entre 4-10 para asegurar la potencia del diseño planteado.

$$\sigma^2(\bar{x}) = \frac{\sigma^2}{n} \tag{5.56}$$

En este trabajo se verá que esto ha ocurrido en más de una ocasión y se han desestimado los efectos de los factores menos importantes para poder analizar los factores realmente significativos. Para el planteamiento de todos los diseños y el análisis de los mismos se ha empleado el Software “Statgraphics Centurion XVI”.

5.2.2 Diseño fraccionado

Cuando el plan factorial equilibrado completo requiere un número elevado de pruebas, y éstas son costosas y poco viables, se recurre a reducir el número de pruebas seleccionando los experimentos más relevantes. Esto requiere conocer el número mínimo de pruebas que se deben realizar para poder realizar el estudio de todos los factores que intervienen. El fundamento para la reducción de experimentación es que la probabilidad de que se den interacciones superiores al segundo orden es muy reducida. Se debe conseguir que los efectos sean ortogonales entre los factores seleccionados y discriminar las interacciones menos probables en cada caso.

Por ejemplo en un plan factorial 2^4 con 16 pruebas, para renunciar a las interacciones cuádruples se plantearía un fraccionado 2^{4-1} , en el que la interacción cuádruple entre los factores ABCD es el “Generador”, y la “Resolución” del diseño es IV. En este diseño, cada efecto estará confundido con las interacciones triples. Por tanto el precio de la reducción a la mitad de los experimentos es la confusión de las interacciones triples y algunas dobles entre sí, pero se pueden estudiar todos los efectos simples, y no se confunden efectos simples con interacciones dobles.

La regla para estudiar la confusión de efectos es:

- en los planes 2^{K-1} sólo hay un generador y es la interacción de mayor orden posible.
- en los planes 2^{K-P} cualquier efecto está confundido con el que resulta de multiplicar las letras del efecto por las del generador, y tachar los cuadrados: $A \rightarrow \times ABCD \rightarrow A^2BCD$. Por tanto se confunden el efecto de A con la interacción BCD .

En los factoriales fraccionados no interesa realizar réplicas en los diseños, puesto que ya se emplean éstos por ser costosos los experimentos, es más aconsejable si es posible realizar el factorial completo equilibrado. En los fraccionados interesan los generadores con el mayor número de letras posibles para perder siempre la sensibilidad de las interacciones de mayor orden, y por tanto las menos probables. El software indica las interacciones que quedan excluidas en cada diseño, y en las que quedan incluidas proporciona los gráficos de interacciones. En el ejemplo en la [figura 5.5](#) se observa en qué casos tiene efecto el factor por separado, y además que cuando las pendientes de las rectas son distintas puede hablarse de interacción entre los factores [135].

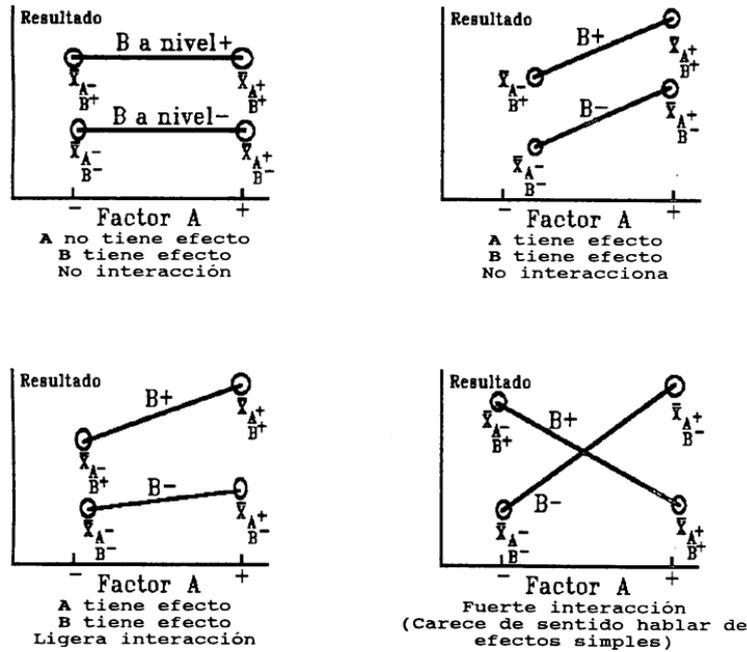


Figura 5.5: Ejemplos de casos posibles en los gráficos de interacciones entre dos factores AB a dos niveles.

5.2.3 Diseños Taguchi

“La calidad no sólo se controla, se diseña”. Genichi Taguchi consigue poner al alcance de cualquiera técnicas sofisticadas de diseños experimentales. Propuso a principios de los 60 la organización de una serie de diseños simples en tablas que denomina “ortogonal arrays” LX , en la que la X es el número de experimentos que se realizarán. Se trata de experimentos factoriales altamente fraccionados en los que pueden estudiarse factores a dos o más niveles e incluso combinarlos, con un número muy pequeño de experimentos. Las tablas facilitan el tipo y número de pruebas, y además van acompañadas de tablas de interacciones en las que se especifican las confusiones entre factores e interacciones en cada diseño [136, 137].

En esta tesis se han realizado dos clases de experimentales con las tablas de Taguchi con el fin de analizar un gran número de factores de forma simultánea con el menor número de pruebas posibles. Como se verá más adelante el ahorro de material y tiempo de experimentación resultará clave. La ventaja de estas tablas es que no tienen porqué completarse todos los factores posibles del diseño, y se coloquen en la columna que se coloquen, los factores son ortogonales.

El primer diseño que se ha planteado en este trabajo es un L8. En este diseño todos los factores se estudian a dos niveles, y corresponde al fraccionado 2^{7-4} . Es decir, que en este diseño pueden estudiarse hasta siete factores a dos niveles en tan sólo ocho pruebas. El problema es que cuando está completo no quedan grados de libertad con lo que el diseño está saturado. Taguchi emplea la simbología 1, 2 en lugar de $+ -$ para los niveles de cada factor en las tablas. Por ejemplo, en la [figura 5.6](#) se observa que la interacción entre los factores que estén en las columnas 1 y 2 se confundirán con el efecto simple del factor en la columna 3.

Prueba	1	2	3	4	5	6	7
1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	2	2	2	2
3	1	2	2	1	1	2	2
4	1	2	2	2	2	1	1
5	2	1	2	1	2	1	2
6	2	1	2	2	1	2	1
7	2	2	1	1	2	2	1
8	2	2	1	2	1	1	2

Tabla de interacciones en el L₈

	2	3	4	5	6	7
(1)	3	2	5	4	7	6
(2)		1	6	7	4	5
(3)			7	6	5	4
(4)				1	2	3
(5)					3	2
(6)						1

Figura 5.6: Tabla de experimentos e interacciones para un diseño L8 2^{7-4} .

Si no se completa la tabla con los factores seleccionados (hasta 7), es posible organizar los factores en la tabla de modo que se puedan estudiar algunas interacciones que se consideren interesantes aprovechando los grados de libertad que quedan.

Una de las suposiciones que se hacen cuando se emplean los diseños que se han comentado hasta este punto es que el efecto de los factores en la respuesta estudiada es lineal.

Se corre el riesgo de que esto no sea así, y que se esté dejando el punto óptimo en mitad de los niveles estudiados en el factor, o incluso de que un factor aparezca como no significativo y que lo sea, pero se haya dejado su nivel óptimo en la mitad de los dos niveles estudiados. Siempre que se pueda es aconsejable plantear los diseños con factores a dos niveles, puesto que son más sencillo de interpretar tanto los efectos simples como las interacciones. Por ello es crucial la selección de los niveles de forma que se minimice la posibilidad de que entre los puntos estudiados se encuentre la respuesta óptima. Esto crece en probabilidad cuando los niveles se alejan mucho de la forma de trabajo habitual.

Cuando se pretende determinar si hay o no efecto en un número considerable de factores se realiza un barrido o diseño de “screening” y después se van afinando los niveles para el proceso. Cuando se trabajan con variables cualitativas, como tipos de material, colores, etc., se pueden determinar tantos niveles como atributos existan. En estos casos puede resultar más interesante trabajar a tres o más niveles. Los diseños con más de dos niveles por factor son más costosos de plantear e interpretar, pero la información que se obtiene es todavía más potente, y permite acercarse más a la respuesta al valor óptimo.

En este trabajo se incluyen algunos factores cualitativos a tres niveles, con el fin de determinar más efectos simultáneos, y poder responder preguntas más complejas en el proceso de síntesis de los nanopigmentos con los colorantes naturales. Para evaluar factores a tres niveles se ha seleccionado un “ortogonal array” L9, o como se lo conoce también, “Cuadrado grecolatino 3 x 3”. En este diseño se permiten analizar hasta cuatro factores a tres niveles en 9 pruebas, en lugar de las 81 que se requerirían con el 3^4 . En la [figura 5.7](#) se observa como cada factor se encuentra el mismo número de veces en el nivel 1, 2 y 3. Los efectos simples de cuatro factores a tres niveles ocupan $4 \times 2 = 8$ grados de libertad, es decir, todos los grados de libertad que hay en las nueve pruebas del diseño. Por tanto el diseño está completamente saturado, y todas las interacciones dobles se confunden con los efectos simples. Es decir, en tan sólo nueve pruebas se podrá determinar la influencia de cuatro factores a tres niveles en la respuesta, pero no se podrán ver las interacciones entre los mismos.

L₉ (4 factores a 3 niveles): 3⁴

Prueba	1	2	3	4
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

Figura 5.7: Tabla de experimentos para un diseño L₉ (3⁴).

5.3 Técnicas de caracterización físico-química

En este apartado se van a comentar las técnicas de caracterización físico-químicas empleadas para evaluar los efectos de las variables en el proceso de síntesis, tanto en los nanopigmentos sintetizados, como en los materiales compuestos obtenidos.

5.3.1 Microscopía electrónica de barrido y transmisión

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite obtener imágenes con grandes aumentos mediante el bombardeo de la superficie analizada con electrones. El haz incidente de electrones está entre 5 y 30 eV, y las imágenes se obtienen a partir de los electrones secundarios o los retrodispersados emitidos. En este trabajo se ha empleado la técnica con el fin de evaluar la morfología y estructura de las nanoarcillas empleadas en los distintos experimentos, y para determinar si se sufren cambios importantes en las distintas condiciones de síntesis empleadas.

Se ha empleado el microscopio electrónico de barrido marca Hitachi modelo S3000N, disponible en los servicios técnicos de investigación (SSTTI) de la Universidad de Alicante(UA) [área de instrumentación científica/ unidad de microscopía/ microscopía electrónica de transmisión](#).

En el microscopio electrónico de Trasmisión (TEM), la muestra debe ser muy delgada, y se irradia con un haz de electrones de 200 eV. En esta clase de equipos se emplea la dispersión y transmisión de los electrones para generar las imágenes, la difracción para obtener información sobre la estructura cristalina de las muestras,

e incluso los rayos X para estudiar composición elemental. El equipo empleado en este trabajo ha sido el microscopio electrónico de transmisión marca JEOL modelo JEM-2010, con una cámara de adquisición de imágenes GATAN modelo ORIUS SC600.

5.3.2 Difracción de rayos X

Esta técnica está basada en las interferencias ópticas producidas con el paso de una radiación monocromática a través de una rendija, cuyo espesor es comparable al de la longitud de onda de la radiación. Al irradiar muestras con rayos X, cuyas longitudes de onda son del orden de las distancias entre los átomos que componen las redes cristalinas, se difractan con ángulos que dependen precisamente de estas distancias interatómicas. Cuando las ondas reflejadas están en fase, se obtendrá la máxima señal en el detector (figura 5.8). Cuando se irradian una multitud de cristales al azar puede aplicarse la ley de Bragg (Ecuación 5.57).

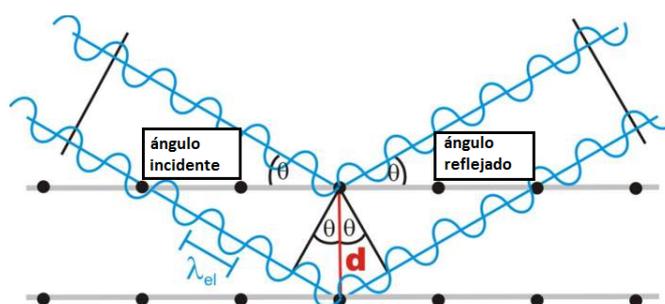


Figura 5.8: Esquema del fenómeno de la difracción de rayos X, cuando la interferencia de las ondas reflejadas es constructiva, y se obtiene la máxima señal.

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta \quad (5.57)$$

n : número entero.

λ : longitud de onda de los rayos X: Cu=1.5406 nm.

θ : ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

d : distancia interatómica entre los planos de la red cristalina.

Esta técnica se ha empleado para determinar las distancias entre los planos cristalinos que componen las láminas de nanoarcillas de diferentes clases, así como para

verificar la modificación del espacio interlamilar, mediante el análisis del primer pico de difracción que aparece correspondiente al plano(001). En este trabajo se ha empleado para verificar si las moléculas de los colorantes orgánicos se han disuelto en el espacio basal de las nanoarcillas, o si bien han quedado adheridas de forma superficial. Para ello se ha empleado el equipo Bruker D8-Advance con espejo Göebel, disponible en los SSTTI de la UA ([área de instrumentación científica/ unidad de rayos X/ difracción de rayos X](#)).

5.3.3 Espectroscopía UV-VIS

El grupo (GVC) dispone de un espectrofotómetro Jasco V650 UV-VIS capaz de medir absorbancia y transmitancia en un intervalo ente 190-900 nm, preparado para medir líquidos en cubetas. Este equipo se ha empleado para medir la absorbancia de los sobrenadantes, separados durante el proceso de centrifugado. Con estas medias y la [Ecuación 5.9](#) se han calculado de forma directa las concentraciones de cada colorante en los sobrenadantes, y por tanto, de forma indirecta las concentraciones de los mismos adsorbidos en los nanopigmentos.

5.3.4 Espectroscopía infrarroja

En el infrarrojo cercano (NIR) se encuentra la zona que se conoce como la “huella dactilar” de los compuestos. Mediante la detección de los picos que se generan por los distintos modos de vibración de las moléculas, se pueden identificar moléculas, grupos funcionales, así como su posición y los tipos de enlace presentes. En este caso en particular, la técnica aporta la herramienta necesaria para determinar los modos de interacción entre las moléculas de los colorantes orgánicos empleados, y los distintos sitios posibles en la estructura de las nanoarcillas. Se emplea como complemento a las técnicas de microscopía y difracción, indicando cómo cambia el estado de la molécula al interactuar con la superficie o el espacio interlamilar de la arcilla. Los pigmentos sintetizados en polvo se prepararon en pastillas de KBr, y se midieron por transmisión en el equipo BRUKER IFS 66/S ([área de instrumentación científica/ unidad de rayos X de monocristal y espectroscopias vibraciona y óptica / espectroscopía infrarroja](#)). Este equipo es capaz de trabajar con una resolución de hasta 1 cm^{-1} . Dispone de una fuente de IR medio, un divisor de haz de KBr y un detector DLaTGS que permiten la obtención de espectros de calidad en el rango $7000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

5.4 Caracterización térmica

En cualquier material es básico conocer los límites de trabajo y duración frente a condiciones externas, o de procesado. En concreto en este apartado se van a comentar las técnicas de caracterización térmica de los materiales que se han empleado.

5.4.1 Termogravimetría

La termogravimetría (TG) es la técnica de análisis térmico que se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se la somete a un programa controlado de temperaturas en una atmósfera controlada. El objetivo del empleo de esta técnica (TG) es, en primer lugar, justificar el refuerzo de las materias colorantes empleadas mediante la interacción con las nanoarcillas. Para ello se buscaron las temperaturas de degradación de los colorantes originales, y se compararon con las mismas en los nanopigmentos. En segundo lugar se ha empleado esta técnica con el fin de conocer la temperatura de degradación de los materiales compuestos generados, para conocer los límites de trabajo de las resinas empleadas.

El equipo empleado en este estudio ha sido un equipo simultáneo de TG-DTA de la marca Mettlet Toledo modelo TGA/SDTA851e/SF/1100 aplicando una rampa de temperatura de 5 °C/min. En un rango de 25-900 °C y atmósfera oxidante N₂:O₂ (4:1) ([área de instrumentación científica/ unidad de análisis térmico y sólidos porosos / termogravimetría](#)).

5.5 Caracterización mecánica

Por último, los materiales compuestos generados se han caracterizado mediante ensayos mecánicos básicos para determinar el cambio en el comportamiento mecánico de la resina con la incorporación de los distintos nanopigmentos sintetizados. Estos ensayos se han realizado en el laboratorio del Dpto. de Ingeniería Mecánica y Materiales de la Universitat Politècnica de València (Campus d'Alcoi). Además, estas propiedades se han analizado mediante el diseño de experimentos para poder determinar las condiciones de síntesis en las que se obtendrán los mejores materiales compuestos a nivel de propiedades mecánicas.

5.5.1 Resistencia a la flexión

En este ensayo se ha buscado el módulo de flexión y de elasticidad de los materiales compuestos obtenidos. Para realizar los ensayos se ha empleado una máquina electromecánica de tracción Elib 50 (S.A.E. Ibertest) (figura 5.9). La célula de carga empleada fue de 5 kN, mientras que la velocidad de ensayo fue la recomendada por la propia normativa y se rige en 5 mm/min [138]. Como precarga inicial se ha utilizado 0,1 kN y las muestras han sido previamente estabilizadas térmicamente a la temperatura ambiente (23 °C) tal y como recomienda la normativa. Los valores registrados en este ensayo han sido la resistencia máxima en MPa, el módulo a flexión (MPa) y la fuerza máxima (N).

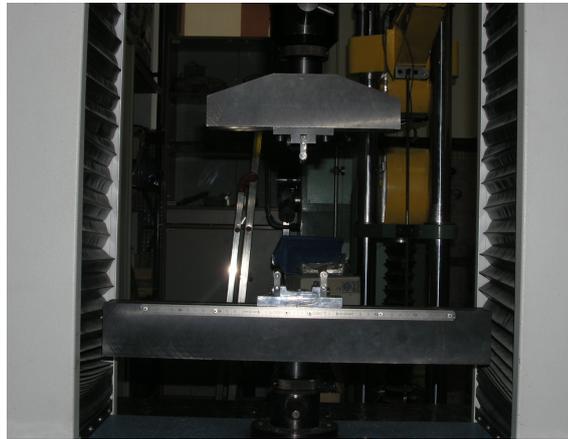


Figura 5.9: Fotografía de las mordazas para el ensayo de flexión, en la máquina electromecánica de tracción Elib 50.

5.5.2 Dureza y Charpy

Los polímeros termoestables son bastante frágiles, por lo que la dureza es un parámetro fundamental a tener en cuenta. Por tanto es necesario determinar cómo afecta la adición de cargas inorgánicas a la resina seleccionada. En este caso se ha estudiado la resistencia a la penetración del material. Para esto se ha aplicado una fuerza de 50 N en escala shore D. La lectura se realizó apoyando el equipo sobre el material y generando la presión manual (entre 1 y 10 segundos) de forma que penetra la aguja en el material. La lectura de las medidas se obtiene mediante escalas de dureza shore D comprendidas entre de 0 a 100. Los ensayos se realizaron con un durómetro modelo 673-D (J. Bot Instruments, Barcelona, España) [139].



Figura 5.10: Fotografía del durómetro modelo 673-D.

Además también se ha evaluado la capacidad de absorción de impactoc, o resiliencia empleando un péndulo Charpy (Metrotec SA) según el método descrito en la norma [140]. Como indica la norma, el impacto en las muestras que se ensayan se produce por la caída del péndulo. La probeta se coloca de forma horizontal y soportada cerca de cada extremo, y seguidamente es golpeada en el centro de tal forma que se rompe por un simple vaivén, como se representa en la [figura 5.11](#).

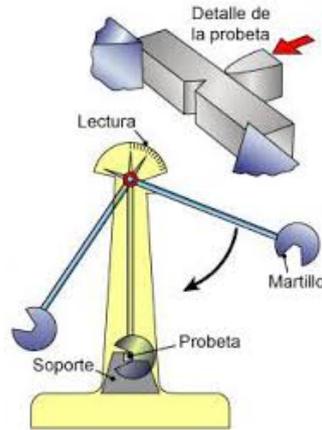


Figura 5.11: Esquema del funcionamiento del ensayo al impacto Charpy.

5.6 Solidez al frote

El último ensayo que se realizó con los materiales compuestos fue la valoración del manchado sobre textiles. Este ensayo se realizó al observar que al intentar limpiar la superficie de las muestras antes de medirlas, el papel húmedo se manchaba en aquellas que se habían coloreado con los colorantes originales. Se realizó entonces un ensayo normalizado con todas las probetas de los materiales a la máxima concentración de material colorante, o nanopigmento. El equipo empleando fue un AATCC crockmeter-modelo CM como el de la figura 5.12 [141]. El ensayo se realizó en el laboratorio del Dpto. de Ingeniería Textil y Papelera de la Universitat Politècnica de València (Campus d'Alcoi).

Como explica la normativa, se ejerce una presión constante entre el testigo, en este caso de algodón, mojado con agua destilada, y se fricciona sobre la superficie ensayada, diez veces en cada sentido. El resultado en el testigo se valora mediante una escala de grises, en la que el 5 las dos partes valoradas son blancas, y conforme desciende la valoración, la claridad de una de las partes lo hace, hasta el 1, en el que se observa la máxima diferencia.



Figura 5.12: AATCC crockmeter-modelo CM y escala de grises para valoración del manchado en testigos.

5.7 Solidez a la radiación UV

Los materiales compuestos también se ensayaron en una exposición controlada de radiación UV-VIS, empleando una cámara climática SolarBox 1500e RH (figura 5.13), que se encuentra en el laboratorio de investigación del Grupo de Visión y Color de la Universidad de Alicante. La reflectancia espectral de las muestras se midió con un espectrofotómetro de esfera integradora portátil, modelo CM 2600d, de Konica Minolta (figura 5.14). Los ensayos realizados no fueron normalizados, si no que se controló la radiación de la lámpara a 550 W/m^2 , la temperatura ambiente, y diferentes tiempos de exposición. En cada intervalo de tiempo se midió la reflectancia espectral de las muestras para calcular las diferencias de color en cada instante.



Figura 5.13: Cámara climática SOLARBOX 1500e RH de CO.FO.ME.GRA



Figura 5.14: Espectrofotómetro de Konica Minolta portátil, modelo CM-2600d (geometría d/8).

Capítulo 6

Materiales y métodos

En este capítulo se van a detallar los materiales empleados en el trabajo, así como el proceso de síntesis de los nanopigmentos, y la selección de variables del mismo que se han introducido en los diseños experimentales. También se explicará el método de preparación de los bionanocompuestos, y el número de muestras generadas para los ensayos de caracterización requeridos.

6.1 Proceso de síntesis

El proceso de síntesis de pigmentos híbridos a través de las interacciones entre distintas clases de silicatos y materias orgánicas ha sido registrado y patentado [142]. En el grupo además se ha protegido la capacidad de sintonizar las propiedades ópticas de estos pigmentos híbridos controlando las condiciones de síntesis [2]. Partiendo de esta base se ha ido trabajando, y se han ido buscando los métodos de mejora y optimización del material híbrido resultante. En general el proceso de síntesis de los nanopigmentos se divide en tres grandes bloques:

1. Preparación de los materiales;
2. Intercambio en dispersión;
3. Separación de sobrenadante y secado;

En este trabajo se han añadido pasos en el proceso de síntesis para conseguir mejorar las propiedades de los nanopigmentos obtenidos, y mejorar el rendimiento en el proceso del intercambio. En el esquema de la [figura 6.1](#) se observan los pasos detallados del procesos de síntesis.

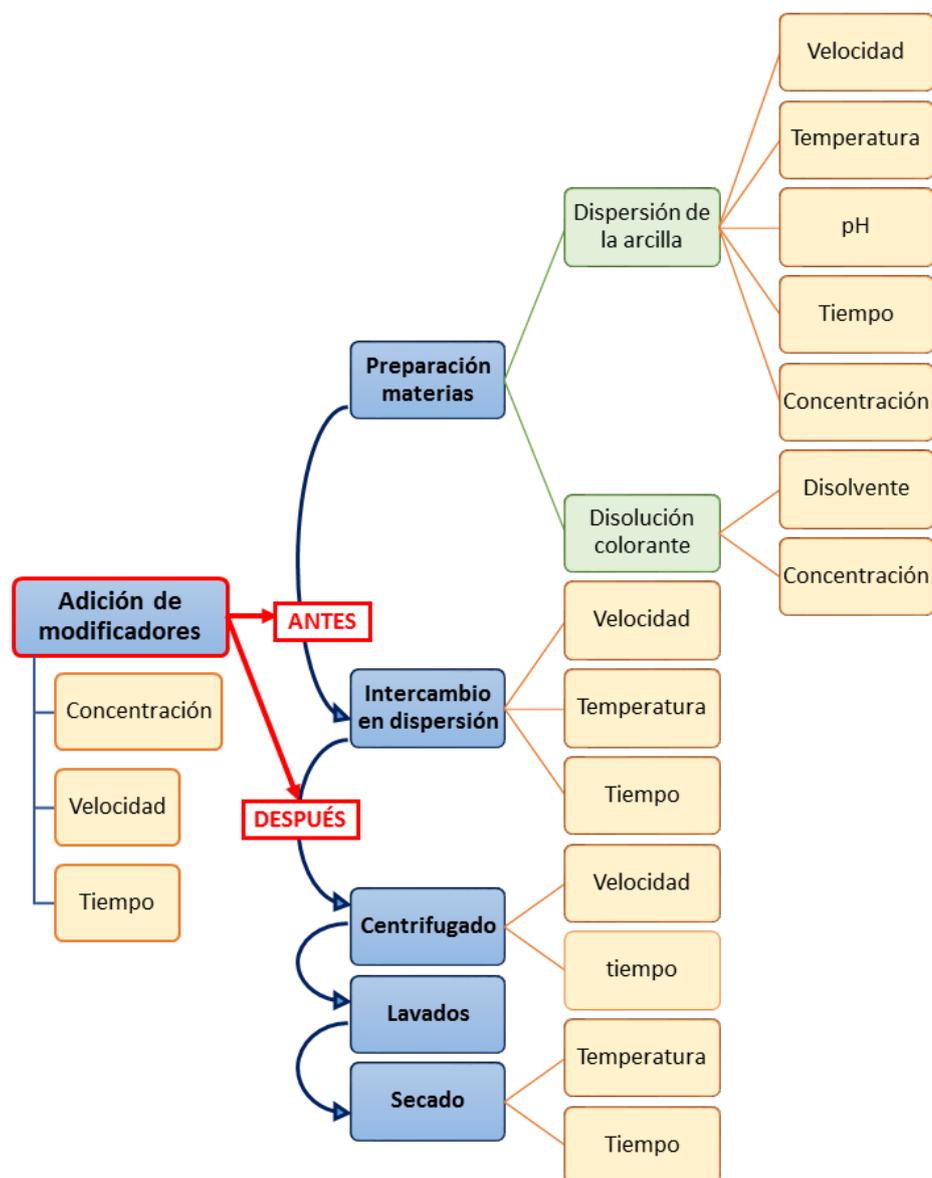


Figura 6.1: Esquema general del proceso de síntesis de nanopigmentos incluyendo las variables del proceso.

En primer lugar en general se dispersan las nanoarcillas entre 1500 y 2000 rpm en agitadores mecánicos de la marca *Heidolph*, modelo RZR2021, durante 24h, para conseguir el máximo hinchamiento en las láminas de la arcilla (figura 6.2). La concentración de sólidos en la dispersión de arcilla osciló entre 25-33 g/L, y el dispersante empleado fue agua y/o etanol en función del diseño planteado. Simultáneamente se prepararon las disoluciones de los colorantes naturales en agua.



Figura 6.2: Fotografía del proceso de preparación de las nanoarcillas.

En segundo lugar se modificó el pH de las nanoarcillas en función del diseño experimental, y se modificaron además con los elementos seleccionados, antes o después de la adición del colorante. Esto se realizó también según el diseño experimental planteado. Los modificadores que no fueran colorante, se estuvieron siempre en agitación máxima durante una hora, y en mínima otra hora, con las nanoarcillas.

El intercambio con el colorante se realizó añadiendo las disoluciones de los colorantes naturales concentrados. Éstos estuvieron 1 h a máxima agitación con las arcillas modificadas o no, según el diseño, y después estuvieron 24 h en agitación baja, en lo que se considerará el envejecimiento o maceración del sistema. En agitación severa, se consigue la máxima exfoliación de las láminas de las arcillas, pero también se fuerza a la salida de las moléculas de colorante del sistema por el exceso de agitación. Al bajar la velocidad en el sistema las moléculas de colorante van intercambiándose lentamente en el sistema y quedan alojadas en la estructura.

Transcurridas las 24 h en contacto con los colorantes, se realizaron las modificaciones posteriores al intercambio, si procedían, y ya se pasó a la fase de separación

del sobrenadante por centrifugado. Las dispersiones se separaron en tubos de 50 ml, y se centrifugaron durante 15 min a 8500 rpm. En todos los casos se volvieron a dispersar en agua, y se dejaron 30 min en agitación orbital, para repetir el proceso de centrifugado, hasta que los sobrenadantes aparecieran libres de colorante. Este proceso se denominará como lavado de los nanopigmentos en dispersión (figura 6.3). Una vez separado todo el sobrenadante, éste se enrasó a un volumen conocido, y se midió la absorbancia en un espectrofotómetro Jasco V650. Esta medida se realizó para poder realizar el cálculo de la concentración de colorante en el sobrenadante, y de forma indirecta, en los nanopigmentos sintetizados, que es lo verdaderamente importante e indicativo del rendimiento del proceso de síntesis.



Figura 6.3: Fotografía de una muestra en la primera centrifugada, con el sobrenadante coloreado, y después del lavado, con el sobrenadante limpio.

Finalmente, las pastas de los nanopigmentos obtenidos en el centrifugado se congelaron y secaron durante 24 h en un liofilizador ALPHA 1-2 LDplus de *Fisher Bioblock Scientific* (figura 6.4). Por lo general el resultado obtenido fueron pigmentos en forma de polvo suelto y muy electro-estáticos. En algunos casos se pudo observar la forma de láminas en los agregados del polvo seco (figura 6.5).



Figura 6.4: Fotografía pastas de nanopigmento secándose en el liofilizador.



Figura 6.5: Fotografía de tres ejemplos de nanopigmentos con montmorillonita en polvo secos, en los que se observan los agregados en forma de láminas.

6.2 Materiales

En todos los diseños experimentales del trabajo se emplearon dos clases de nanoarcillas: la montmorillonita (M) de intercambio catiónico con nombre comercial Gel White[®] de *Southern Clay Products*, y la hidrotalcita (H) de intercambio aniónico, hydrotalcite BioUltra anhydrous, $\geq 99.0\%$ de *Sigma-Aldrich*. Como materias orgánicas colorantes, se utilizaron tres colorantes naturales de *Sensient*[®].

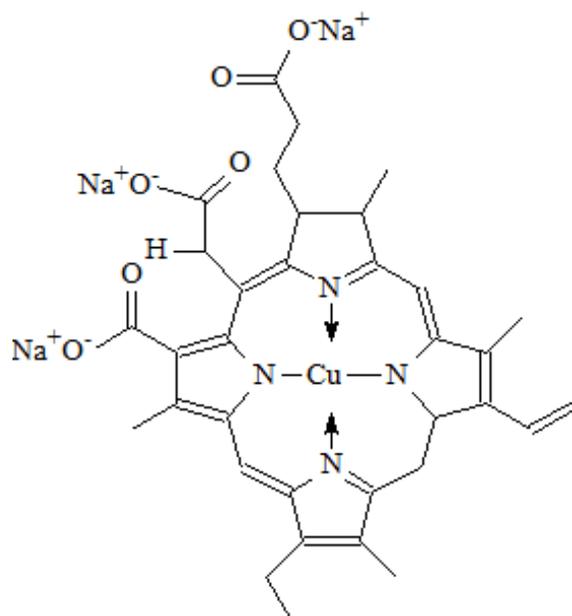


Figura 6.6: Estructura de la clorofila de cobre (NG).

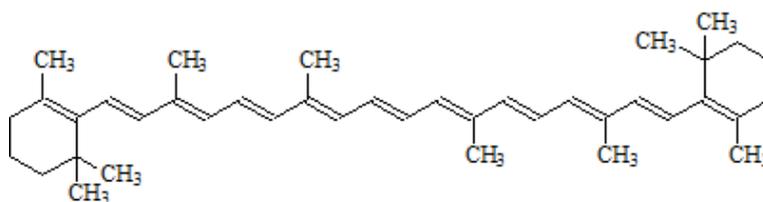


Figura 6.7: Estructura de la molécula del β -caroteno (NO).

Se seleccionó en primer lugar un verde de nombre comercial, Napture Col Green-LC712 (extracto de clorofila), CI.75810 (figura 6.6). También se empleó el naranja con nombre comercial Napture Col Orange-LC217 (β -caroteno) CI.75130 (figura 6.7) y por último un rojo, con nombre comercial Napture Col Red-LC313 (extracto de raíz de remolacha) CI.75840 (figura 6.8) . Para la modificación previa de las nanoarcillas, se emplearon dos clases de tensoactivos: el bromuro de cetilpiridinio (CPB)(figura 6.9) y el dodecil sulfato sódico (SDS) (figura 6.10).

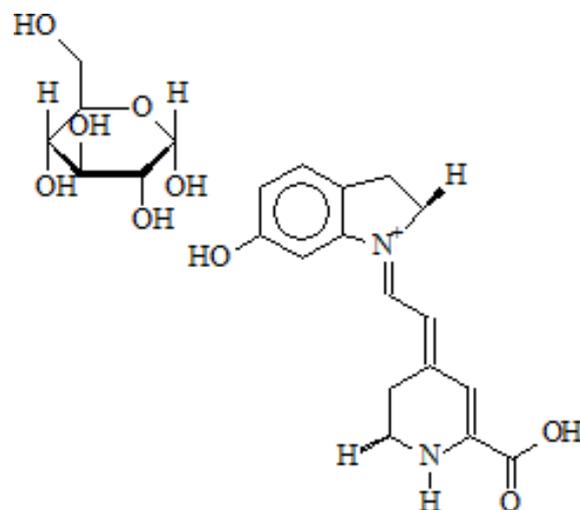


Figura 6.8: Estructura de la molécula de la betanina (NR).

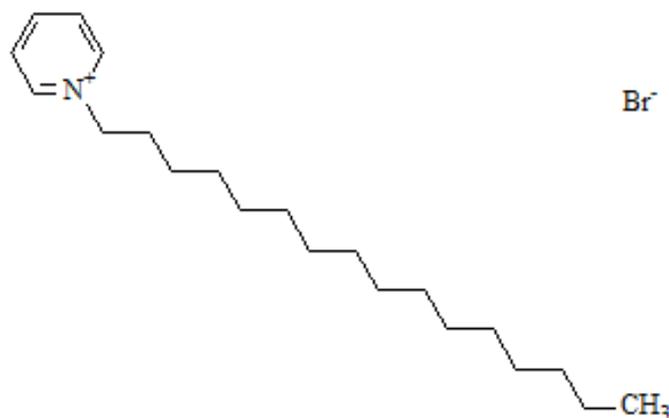


Figura 6.9: Estructura del bromuro de cetilpiridinio (CPB).

Para imitar el proceso del mordentado textil se seleccionó como mordiente el alumbre de potasio (figura 6.12), y por último se empleó como agente de acoplamiento el silano de composición 3-aminopropiltrióxido (figura 6.11). Todos los modificadores o aditivos se obtuvieron de *Sigma Aldrich*.

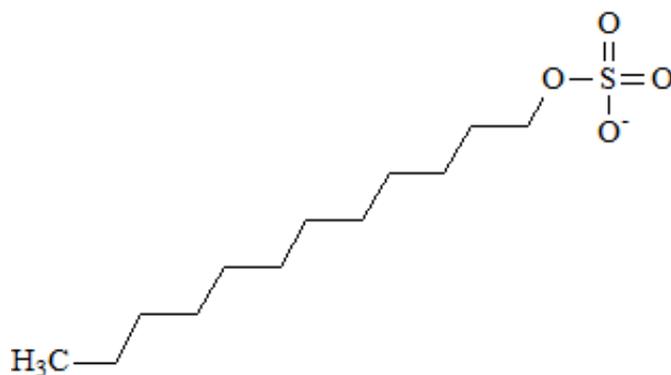


Figura 6.10: Estructura del dodecil sulfato sódico (SDS).

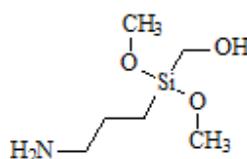


Figura 6.11: Estructura del 3-aminopropiltriétoxissilano.

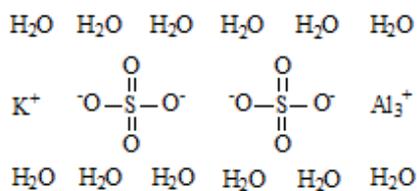


Figura 6.12: Estructura del alumbre de potasio (mordiente).

6.3 Diseños Taguchi con colorantes naturales

En esta etapa de la investigación, se optó por los “ortogonal array” de Taguchi, porque las pruebas de síntesis son costosas en tiempo y material, sobretodo si se quieren abarcar un número elevados de factores. Como se ha visto en el esquema de síntesis, la cantidad de factores que intervienen en la síntesis es bastante elevada.

Se optó por hacer pruebas por separado con las distintas clases de colorantes naturales seleccionados, planteando un diseño para cada colorante, y después poder realizar los análisis por separado y en conjunto como si fuesen tres bloques repetidos del mismo experimento. De esta forma es sencillo corroborar la influencia de la estructura del colorante en las mismas condiciones de síntesis.

6.3.1 L8

Los factores que se decidió evaluar a la vez en esta fase experimental se estudiaron con dos niveles en todos los casos, y fueron los siguientes:

- A) Tensioactivo: con (1), sin (-1)
- B) Mordiente: con (1), sin (-1)
- C) Arcilla: hidrotalcita (1), montmorillonita (-1)
- D) pH: natural (1), ácido (-1)
- E) Silano: con (1), sin (-1)

En este diseño se pretende evaluar si el empleo de alguno de los modificadores seleccionados, tensioactivos, mordiente o silano, influyen en las propiedades de los nanopigmentos naturales sintetizados. Además también se pretende determinar si para la adsorción de los colorantes naturales es mejor trabajar en las condiciones de pH natural de las nanoarcillas, ó si por el contrario es mejor acidificar la dispersión. En este caso se empleó ácido clorhídrico de Sigma Aldrich, en gotas, hasta que la dispersión de las nanoarcillas estuvo a un pH entre 3-4. En este sentido destacar que la hidrotalcita es muy resistente al ataque ácido y el pH no se mantenía tan bajo, si no que volvía a subir hasta mantener niveles cercanos al neutro. La guía para mantener fijas las condiciones experimentales en el caso de la hidrotalcita fue la conductividad, que se modificó siempre hasta alcanzar 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Se seleccionaron dos arcillas laminares pero con distintas propiedades en la capacidad de intercambio, por el hecho de que la mayoría de los colorantes naturales son ácidos en disolución, y por su carga en las dispersiones el intercambio con las montmorillonitas no es termodinámicamente favorable. Se esperaba que con las modificaciones de la arcilla mejorara y se consiguiera mayor intercambio. Por otro lado con la hidrotalcita no debería haber problemas para la adsorción de aniones, sin embargo en este caso la limitación en estas arcillas viene dado por el grado de cristalinidad de la estructura. Estas arcillas tienen una estructura más cerrada y por ello no se consigue que las moléculas de los colorantes se alberguen en el espacio basal de esta clase de arcillas. De nuevo se espera ver si con alguno de los modificadores, o su empleo en conjunto es posible mejorar el rendimiento del proceso en estas arcillas. A su vez con el diseño de experimentos se podría determinar

cuál de las dos arcillas proporciona mejores resultados, independientemente de si se la modifica o no.

Para evaluar todos estos factores simultáneamente en el menor número de experimentos se escogió un L8 de Taguchi. Con este experimento se pueden analizar hasta siete factores a dos niveles. En lugar de completar la tabla con otros dos factores, se decidió aprovechar que quedaban libres dos columnas en el experimento para poder, ver sin que se confundan, dos interacciones dobles. Como de experimentaciones anteriores ya se sabe que las arcillas interaccionarán con los tres modificadores, se encontró más interesante determinar si la interacción entre los modificadores escogidos influye en el resultado final. Se planteó por tanto la siguiente tabla de experimentos (tabla 6.1). Dejando las columnas correspondientes libres (subsección 5.2.3), se podrán analizar las interacciones AB, entre el tensoactivo y el mordiente, y AE, entre el tensoactivo y el silano. Con este diseño experimental se podrán ver entonces las interacciones AB, AE y los efectos de 5 factores a dos niveles en las respuestas que se deseen mejorar en los nanopigmentos naturales, con sólo 8 experimentos por colorante.

Las variables que se mantuvieron fijadas en este experimento fueron, las velocidades de agitación, la temperatura ambiente en todo el proceso, los tiempos de agitación, la concentración de los tres modificadores, que fue del 1% sobre el peso de las nanoarcillas, en cada modificador, basándose en la bibliografía citada y en la experiencia previa en el Grupo de Visión y Color. También se fijó la concentración de colorante en el intercambio, ésta se escogió mediante un barrido previo con la montmorillonita en contacto con el mismo volumen de colorante, a distintas concentraciones de los colorantes. Sin modificar la nanoarcilla, cuando el sobrenadante aparecía coloreado, se había sobrepasado la cantidad máxima de colorante (figura 6.13). En todos los casos se sobrepasó esta cantidad, para asegurar que quedara colorante en el baño y poder calcular las diferencias de capacidad de adsorción, en todos los experimentos planteados. Se decidió añadir el siguiente volumen de colorante en cada caso por cada 10 g de arcilla en dispersión:

- Natural Green (NG): 80 ml [0.01 M]
- Natural Red (NR): 80 ml [0.1 M]
- Natural Orange (NO): 80 ml [0.01 M]



Figura 6.13: Fotografía del resultado en pasta de nanopigmentos de montmorillonita con las pruebas de concentración de los tres colorantes naturales.

Tabla 6.1: Matriz de experimentos L8

Nº	Tensoactivo	Mordiente	Arcilla	pH	Silano
1	1	-1	-1	1	-1
2	-1	-1	1	1	1
3	1	1	-1	1	1
4	1	1	1	-1	-1
5	1	-1	1	-1	1
6	-1	-1	-1	-1	-1
7	-1	1	-1	-1	1
8	-1	1	1	1	-1

6.3.2 L9

Una vez obtenida la respuesta de si es conveniente o no el empleo de las tres clases de modificadores planteados con ambas arcillas M y H, se planteó la cuestión de en qué momento era mejor añadirlos, antes o después del intercambio con los colorantes, ya que esto no se encontró en la bibliografía consultada. En el diseño anterior se añadían todos los modificadores antes del intercambio con el colorante, pero esto puede no ser lo mejor para la incorporación de los nanopigmentos en distintas matrices. El efecto del agente de acoplamiento puede ser de abrir la estructura de la arcilla, o bien puede provocar el sellado entre los canales de la arcilla, evitando la migración de las moléculas de los colorantes (figura 3.18). Añadir el tensoactivo o mordiente después del intercambio, puede propiciar que estos modificadores queden más a nivel superficial, e interacciones con el medio en el que se apliquen los nanopigmentos, mejorando o no, su capacidad de dispersión y de coloración.

Por otro lado, en el transcurso de la búsqueda continua bibliográfica, mientras se estaban realizando los experimentos L8, se descubrió un método alternativo de

modificación para las arcillas tipo hidrotalcita (subsección 3.2.3). Se ha descubierto que los sólidos con estructura tipo hidrotalcita LDH, tienen memoria de forma, después de que se destruya su estructura en el proceso de calcinado a 600°C. A esta temperatura se destruye la estructura laminar de la arcilla y se obtienen los correspondientes óxidos de magnesio y aluminio. sin embargo, al poner en contacto la hidrotalcita calcinada con una disolución con iones disueltos, esta vuelve a recuperar la estructura albergando los iones en disolución en su estructura [143]. Se decidió calcinar hidrotalcita a 600 °C durante 3 h, y tratar este producto como una tercera arcilla, la hidrotalcita calcinada (HC). La idea es ver si este sólido se puede modificar más fácilmente con la disolución del colorante, o con los modificadores, para abrir más la estructura.

Para determinar el orden de adición de cada modificador, y añadir la hidrotalcita calcinada (HC), se optó por otra clase de matriz Taguchi, en la que se analizan los factores a tres niveles, un L9. En este caso se realizó el diseño completo y saturado, incluyendo los siguientes factores:

- A) Arcilla: montmorillonita (1), hidrotalcita (2), hidrotalcita calcinada (3)
- B) Tensoactivo: antes (1), después (2), sin (3)
- C) Mordiente: antes (1), después (2), sin (3)
- E) Silano: antes (1), después (2), sin (3)

En este diseño (tabla 6.2) se mantuvo fijo el pH a nivel ácido [3-4]. Los disolventes empleados en este caso fueron agua y etanol al 50 % [144]. En el anterior L8, la montmorillonita se dispersaba en agua y la hidrotalcita en etanol. En este caso se optó por dispersarlas ambas en agua y etanol simultáneamente para favorecer la dispersión independientemente de los cambios producidos por los modificadores, puesto que en el L8 en algunas condiciones la montmorillonita se agregaba más al intercambiarla con el tensoactivo.

La concentración de los modificadores fue del 1 % sobre el peso de arcilla, igual que en el diseño anterior. Todo se realizó a temperatura ambiente, y los tiempos de agitación máxima a 2000 rpm, fueron de 24 h para la preparación de las arcillas y 1 h en contacto con los modificadores y con el colorante. La agitación suave, sobre 500 rpm, se realizó durante 1 h después de la adición de cada modificador, y durante 24 h cuando ya se hubo añadido el colorante junto con todos los modificadores según el experimento. Esto se realizó para dejar que todo el sistema macerara en conjunto, facilitando el reagrupamiento de las láminas de las arcillas, incorporando todos los agentes externos añadidos al sistema.

Los lavados se realizaron siempre tras centrifugar a 8500 rpm durante 15 min. Se volvió a dispersar la pasta de nanopigmento separada con la mezcla 50/50 de agua

y etanol durante otros 30 min, tantas veces como resultó necesario hasta que el sobrenadante se extrajo aparentemente libre de colorante.

Tabla 6.2: Matriz de experimentos L9

Nº	Arcilla	Tensoactivo	Mordiente	Silano
1	1	1	1	1
2	2	1	2	2
3	3	1	3	3
4	2	2	1	3
5	3	2	2	1
6	1	2	3	2
7	3	3	1	2
8	1	3	2	3
9	2	3	3	1

6.4 Preparación de los bio-nanocompuestos

En esta sección se va a explicar el proceso de preparación de los materiales compuestos, con la incorporación de los nanopigmentos sintetizados a partir de las matrices experimentales L8 y L9.

En primer lugar se realizó la selección de la resina, que no fue sencilla. El principal interés radicaba en encontrar un material de origen biodegradable, que fuera lo más transparente posible. Se realizaron pruebas con diferentes materiales, incluyendo resinas obtenidas a partir de aceites esenciales como el aceite de linaza. Los resultados no fueron buenos por el tono amarillento, y en algunos casos opaco y oscuro al añadir los catalizadores.

Hasta que se encontró la resina epoxy de origen biodegradable, con nombre comercial: Green-Poxy 55 de *SICOMIN Composites* (GP55). El nombre viene porque el porcentaje de carbono presente en la estructura procedente de biomasa, en este caso de origen vegetal, es del $55\pm 2\%$. En el ejemplo de la estructura que la empresa facilita en la ficha del producto, se observa como de 11 átomos de carbono en la estructura, 6 son de procedencia vegetal o “carbono verde” (figura 6.14). El endurecedor GP 505, sigue la misma tendencia y contiene el máximo porcentaje de carbono procedente de biomasa. El conjunto, tras el curado a 90°C durante una hora, es una resina muy transparente con ligero aspecto amarillento.

La resina se mezcló en recipientes de aluminio desechables, y de forma manual hasta que visualmente se rompían los agregados de las materias colorantes o las nanoarcillas incorporadas (figura 6.15).

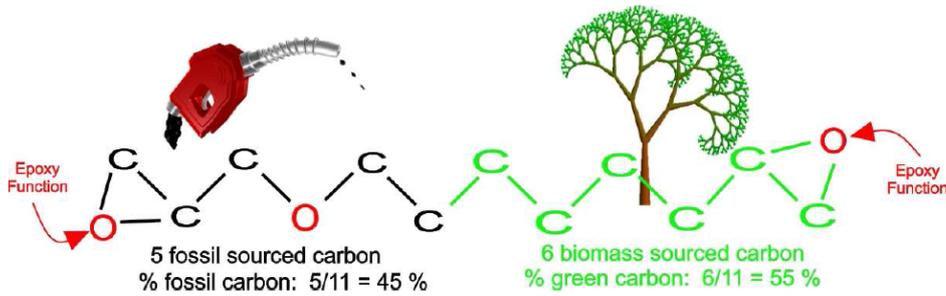


Figura 6.14: Esquema de la estructura de la resina Green-Poxy 55 (GP55) de *SICOMIN Composites*.

Seguidamente se incorporó el endurecedor en la proporción recomendada por el fabricante. Las nanoarcillas sin modificar, los colorantes originales, y los nanopigmentos sintetizados se incorporaron en distintas proporciones en la resina. Así después se pudieron comparar los efectos de las materias de partida en la resina, así como el de los sistemas formados conjuntamente en los nanopigmentos. Se emplearon dos clases distintas de moldes. El primero fue un molde de silicona rígido (figura 6.16), para la obtención de probetas con los tamaños adecuadas a las normas de los ensayos mecánicos. En segundo lugar se emplearon moldes de silicona blandos para obtener muestras lisas de menor espesor y tamaño, que fueran más sencillas de caracterizar a nivel colorimétrico, y de introducir en los elementos de ensayo de resistencia a la radiación UV, y de manchado con testigos textiles (figura 6.17).



Figura 6.15: Fotografía durante la mezcla de la resina GP55 con un nanopigmento.



Figura 6.16: Fotografía del molde de silicona rígido, con muestras de resina GP55 con diferentes materias incorporadas.



Figura 6.17: Fotografía del molde de silicona blando, con muestras de resina GP55 con diferentes materias incorporadas.

6.4.1 Balance total del conjunto de muestras generadas por ensayos

Para poder realizar los ensayos mecánicos y de caracterización térmica, se emplearon las probetas extraídas del molde rígido de silicona (figura 6.16). Se necesitaron 10 probetas (medio molde de silicona) en total de:

- Bioresina original
- Bioresina con montmorillonita al 5 %
- Bioresina con hidrotalcita al 5 %
- Bioresina con hidrotalcita calcinada al 5 %
- Bioresina con los tres colorantes naturales originales (NG, NO y NR) al 5 %
- Bioresina con los ocho nanopigmentos generados a partir los tres colorantes naturales 8x3, según las condiciones experimentales del L8, al 5 %.
- Bioresina con los nueve nanopigmentos generados a partir los tres colorantes naturales 9x3, según las condiciones experimentales del L9, al 5 %.

Esto implicó la generación de 58 clases de muestras distintas, y un total de 580 probetas (a 10 probetas por cada tipo).

Para la caracterización colorimétrica y los ensayos de solidez del color, se emplearon las probetas obtenidas del molde de silicona blando (figura 6.17). Se realizaron probetas a tres concentraciones distintas para cada una de las materias colorantes empleadas. Para las muestras del experimental L8 se generaron un total de 225 muestras de 5 mm de espesor de:

- Tres muestras en total del colorante NG, según concentración en la bioresina: 1 %, 2 % y 5 %.
- Tres muestras en total del colorante NO, según concentración en la bioresina: 1 %, 5 % y 10 %.
- Tres muestras en total del colorante NR, según concentración en la bioresina: 1 %, 5 % y 10 %.
- Los ocho nanopigmentos generados con el NG, 24 muestras en total, 3 por cada una según concentración en la bioresina: al 1 %, 2 % y 5 %.
- Los ocho nanopigmentos generados con el NO, 24 muestras en total, 3 por cada una según concentración en la bioresina: al 1 %, 5 % y 10 %.

- Los ocho nanopigmentos generados con el NR, 24 muestras en total, 3 por cada una según concentración en la bioresina: al 1 %, 5 % y 10 %.

Para las muestras del experimental L9 se generaron 243 muestras de 2,5 mm de espesor, pensando en el ahorro de material y la mejora de la exfoliación de las láminas de los nanopigmentos durante la preparación. Observar que además se realizaron todas las muestras a las mismas concentraciones, al observar el problema de la formación de agregados en las muestras preparadas para el L8 al 10 % de materia colorante:

- Tres muestras en total del colorante NG, según concentración en la bioresina: 1 %, 2 % y 5 %.
- Tres muestras en total del colorante NO, según concentración en la bioresina: 1 %, 2 % y 5 %.
- Tres muestras en total del colorante NR, según concentración en la bioresina: 1 %, 2 % y 5 %.
- Nueve nanopigmentos generados con el NG, 27 muestras en total, 3 por cada una según concentración en la bioresina: 1 %, 2 % y 5 %.
- Nueve nanopigmentos generados con el NO, 27 muestras en total, 3 por cada una según concentración en la bioresina: 1 %, 2 % y 5 %.
- Nueve nanopigmentos generados con el NR, 27 muestras en total, 3 por cada una según concentración en la bioresina: 1 %, 2 % y 5 %.

En total, se han generado 477 muestras para los ensayos de caracterización colorimétrica y solidez del color, y 580 probetas para los ensayos mecánicos y térmicos, ascendiendo el número total de muestras a 1057.

6.4.2 Procedimiento de análisis experimental

Antes de entrar en detalle en los resultados obtenidos, se elabora el esquema de la [figura 6.18](#) en el que se explica el procedimiento general seguido para el análisis experimental en esta tesis. Quedan diferenciados dos bloques principales que dan lugar a todos los resultados que se van a analizar. En el primero se evalúan las propiedades de los nanopigmentos sintetizados, y en el segundo se caracterizan las propiedades de los bio-nanocompuestos preparados con colorantes naturales y los nanopigmentos a partir de los mismos.

Como se observa en el esquema, en primer lugar se caracterizarán las materias primas empleadas con el fin de poder comparar los resultados de los productos obtenidos con los materiales de procedencia. Seguidamente estos materiales se emplearán para sintetizar nanopigmentos en distintas condiciones de síntesis (L8

y L9), diferenciándose en tres bloques experimentales en función del colorante natural NG, NO y NR. Cada uno de los ensayos realizados a los nanopigmentos se incorpora en los diseños experimentales L8 y L9, y en cada caso se irán extrayendo los niveles para obtener los mejores resultados. El mismo procedimiento se sigue con los resultados obtenidos en el segundo bloque, a partir de la caracterización de los bio-nanocompuestos. Las propiedades mecánicas, térmicas y colorimétricas se incorporarán a los diseños experimentales L8 y L9 y en cada caso se extraerán los niveles que consigan los mejores resultados.

En ningún caso se emplean los diseños experimentales para discriminar candidatos, sino que todos los nanopigmentos se emplean para elaborar bio-nanocompuestos, y todos éstos se caracterizan por igual para finalizar realizando un balance de propiedades. Con esto se pretenden obtener los niveles óptimos en el proceso de síntesis con los tres colorantes naturales que garanticen el mejor balance de propiedades térmicas, mecánicas, y ópticas (color) en un bio-nanocompuesto a partir de las materias primas seleccionadas.

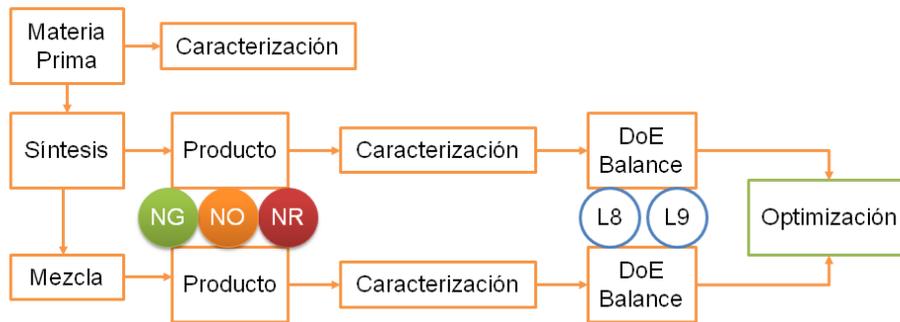


Figura 6.18: Esquema del método experimental y de obtención de resultados.

Capítulo 7

Resultados

En este capítulo se van a detallar y explicar, todos los resultados obtenidos a partir de los materiales preparados en el trabajo. La forma de secuenciarlos irá por técnicas de caracterización, incluyendo los resultados de las dos matrices experimentales planteadas (sección 6.3). De esta forma se irán detallando las propiedades obtenidas a distintos niveles para cada material.

7.1 Caracterización físico-química

En esta sección se procede con la descripción y análisis de los resultados de caracterización a nivel físico-químico de los nanopigmentos sintetizados durante todo el trabajo. Los resultados irán sucediéndose por nivel de dificultad de análisis e interpretación. Además en el caso en que consideró interesante, se analizaron a parte los resultados empleando la herramienta del diseño estadístico de experimentos (DoE).

7.1.1 Adsorción de colorante

Uno de los primeros retos marcados en este trabajo fue el de conseguir intercalar la mayor cantidad de un colorante natural en nanoarcillas de distinta naturaleza. Conseguir maximizar la cantidad de colorante adsorbido en cualquier sistema híbrido, al que se denominará nanopigmento, es el primer hito a la hora de diseñar el proceso de síntesis. Cuanto más colorante sea capaz de adsorberse en una nanoarcilla, mayor será el rendimiento colorimétrico posterior, además de hacer más rentable el sistema, puesto que más colorante protegido por gramo de arcilla, supondrá ahorrar en todo el proceso de síntesis, a nivel de material y energía. Además cuanto menos colorante quede en el sobrenadante, después del centrifugado y

los lavados sucesivos del sistema, menor es el desperdicio que a su vez constituye un problema de residuos.

Por este motivo uno de los primeros análisis que se realizan durante el proceso de síntesis (sección 6.1) es el control de la concentración de colorante que queda en el sobrenadante. Todo el sobrenadante separado en los centrifugados del mismo nanopigmento se separó, se enrasó una alícuota a un volumen conocido, y se midió la absorción (subsección 5.3.3) en un intervalo entre 190-900 nm, con un paso de $\Delta\lambda=0,2\text{nm}$. Cada colorante se calibró en primer lugar, con las mismas condiciones de medida, empleando disoluciones con diferentes concentraciones. Las rectas de calibrado de cada colorante natural, se emplearon para poder calcular la concentración de los sobrenadantes medidos, empleando la longitud de onda de máxima absorción en cada caso. Conociendo la concentración de colorante en el sistema dispersado, y la concentración de colorante en el sobrenadante, se calculó el porcentaje del colorante añadido que fue adsorbido por cada nanoarcilla, en cada condición experimental marcada.

A continuación se van a comentar los resultados de porcentaje de colorante adsorbido en cada uno de los nanopigmentos sintetizados siguiendo las condiciones de síntesis de cada diseño experimental planteado.

Adsorción en el diseño L8

En primer lugar se pretende determinar si alguno de los modificadores seleccionados, o la combinación entre ellos, es influyente en el porcentaje medio de cada colorante natural adsorbido, en las dos clases diferentes de nanoarcilla. Recordar que en este diseño cada factor se estudió a dos niveles, y las arcillas empleadas en cada caso fueron la montmorillonita (M) y la hidrotalcita (H). Cada matriz de experimentos L8 (subsección 6.3.1), se reprodujo con cada uno de los tres colorantes naturales seleccionados. Primero se analizaron por separado cada una de ellas, y finalmente en conjunto, con el fin de determinar a la vez si los resultados dependen o no de la molécula de colorante seleccionada.

Los resultados obtenidos en cada condición experimental para cada colorante se resumen en la tabla 7.1. Como puede verse en esta tabla, los resultados oscilan entre porcentajes del 100 %, hasta cerca del 60 % en algunos casos. Por tanto, antes de entrar en el análisis del diseño de experimentos para cada colorante, se empieza a deducir que las condiciones de síntesis seleccionadas van a influir en la cantidad cada colorante adsorbido. Primero se va a realizar el análisis por separado de diseño de cada colorante, y finalmente se realizará un análisis conjunto como si se tratase de tres bloques en un único diseño.

Tabla 7.1: Resultado del porcentaje de colorante añadido adsorbido ADS(%), en cada una de las condiciones experimentales: con(1) o sin (-1) tensoactivo (TENS), mordiente (MORD), o silano (SIL), montmorillonita (-1) o hidrotalcita (1), y pH ácido (-1) o natural (1). Resultados por cada colorante natural: verde (NG), naranja (NO) y rojo (NR)

Exp.	Condiciones experimentales						ADS(%)		
	TENS	MORD	ARCILLA	PH	SIL	NG	NO	NR	
1	1	-1	-1	1	-1	66.04	71.02	88.73	
2	-1	-1	1	1	1	75.66	63.39	83.64	
3	1	1	-1	1	1	73.35	69.69	88.22	
4	1	1	1	-1	-1	86.89	68.11	86.13	
5	1	-1	1	-1	1	89.45	45.71	82.71	
6	-1	-1	-1	-1	-1	100.00	99.25	98.96	
7	-1	1	-1	-1	1	100.00	98.40	99.30	
8	-1	1	1	1	-1	94.37	67.74	87.06	

Se empieza por el análisis con el colorante verde (NG). La primera gráfica que se analiza en el diseño de experimentos es el diagrama de Pareto (figura 7.1). En este gráfico de barras se ordenan los factores y sus interacciones incluidos en el diseño, por significación y pintados según el nivel que deben tener para optimizar la respuesta. El diagrama de Pareto que se obtiene con todos los factores no muestra el límite de significación de los factores. Esto es debido a que el diseño completo está saturado y no quedan grados de libertad. Entonces se procede, eliminando uno de los factores menos significativos, dando prioridad a la eliminación de las interacciones antes que a los factores simples.

En este caso, se decide eliminar en primer lugar la interacción menos influyente, la AB, que corresponde a la interacción entre el tensoactivo y el mordiente. El diseño no está saturado pero ninguno de los factores o la interacción superan los límites de significación del gráfico, o el p-valor en la tabla resumen con el que se construye este gráfico (figura 7.2). Para determinar si se está perdiendo algún factor importante se vuelve a eliminar el factor menos significativo resultante. Debería ser el Silano, pero entonces tendríamos un diseño en el que se tendría en cuenta la interacción entre tensoactivo y silano AE, pero no el efecto simple. Como esto no es habitual, se opta por eliminar el factor del pH.

Al eliminar el pH, el único factor significativo es el tensoactivo. El modelo que se calcula tiene un ajuste del 94.3%. Aunque el resto de factores no sean significativos, en el gráfico de medias LSD (figura 7.4), se puede ver la tendencia en todos los factores. Viendo el gráfico de la interacción (figura 7.5), también se observa que aunque esta no llega a considerarse significativa en el modelo, sí que hay un claro efecto en la interacción, por lo que esta deberá tenerse en cuenta a la hora de aumentar el porcentaje de colorante adsorbido.

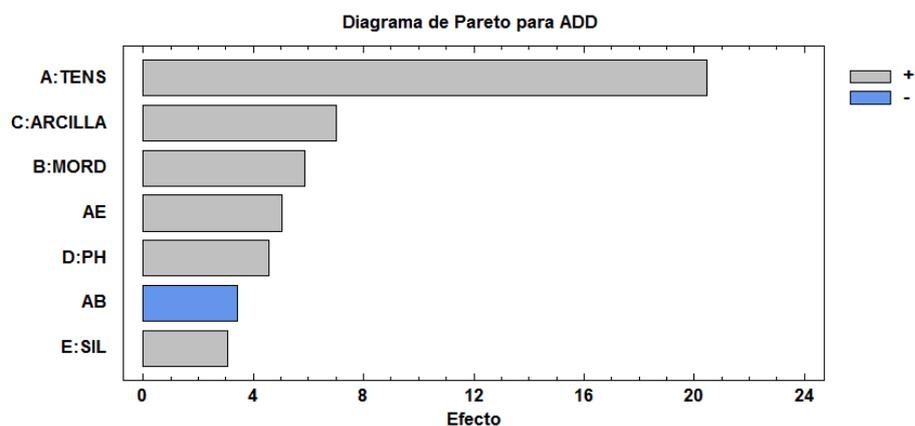


Figura 7.1: Gráfico de Pareto del diseño experimental L8 para el colorante verde (NG) en respuesta a la adsorción de colorante (ADD).

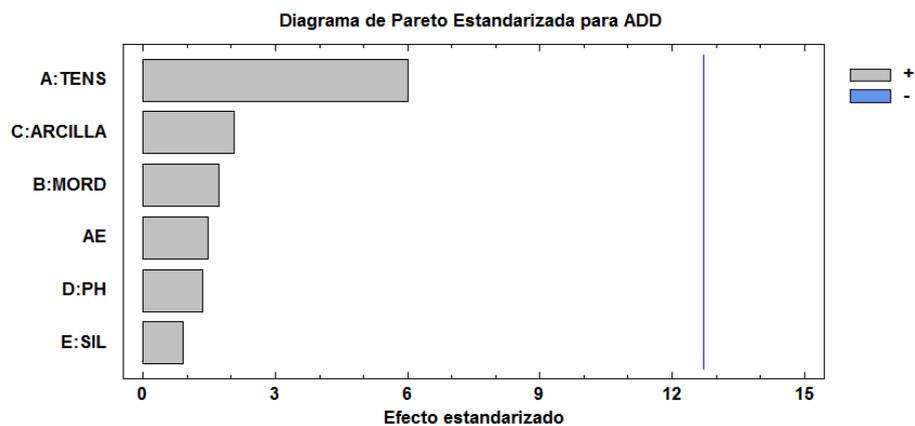


Figura 7.2: Gráfico de Pareto del diseño experimental L8, excluyendo la interacción AB, para el colorante verde (NG) en respuesta a la adsorción de colorante (ADD).

Finalmente, el programa informático calcula los niveles a los que deberían estar cada uno de los factores, independientemente de su significación en el modelo. Se obtienen los siguientes niveles:

- Tensoactivo: 1, por tanto debe estar presente en la síntesis;

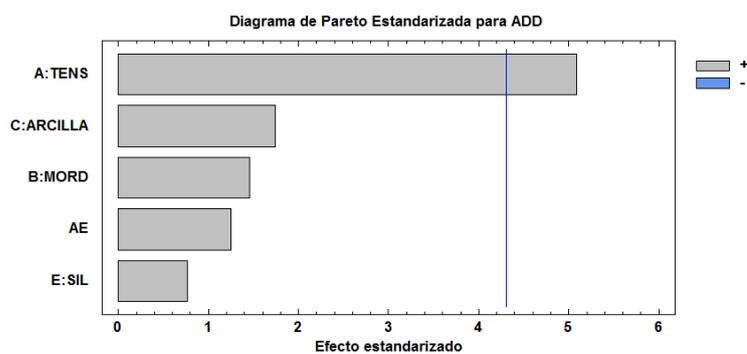


Figura 7.3: Gráfico de Pareto del diseño experimental L8, excluyendo la interacción AB y el factor pH para el colorante verde (NG) en respuesta a la adsorción de colorante (ADD).

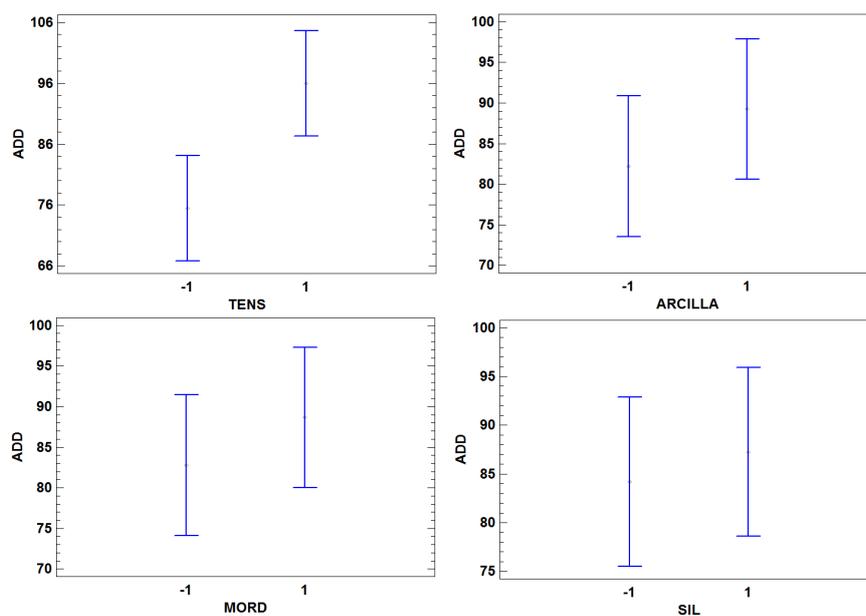


Figura 7.4: Gráficos LSD para los factores tensoactivo (TENS), ARCILLA, mordiente (MORD) y silano (SIL) del diseño L8 con el colorante natural verde (NG) en respuesta a la adsorción de colorante (ADD).

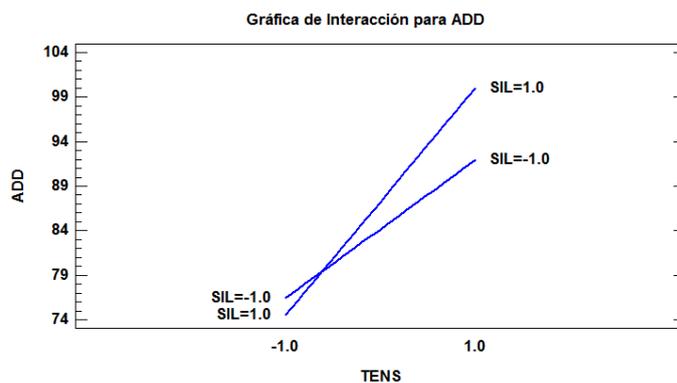


Figura 7.5: Gráfico de interacciones entre los factores AE del diseño L8, para el colorante verde (NG), con la respuesta de adsorción.

- Mordiente: 1, debería estar presente, pero al no ser significativo se podría descartar su empleo para esta respuesta.
- Arcilla: 1, la hidrotalcita adsorbe mayor cantidad de colorante, pero no lo suficiente como para destacar, porque no es significativa. Por ello se pueden mantener ambas arcillas.
- pH: -1, por lo que bajar el pH es mejor, aunque no sea significativo en esta respuesta, la tendencia sí que es la de incrementar la adsorción de este colorante.
- Silano: 1, por lo que es mejor que esté en la síntesis. Esto sumado a que su interacción afecta de forma positiva también hace que sea aconsejable no descartar este modificador aunque no aparezca como significativo.

El mismo procedimiento se realizó con los porcentajes adsorbidos por el colorante naranja (NO). Igual que en el caso anterior para poder ver la significación de alguno de los parámetros, se requiere la exclusión de la interacción menos significativa, la del mordiente y tensoactivo (AB), y además en este caso el factor individual de la arcilla, que es el menos influyente.

Al eliminar estos efectos, se observa como en el diagrama de Pareto (figura 7.6), aparece que el efecto más importante es la interacción entre el tensoactivo y el silano. Con este colorante además es también significativo el efecto simple del silano. Resulta interesante el cambio en el orden de importancia de los factores y las interacciones con este colorante. Mientras que en la clorofila (NG), el tensoactivo es tan influyente que el resto de efectos simples y la interacción no llegan a verse como significativos: en cambio, con el β -caroteno (NO), el efecto de la interacción entre el tensoactivo y el silano es más importante que el de los dos factores simples. De hecho, el tensoactivo no es significativo, aunque es el que sigue en importancia al efecto del silano.

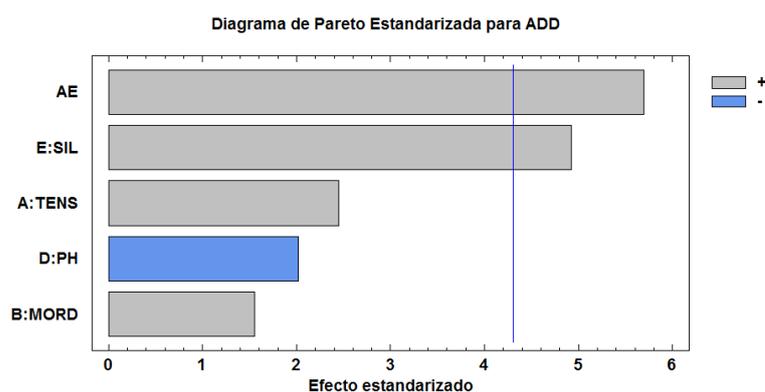


Figura 7.6: Gráfico de Pareto del diseño experimental L8, excluyendo la interacción AB y el factor arcilla, para el colorante naranja (NO) en respuesta a la adsorción de colorante (ADD).

El gráfico de interacciones corrobora el efecto tan significativo para el modelo que plantea el diseño experimental. De nuevo se observa como las rectas del gráfico tienen diferente tendencia por lo que existe una interacción entre el tensoactivo y el silano, que favorece a la concentración de colorante adsorbido por cualquiera de las dos arcillas empleadas (figura 7.7). De hecho, el efecto del silano que aparece como significativo en el modelo es muchísimo más importante cuando está también presente el tensoactivo.

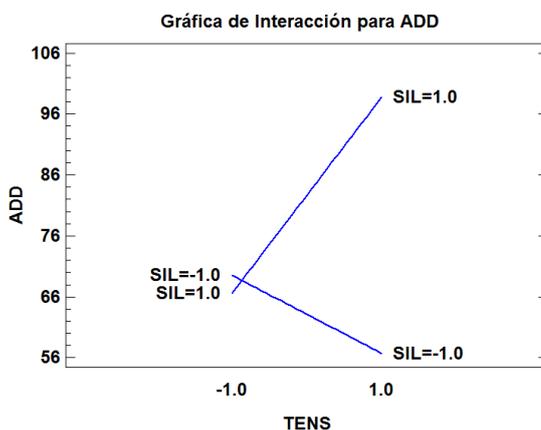


Figura 7.7: Gráfico de interacciones entre los factores AE del diseño L8, para el colorante naranja (NO), con la respuesta de adsorción.

Los gráficos LSD muestran tanto la tendencia de los valores medios de la respuesta analizada como las desviaciones en cada uno de los efectos para los que se estudia esta respuesta (figura 7.8). Los intervalos dibujados por las desviaciones en el tensoactivo, mordiente y pH se solapan, mientras que los del silano están separados por completo, lo cual justifica su significación en el modelo del diseño. Según estos resultados para maximizar la respuesta del porcentaje de adsorción del β -caroteno los niveles para cada factor deben ser:

- Tensoactivo: 1, por tanto debe estar presente en la síntesis aunque no sea significativo por sí sólo, ya que lo es su interacción con el silano.
- Mordiente: 1, parece mejor que esté presente, pero de nuevo al no ser significativo se podría descartar su empleo para esta respuesta y ahorrar en material.
- Arcilla: 1, en este caso es la hidrotalcita la que parece que adsorbe mayor cantidad de colorante, pero no lo suficiente como para ser significativo, puesto que este factor es el menos influyente en este caso.
- pH: -1, por lo que bajar el pH es mejor, aunque no sea significativo en esta respuesta, la tendencia sí que es la de incrementar la adsorción de este colorante. En la experimentación además se ha observado que con la montmorillonita se obtienen los sobranadentes más limpios con el pH ácido.

- Silano: 1, debe estar presente en la síntesis para maximizar la concentración de β -caroteno adsorbido (NO), ya que tanto su efecto como el de su interacción con el tensoactivo influyen de forma positiva en esta respuesta.

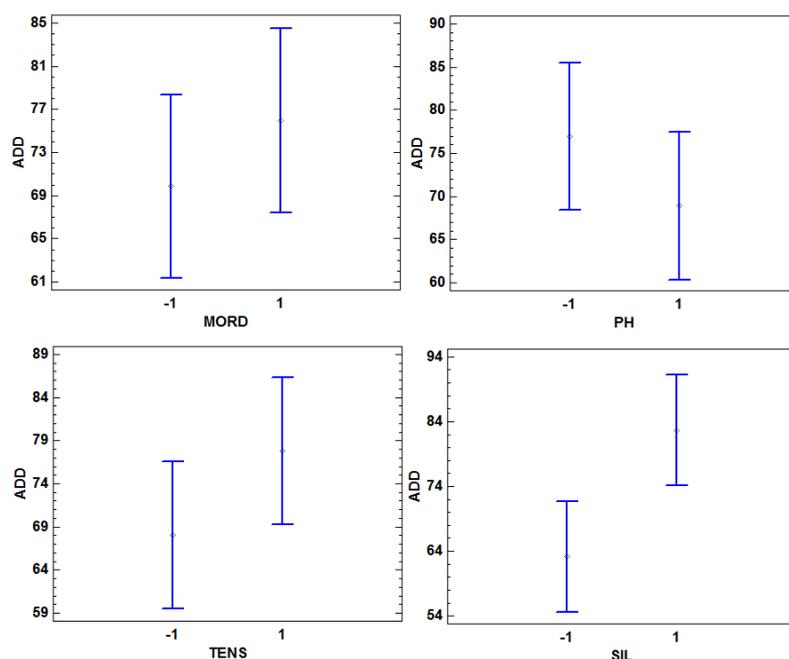


Figura 7.8: Gráficos LSD para los factores tensoactivo (TENS), ARCILLA, mordiente (MORD) y silano (SIL), del diseño L8, con el colorante natural naranja (NO), en respuesta a la adsorción de colorante (ADD).

Por último se analiza el efecto de los factores a dos niveles en el diseño L8 para el colorante del extracto de remolacha (NR). Se procede de la misma forma que con los otros dos colorantes naturales. Casualmente o no, con este colorante NR ocurre algo muy similar a la hora de eliminar efectos en el diagrama de Pareto. El efecto menos importante es el de la interacción entre el mordiente y el tensoactivo AB. Esta vez se ha optado por incluir el gráfico que incluye ambas interacciones para que pueda verse la diferencia entre las dos que se pretendían analizar (figura 7.9). Las tendencias de las rectas generadas entre los factores del mordiente y tensoactivo son paralelas, mientras que entre en tensoactivo y el silano se cruzan indicando una fuerte interacción entre ambos factores.

Al excluir los efectos de la interacción AB, y de la arcilla, se obtiene que, como con el naranja (NO), la interacción entre el tensoactivo y el silano es el efecto más

importante en la adsorción del colorante NR. Esta vez, además, los factores de la interacción AE son significativos también por separado, siendo mayor la contribución del silano que del tensoactivo. El efecto del pH no llega a ser significativo, aunque se queda muy cerca, y el modificador que menos influye en este caso es el mordiente (figura 7.10).

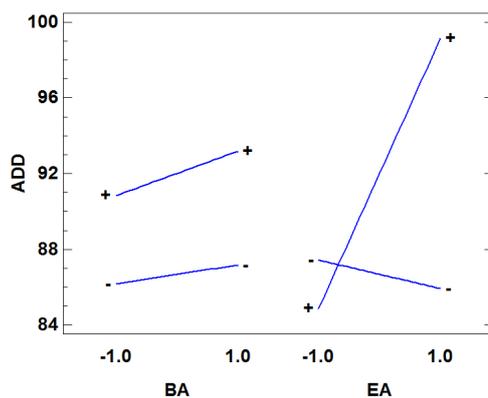


Figura 7.9: Gráfico de interacciones entre los factores AE del diseño L8, para el colorante rojo (NR), con la respuesta de adsorción.

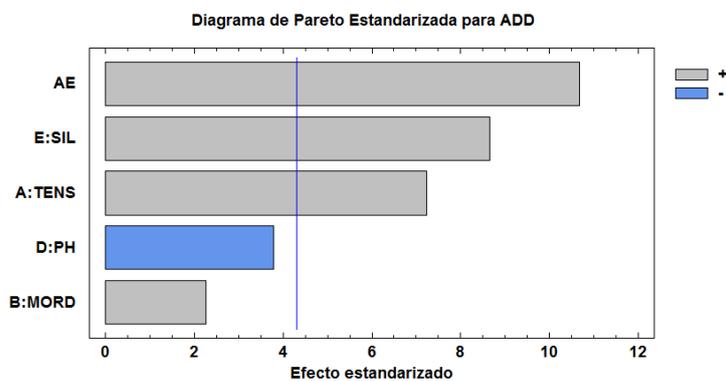


Figura 7.10: Gráfico de Pareto del diseño experimental L8, excluyendo la interacción AB y el factor arcilla, para el colorante rojo (NR) en respuesta a la adsorción de colorante (ADD).

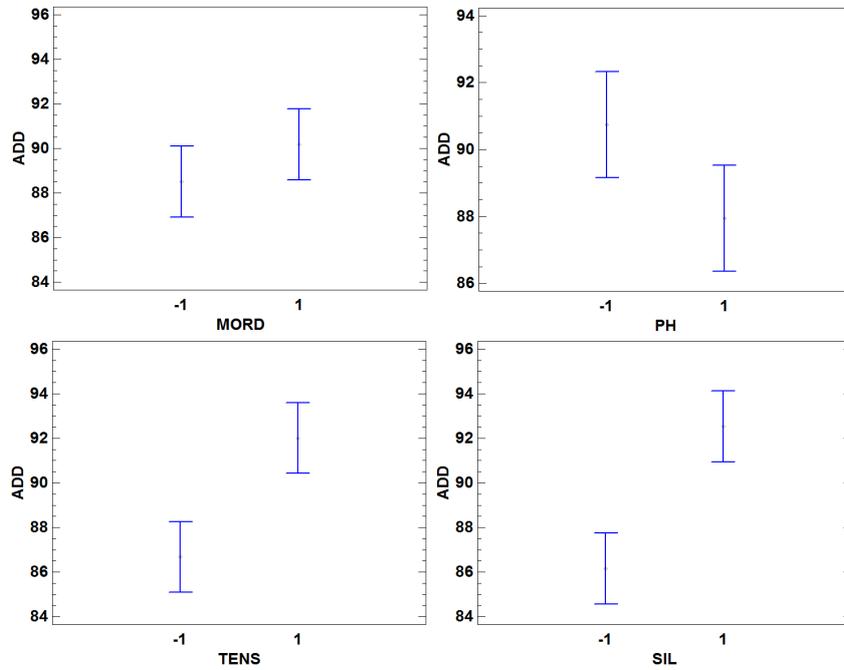


Figura 7.11: Gráficos LSD para los factores tensoactivo (TENS), arcilla, mordiente (MORD) y silano (SIL), del diseño L8, con el colorante natural rojo (NR), en respuesta a la adsorción de colorante (ADD).

Al realizar el análisis ANOVA, y representar los gráficos de medias LSD (figura 7.11), en este caso el pH estaría en el límite de ser realmente influyente, y debería tenerse en cuenta el resultado de este factor en la optimización de la respuesta, mientras que en el mordiente prácticamente se solapan los intervalos dibujados por la dispersión, por lo que será junto con la arcilla uno de los factores menos influyentes en la respuesta de la adsorción del extracto de remolacha (NR). En resumen los niveles a los que se aconsejará tener todos los factores incluidos en el diseño son:

- Tensoactivo: 1, implica que debe estar presente en la síntesis puesto que es significativo el efecto en la respuesta.
- Mordiente: 1, aunque como no es significativo, se puede desaconsejar su uso, si únicamente se busca esta respuesta.

- Arcilla: 1, vuelve a ser la hidrotalcita la que parece que adsorbe mayor cantidad de colorante, pero de nuevo este factor es el menos influyente.
- pH: -1, al estar al límite de la significación sí que es aconsejable seguir el ejemplo y mantener ácido el pH en la síntesis para garantizar la máxima adsorción del colorante rojo natural.
- Silano: 1, sí se aconseja emplearlo en la síntesis para garantizar la máxima adsorción del extracto de remolacha (NR) porque es influyente de forma positiva el efecto de este factor, y a su vez el de la interacción de este con el tensioactivo.

Antes de sacar las conclusiones generales en esta etapa del proceso experimental con el diseño L8, se van a analizar conjuntamente los tres diseños experimentales de los colorantes NG, NO y NR, para evaluar si aparecen más factores significativos en común con las tres estructuras. El primer resultado interesante que se obtiene al realizar el análisis de los tres bloques es que al aumentar el número de repeticiones, lo hacen también los grados de libertad del diseño (17), con lo que no se satura el diseño al principio del análisis y pueden estudiarse las dos interacciones que se han dejado libres en el L8(figura 7.12).

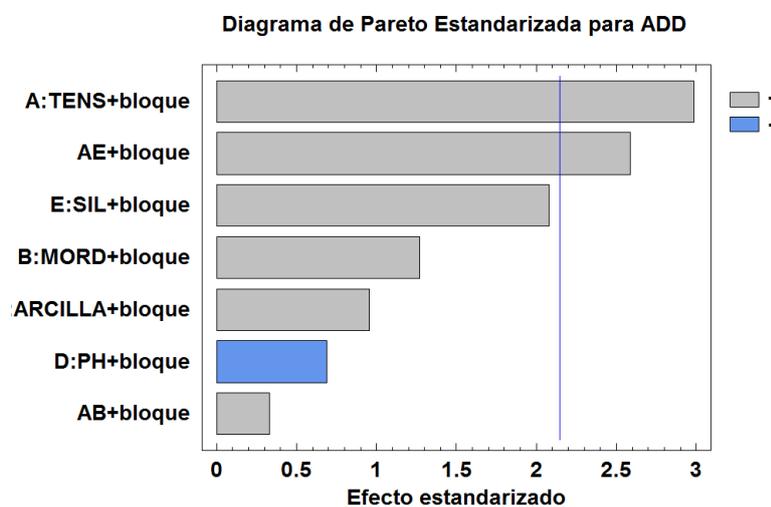


Figura 7.12: Gráfico de Pareto del diseño experimental L8 para los tres colorantes NG, NR y NO, en respuesta a la adsorción de colorante (ADD).

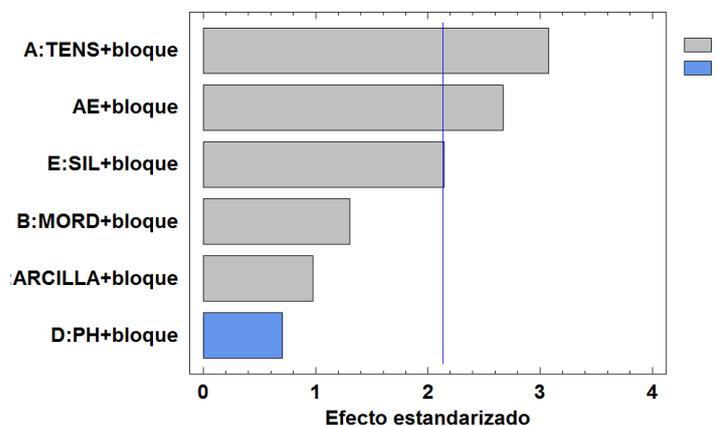


Figura 7.13: Gráfico de Pareto del diseño experimental L8 para los tres colorantes NG, NR y NO, en respuesta a la adsorción de colorante (ADD), teniendo en cuenta sólo los factores AE (tensoactivo y silano), y su interacción.

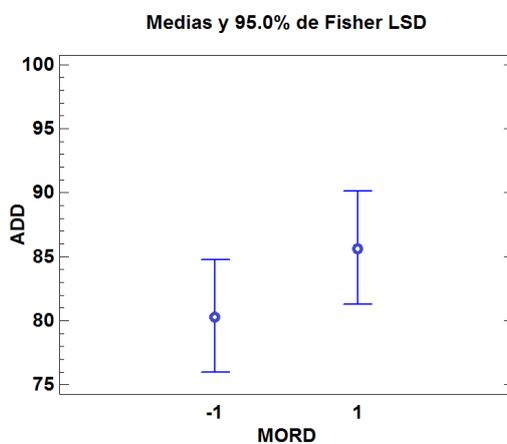


Figura 7.14: Gráfico de medias LSD, del efecto del silano en la respuesta de la adsorción de colorante, con los tres bloques de colorantes naturales incluidos.

Se han realizado las mismas pruebas que con los bloques individuales de los colorantes, eliminando primero la interacción AB, que es la menos significativa, y después los factores menos relevantes uno por uno. En todos los casos el silano

ha llegado a superar la barrera de la significación, aunque como puede verse en el gráfico queda en el límite (figura 7.13). El p-valor en la tabla ANOVA para el silano es de 0.0486, y es menor que 0.05, por lo que no se aceptaría la H_0 y se corrobora la significación del factor, que quedaba excluido en el primer análisis.

En el gráfico de medias LSD (figura 7.14), se observa como los intervalos a no se solapan, por lo que está claro que se debe tener en cuenta este factor además de su interacción, independientemente de la estructura del colorante natural empleado en la síntesis.

Igual que ocurría con el colorante rojo NR, el gráfico de interacciones plasma muy bien el efecto de ambas, y cómo la interacción entre el mordiente y el tensioactivo es inexistente (AB), y la del tensioactivo y el silano es evidente (AE) (figura 7.15).

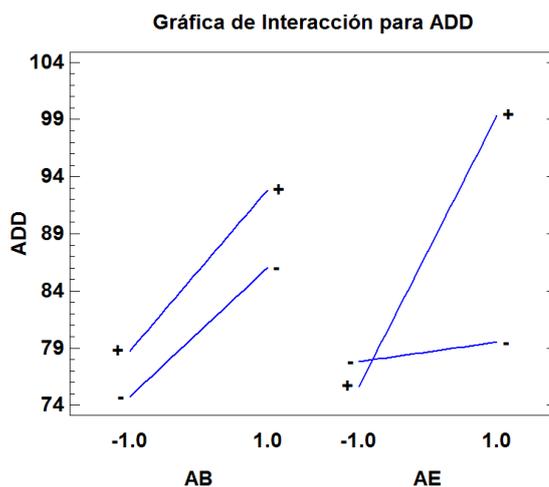


Figura 7.15: Gráfico de interacciones entre los factores AE y AB del diseño L8, incluyendo los tres colorantes NG, NO, y NR, con la respuesta de adsorción.

Por tanto, en general se observa que independientemente de la estructura del colorante natural seleccionado, el efecto del tensioactivo y el silano resultan claves a la hora de aumentar la proporción del colorante adsorbido por ambas clases de arcillas. En la gráfica de la superficie respuesta (figura 7.16), en función del tensioactivo y el silano se observa como es el efecto positivo de su acción conjunta en el sistema (nanopigmento).

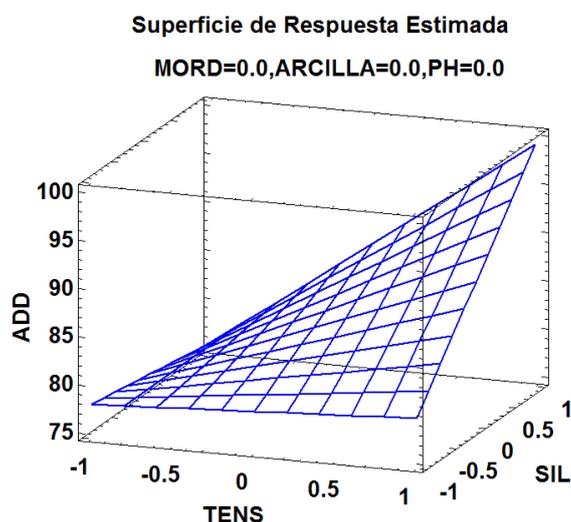


Figura 7.16: Gráfico de la superficie de respuesta del porcentaje de adsorción de los tres colorantes naturales en conjunto NG, NO y NR, incluyendo los factores significativos, el tensoactivo (TENS) y el silano (SIL).

Adsorción en el diseño L9

Una vez comprobada la interacción entre los diferentes tipos de modificadores para ambas clases de arcilla, surgió la duda de si habría cambiado el resultado cambiando el orden de adición de los mismos. También se decidió añadir una tercera “arcilla”, calcinando la hidrotalcita (HC) (subsección 6.3.2). Igual que con el diseño anterior, en primer lugar se evalúa el efecto de los factores en la cantidad de colorante adsorbida por las tres clases de arcillas. En la (tabla 7.2), se exponen los porcentajes de colorante adsorbido en cada caso. Se va a volver a realizar un diseño completo por cada colorante, a analizarlo por separado, y finalmente se realiza una prueba con los tres bloques conjuntos.

Lo primero que llama la atención, es que en 8 de los 9 experimentos realizados con el colorante de la clorofila (NG) se consigue intercalar todo el colorante añadido en la dispersión. Por tanto en este diseño será difícil que se encuentren factores significativos. En los otros dos colorantes (NO y NR) sí que hay ya algunas diferencias, aunque siempre en el mismo orden de magnitud.

Tabla 7.2: Tabla de experimentos L9, con los resultados de adsorción (%) para cada uno de los colorantes naturales empleados (NG, NO, NR), con tres nanoarcillas: (1)montmorillonita, (2)hidrotalcita, (3)hidrotalcita calcinada. Con tres modificadores, tensoactivo (TENS), mordiente (MORD), y silano (SIL), aplicados (1)antes, o (2)después del intercambio del colorante, o (3)no aplicados.

Exp.	Condiciones experimentales				ADS(%)		
	ARCILLA	TENS	MORD	SIL	NG	NO	NR
1	1	1	1	1	100.00	81.16	60.37
2	1	2	2	2	100.00	77.60	61.17
3	1	3	3	3	100.00	78.93	63.86
4	2	1	2	3	100.00	81.81	66.43
5	2	2	3	1	99.25	79.91	65.34
6	2	3	1	2	100.00	83.15	67.35
7	3	1	3	2	100.00	83.20	67.14
8	3	2	1	3	100.00	85.12	67.38
9	3	3	2	1	100.00	79.93	66.38

Los cambios más relevantes en estos experimentales, que podrían explicar las diferencias en los resultados entre ambas clases de matrices L8 y L9, a parte de los niveles y los factores empleados, fueron que se mantuvo fijo el pH ácido en todos los experimentos (3-4), el silano se hidrolizó con etanol antes de añadirlo al conjunto, y en éstos se mantuvo fijo el disolvente, con una mezcla de agua y etanol al 50 %, mientras que en el caso anterior los experimentos con montmorillonita se realizaron en agua, y con hidrotalcita en etanol. Por ello aunque se puedan extraer algunas conclusiones conjuntas, ambas matrices deben tener tratamientos por separado.

Se realizarán primero los análisis de cada experimento por separado, en función del colorante, y finalmente se incluirán todos juntos, sabiendo de antemano, que en este caso hay más influencia en el tipo de estructura del colorante.

Empezando por el colorante con más adsorción (NG), ocurre lo esperado, y al realizar el análisis del diseño no aparecen como significativos ninguno de los factores utilizados. Sin embargo, sí que llama la atención que los factores de la arcilla y el tensoactivo (TENS) son totalmente irrelevantes, con un p-valor= 1, mientras que el mordiente y el silano están cerca de ser significativos (figura 7.17).

Entonces se optó por eliminar estos factores tan poco importantes y ver si así el silano y el mordiente resultaban significativos, pero no se obtuvo una respuesta mejor. Así que en este caso no se consigue ningún factor significativo, y el colorante natural verde se habría adsorbido por completo independientemente del orden de intervención de los modificadores, y del tipo de arcilla empleada.

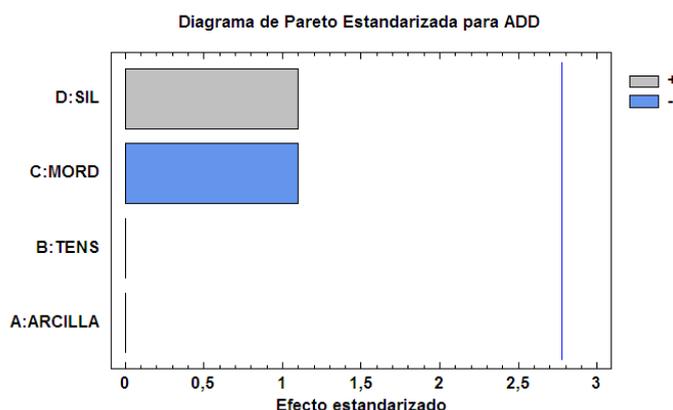


Figura 7.17: Gráfico de Pareto del diseño experimental L9 para el colorante verde (NG), en respuesta a la adsorción de colorante (ADD).

En cambio en el colorante natural naranja (NO), si que hay suficientes diferencias en la respuesta, como para que empiecen a verse diferencias entre los factores y sus tres niveles. En el primer diagrama de Pareto completo, se observa que la arcilla está apunto de superar el límite de la significación, de hecho el p-valor de este factor es de 0.058, con lo que se rechaza por unas décimas. En cuanto se elimina el tensoactivo, que es el menos importante en este caso, ya aparece como significativo el factor de la arcilla, y el mordiente queda en segundo lugar en relevancia aunque si llegar a ser significativo (figura 7.18).

Según el gráfico de efectos principales, para la media del porcentaje de colorante adsorbido en este proceso, la hidrotalcita calcinada sería la arcilla que mayor cantidad de colorante es capaz de adsorber. Además sería aconsejable incorporar el mordiente antes del colorante, aunque no llega a tener un efecto importante en el porcentaje de colorante adsorbido (figura 7.19).

Con el colorante natural Rojo (NR), la arcilla aparece como significativa en el primer modelo planteado (figura 7.20). Igual que en el caso anterior es la hidrotalcita calcinada la que consigue adsorber la mayor cantidad de colorante posible. Aunque se eliminen los factores menos significativos, ninguno más llega a mostrar el efecto en estos casos. En el gráfico de efectos principales (figura 7.21), se observa como el hecho de emplear montmorillonita o hidrotalcita calcinada puede suponer una diferencia entorno al 6% en la cantidad de colorante adsorbido. En cambio con el tensoactivo y el silano, la diferencia está entorno al 2-3%, y con el mordiente no llega ni al 1%.

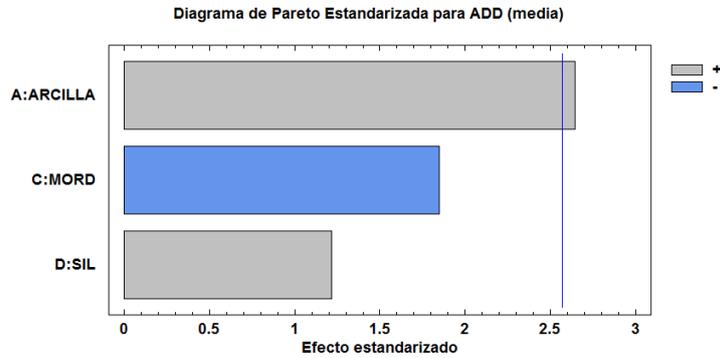


Figura 7.18: Gráfico de Pareto del diseño experimental L9 para el colorante naranja (NO), en respuesta a la adsorción de colorante (ADD).

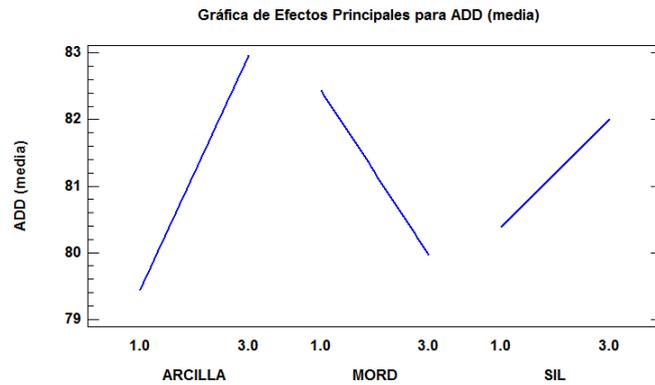


Figura 7.19: Gráfico de efectos principales del diseño experimental L9 para el colorante naranja (NO), en respuesta a la adsorción de colorante media.

Aunque para el programa no sean cambios significativos, debe ser la experiencia propia la que determine si estas diferencias merecen o no la pena, para tener en cuenta el empleo de los modificadores, y tener en cuenta cuándo se aplican.

Por último, se decide realizar el análisis conjunto con los tres colorantes para comprobar si al incluirlos como bloques se encuentran algunas coincidencias y aparecen factores significativos que no lo eran en con los bloques individuales.

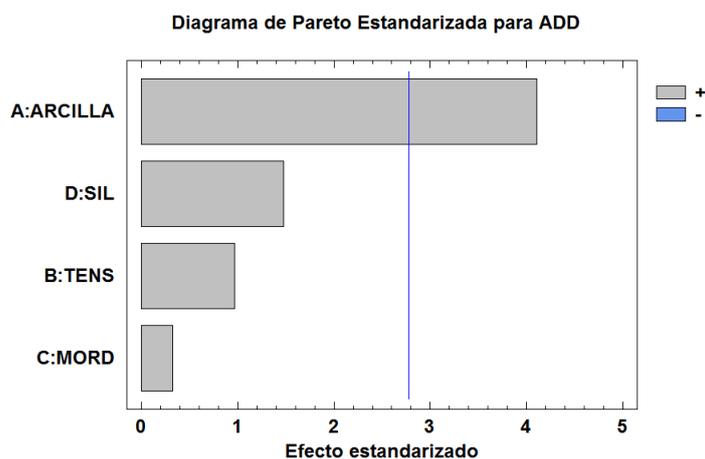


Figura 7.20: Gráfico de Pareto del diseño experimental L9 para el colorante rojo (NR), en respuesta a la adsorción de colorante (ADD).

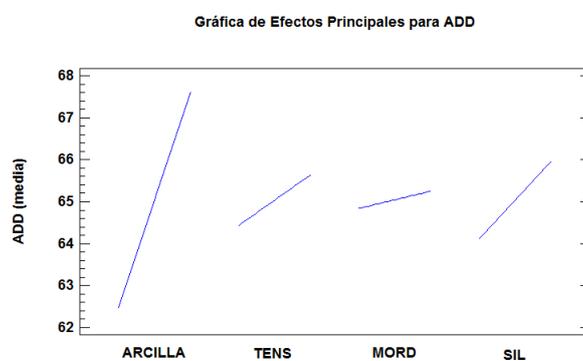


Figura 7.21: Gráfico de efectos principales del diseño experimental L9 para el colorante rojo (NR), en respuesta a la adsorción de colorante media.

En este caso el programa no representa el gráfico de Pareto, para este tipo de análisis con los tres bloques. Pero lo que sí muestra es la tabla resumen con el análisis de la varianza (ANOVA), en la que del mismo modo se pueden determinar los fac-

tores significativos con los p-valores. Se observa que en este caso los bloques son los factores más determinantes en el valor del porcentaje de colorante adsorbido. El p-valor=0 con el bloque, o lo que es lo mismo, con el colorante analizado. Es decir que este efecto es tan importante que enmascara el resto de factores empleados (figura 7.22).

Análisis de Varianza para ADD - Suma de Cuadrados Tipo III

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
EFFECTOS PRINCIPALES					
ABLOQUE	5481.46	2	2740.73	960.71	0.0000
B-ARCILLA	41.4842	2	20.7421	7.27	0.0057
C-TENS	1.25054	2	0.62527	0.22	0.8056
D-MORD	7.10556	2	3.55278	1.25	0.3143
E-SIL	7.16427	2	3.58214	1.26	0.3115
RESIDUOS	45.6451	16	2.85282		
TOTAL (CORREGIDO)	5584.11	26			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

Figura 7.22: Tabla ANOVA resumen para el diseño de experimentos L9, incluyendo los tres bloques, uno por colorante empleado (NG, NO y NR) en respuesta al porcentaje de colorante adsorbido (ADD).

Para que resulte más visual se incluye también el gráfico de medias LSD, con los tres bloques analizados simultáneamente, y se observa como los intervalos de las desviaciones de los valores medios de la respuesta están muy lejos de solaparse. Por lo que son totalmente independientes los resultados, en función de la estructura del colorante empleada en estas condiciones experimentales (figura 7.23).

Analizando el resto de factores en el gráfico LSD, se observa que hay un caso en el que el efecto del factor no se considera como significativo porque en dos de los tres niveles hay solapamiento, pero merece la pena analizar las diferencias con el punto en el que no se solapan. Este caso es el de la arcilla empleada. En el gráfico LSD, para la arcilla (figura 7.24), se observa como la hidrotalcita, calcinada o no, es la arcilla que mayor proporción de los tres colorantes naturales es capaz de adsorber. Con la montmorillonita se adsorbe alrededor del 4% menos de cualquiera de los tres colorantes naturales. No se representan los gráficos LSD de los demás factores incluidos, ya que se solapan los intervalos en los tres niveles empleados, con el valor medio de la respuesta del porcentaje de colorante adsorbido.

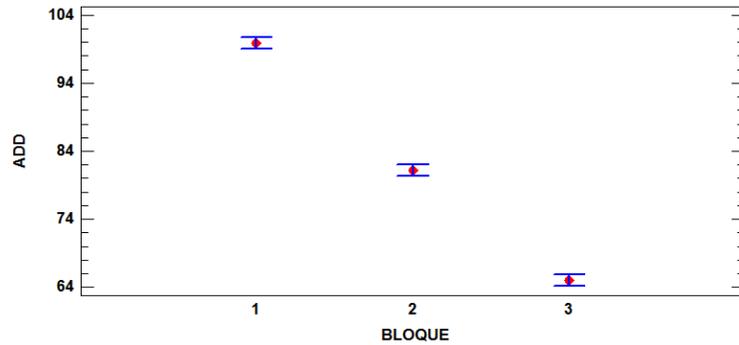


Figura 7.23: Gráfico de Fisher LSD (95%), para el diseño de experimentos L9, incluyendo los tres bloques, uno por colorante empleado (NG, NO y NR) en respuesta al porcentaje medio de colorante adsorbido (ADD).

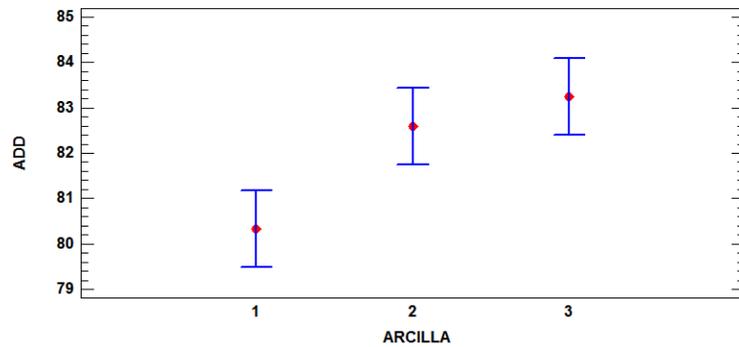


Figura 7.24: Gráfico de Fisher LSD (95%), para el diseño de experimentos L9 con los tres colorantes incluidos (NG, NO y NR), analizando el efecto de la arcilla en la respuesta del porcentaje medio de colorante adsorbido (ADD).

Conclusiones parciales con la adsorción máxima de colorante

Se ha corroborado el efecto positivo del tensoactivo y el silano, así como su interacción, independientemente de la estructura colorante en la montmorillonita y la hidrotalcita, al incorporarlos ambos antes del intercambio del colorante. El mordiente y el pH no aparecen como significativos en las matrices experimentales L8, pero como siempre se calcula en el diseño que el pH es mejor ácido, se decide mantener fija esta condición en las siguientes matrices experimentales.

Al mantener fijo el pH entre 3-4, realizar la síntesis en etanol y agua, e incluir la hidrotalcita calcinada, se observan diferencias entre las tres nanoarcillas incluidas independientemente de la estructura del colorante. La hidrotalcita calcinada es la que mayor cantidad de colorante adsorberá en los tres colorantes por separado, y en conjunto se solapa su efecto con el de la hidrotalcita sin calcinar. La montmorillonita, independientemente de si se la modifica o no, queda por debajo en la capacidad de adsorción de los tres colorantes naturales empleados.

En el L9 no se pueden distinguir los efectos de emplear ninguno de los tres modificadores, antes, o después del intercambio de los tres colorantes seleccionados. Lo que sí aparece como relevante en este caso es la estructura de colorante empleada, adsorbiendo mucho mejor la clorofila (NG) en estas condiciones que el β -caroteno (NO), y éste a su vez que la remolacha (NR).

Aunque no llegan a ser significativos, en el L9 hay que tener en cuenta que con tres colorantes NG, NO y NR, es mejor emplear el mordiente y el tensoactivo antes del intercambio, y el silano después del intercambio. Por lo que, si por otros motivos se decide emplear estos modificadores, es aconsejable este orden para garantizar la máxima cantidad de colorante adsorbido.

7.1.2 Microscopías (SEM y TEM)

En primer lugar se van a comentar las imágenes de microscopía obtenidas en el TEM y SEM ([subsección 5.3.1](#)). El objetivo en este apartado es determinar si mediante alguna de las modificaciones de las nanoarcillas, se han producido cambios estructurales a nivel de morfología, y en cuanto a la cristalinidad. No se van a comentar todas las imágenes obtenidas, sino aquellas más representativas y que engloban el comportamiento general de las muestras en cada caso.

En primer lugar se van a analizar las imágenes de la montmorillonita. Sin modificar esta arcilla, se puede ver que los agregados que se forma siguen una apariencia de láminas agrupadas, aunque también se pueden observar formas más redondas debido al menor tamaño de los agregados ([figura 7.25](#)). Por otro lado en el TEM, al seguir ampliando es posible ver dentro de estos agregados unas líneas con la misma separación, que corresponden a los planos cristalinos que se generan por las láminas que conforman la nanoarcilla. De hecho la imagen [figura 7.26](#) se ha escogido porque puede verse con la escala a 10 nm que la separación entre las líneas es del orden del nanómetro, justo del orden las dimensiones del espacio basal y del espesor de las láminas.

Por otro lado, se ha decidido no mostrar todas las imágenes de TEM y SEM en las distintas condiciones experimentales, puesto que no es posible diferenciar los efectos entre intercalar los distintos colorantes, o realizar las modificaciones de la estructura, en ésta y las otras dos arcillas analizadas.

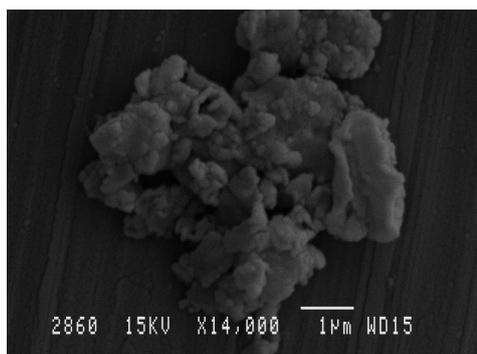


Figura 7.25: Imagen de SEM de la montmorillonita sin modificar.

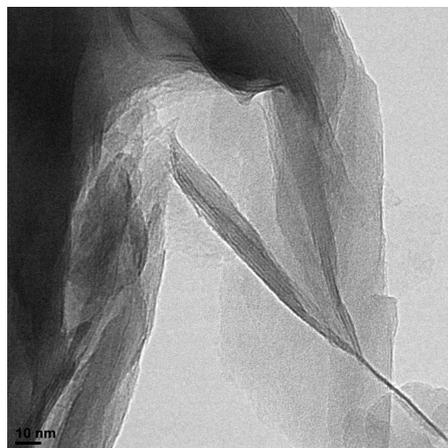


Figura 7.26: Imagen de TEM de la montmorillonita sin modificar.

Por este motivo se escogen dos imágenes representativas. En la imagen del SEM de la montmorillonita modificada con el colorante Natural Green (NG)([figura 7.27](#)) se observa que la morfología no ha cambiado, y siguen viéndose los agregados laminares en la nanoarcilla. Lo que sí se observa en todos los casos después del proceso de síntesis, es que parecen más definidos los bordes de las agrupaciones laminares e incluso se ven más finos que en la arcilla original. En la imagen del TEM de la misma nanoarcilla modificada con el NG, se pueden volver a distinguir las líneas en las agrupaciones laminares, incluso más separadas que en la arcilla original, puesto que la fotografía seleccionada en este caso está en escala de 50 nm ([figura 7.28](#)).

La hidrotalcita parece tener una morfología similar a la montmorillonita, aunque los bordes de los agregados laminares son todavía más suaves y redondeados, debido seguramente a que se trata de una arcilla con la estructura más compacta ([figura 7.29](#)). Para poder ver las separaciones entre las láminas de esta nanoarcilla, hay que ampliar más que en el caso de la montmorillonita. No es hasta los 5 nm, hasta donde se observan las líneas equidistantes, que corresponden a los planos cristalinos que generan los átomos entre las láminas, que conforman la estructura de la arcilla. En este caso la separación es menor que un nanómetro ([figura 7.30](#)).

Al modificar la hidrotalcita no se observan cambios aparentes en la morfología en ninguno de los casos, como se observa por ejemplo en la fotografía del SEM ([figura 7.31](#)), de la hidrotalcita modificada con Natural Orange(NO). Siguen habiendo agrupaciones en forma de láminas gruesas con los bordes muy suaves.

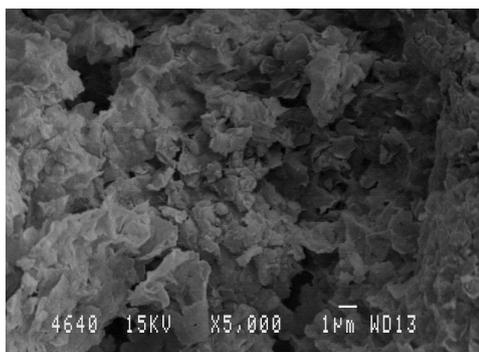


Figura 7.27: Imagen de SEM de la montmorillonita modificada con el colorante Natural Green (NG).

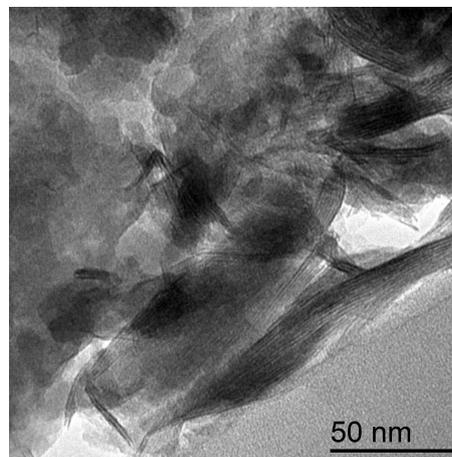


Figura 7.28: Imagen de TEM de la montmorillonita modificada con el colorante Natural Green (NG).

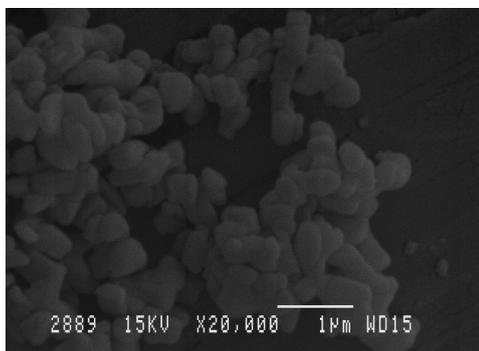


Figura 7.29: Imagen de SEM de la hidrotalcita sin modificar.

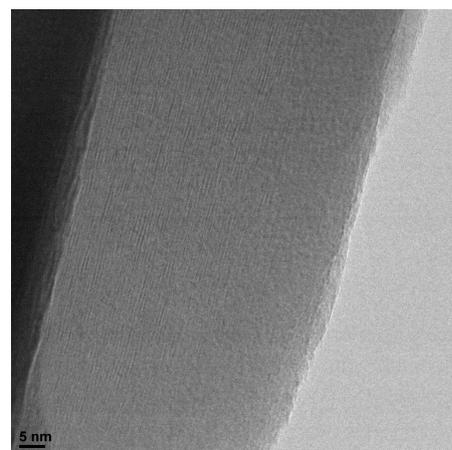


Figura 7.30: Imagen de TEM de la hidrotalcita sin modificar.

Lo que sí se observa en los materiales modificados, es que a menores aumentos en el TEM (figura 7.32), hay zonas en las que es más sencillo distinguir las líneas que generan los planos de la arcilla, por lo que esto podría indicar que se han separado también, como con la montmorillonita, las láminas que conforman la estructura.

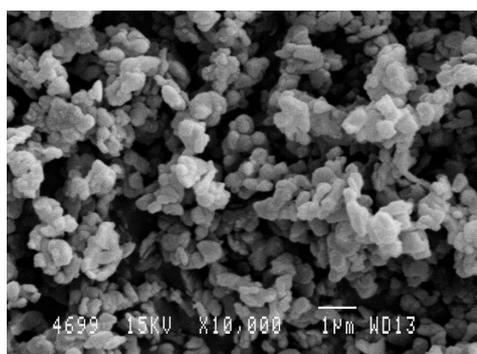


Figura 7.31: Imagen de SEM de la hidrotalcita modificada con el colorante Natural Orange (NO).

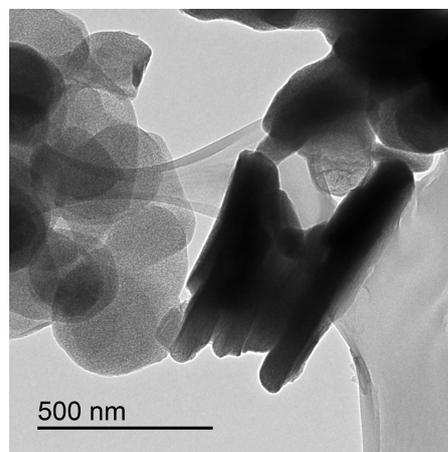


Figura 7.32: Imagen de TEM de la hidrotalcita modificada con el colorante Natural Orange (NO).

Al calcinar la hidrotalcita a 600 °C durante 3 h, se decide tratarla a parte. En el SEM ([figura 7.33](#)) se observa que los agregados laminares persisten, aunque son más similares a los que se generan con la montmorillonita, con los bordes más marcados, y de menor tamaño. En el TEM de esta arcilla ([figura 7.34](#)), se observan muchas zonas amorfas, casi transparentes, pero también zonas en las que se distinguen perfectamente pequeñas láminas sin ser equidistantes. Parece como si se abrieran hacia el final del borde que encierra el agregado. Esto implica que han habido cambios estructurales después del calcinado, y que como se ha descrito en la literatura [145], se están obteniendo los óxidos de Magnesio (Mg) y Aluminio (Al).

Por último, algo muy curioso y que ha ocurrido también independientemente del colorante, o de los modificadores, es el cambio estructural que ocurre con la hidrotalcita calcinada después del proceso de síntesis. En todos los casos se observan agrupaciones en formas más similares a granos de arroz, o a las hojas de la col. En el SEM del ejemplo ([figura 7.35](#)), se ven estas láminas agregadas, generando el efecto de “col”, que no se parecen en nada a la morfología de la hidrotalcita de partida, o la montmorillonita natural. Cuando se amplían aún más estas láminas y se observan por transmisión ([figura 7.36](#)), es posible distinguir la separación entre las láminas que conforman la estructura de la nueva hidrotalcita. Por tanto sí que se reconstruye una estructura, pero no es idéntica a la hidrotalcita sin calcinar cuando se modifica con los colorantes. La separación entre las láminas que conforman esta estructura cuando se la modifica con los colorantes parece ser mayor que la de la hidrotalcita sin calcinar modificada, aunque no es posible cuantificarlo. Para ello será necesario el empleo de otras técnicas.

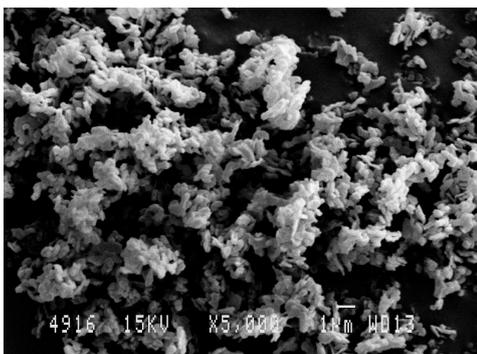


Figura 7.33: Imagen de SEM de la hidrotalcita calcinada a 600°C durante 3h, sin modificar.

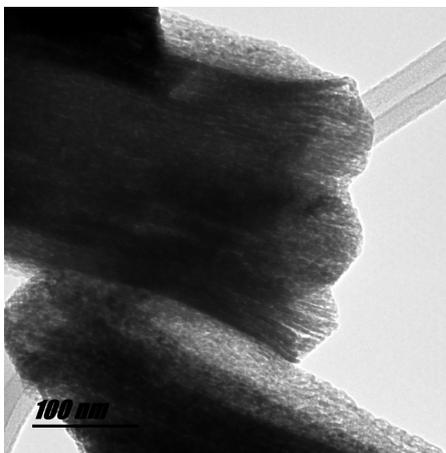


Figura 7.34: Imagen de TEM de la hidrotalcita calcinada a 600°C durante 3h, sin modificar.

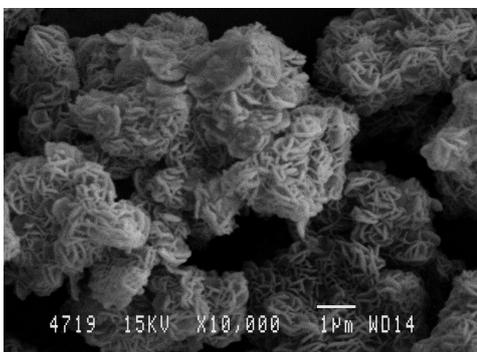


Figura 7.35: Imagen de SEM de la hidrotalcita calcinada a 600°C durante 3h, modificada con el colorante Natural Red (NR).

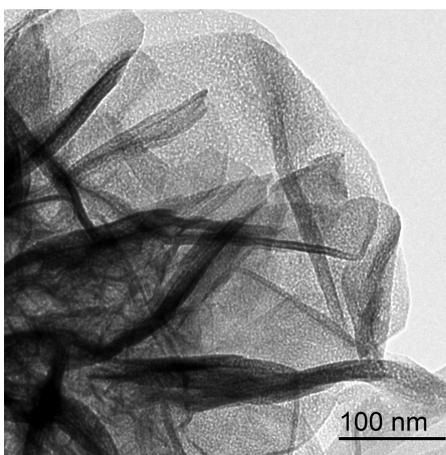


Figura 7.36: Imagen de TEM de la hidrotalcita calcinada a 600°C durante 3h, modificada con el colorante Natural Red (NR).

Conclusiones parciales con la microscopía

En este apartado se concluye por tanto, que sólo es posible observar claramente el efecto de la incorporación de los colorantes naturales en la hidrotalcita calcinada. Lo que no es posible es observar diferencias entre las condiciones de síntesis, ni con

ésta, ni con la hidrotalcita sin calcinar, o la montmorillonita. Sólo puede hacerse suposiciones en cuanto al posible incremento en el espacio interlaminar en las nanoarcillas, pero para corroborarlo y cuantificarlo será necesario el apoyo de otras técnicas. Lo que es importante, es que en ninguna de las condiciones de síntesis, pese a haber empleado pH ácidos, se observan cambios estructurales importantes, ni a nivel de morfología, ni en la formación de los planos cristalinos en la estructura laminar. Es decir, que se mantiene en todos los casos el carácter y estructura principal de los filosilicatos empleados.

7.1.3 Difracción de Rayos X (DRX)

En este apartado se pretende comprobar el efecto de la modificación de la estructura de las nanoarcillas empleadas en los distintos procesos de síntesis experimentales. Si se observan desplazamientos en el pico de difracción correspondiente al plano d(001) y (003) de las nanoarcillas, se estarán comprobando cambios en el espacio interlaminar, como consecuencia de la interacción con los compuestos orgánicos incorporados.

DRX L8

Se va a proceder analizando en primer lugar los nanopigmentos sintetizados con el colorante natural verde NG. Además se van a representar los patrones de difracción correspondientes a los experimentales con la misma clase de nanoarcilla. Es decir, para que resulte más sencillo el análisis se separan los experimentos 1,3,6,7 que se realizaron con montmorillonita, de los experimentos 2,4,5,8 con la hidrotalcita. Según el colorante empleado se añade una letra al código experimental, en este caso para el verde "G1-G8".

Al observar los patrones de difracción correspondientes a los experimentos con montmorillonita y el colorante natural verde (figura 7.37) puede verse el desplazamiento en todos los casos del pico de difracción de la nanoarcilla original, hacia ángulos menores. Esto implica que en todos los casos se modifica el espacio interlaminar con la incorporación del colorante natural NG, y el resto de modificadores orgánicos empleados.

Con la hidrotalcita se observa como resulta más difícil conseguir que se modifique el espacio interlaminar. El pico del patrón de difracción de la hidrotalcita (003), a penas se desplaza en las diferentes condiciones experimentales, excepto en las condiciones del experimento G4 y G8, donde el pico no se desplaza sino que se desdobra. Es decir no todo el conjunto de la nanoarcilla se consigue modificar, sino que hay una proporción en la que sí se modifica el espacio interlaminar, y el resto de la muestra mantiene el espaciado invariable (figura 7.38).

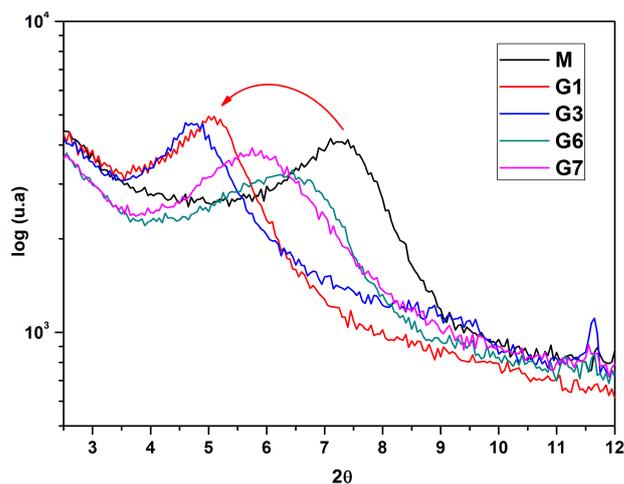


Figura 7.37: Patrones de difracción de la montmorillonita (M) y las muestras de nanopigmentos sintetizados con el colorante verde en los experimentos con esta nanoarcilla (G1, G3, G6 y G7).

Se realizó la integral bajo las curvas de los dos picos desdoblados en las muestras G4 y G8, y se obtuvo que el 23% de la hidrotalcita se modifica en las condiciones del experimentales con tensoactivo, mordiente y en pH ácido (G4). En cambio sólo con el mordiente y en pH natural (G8), se modifica el alrededor del 28% (figura 7.39).

Para poder evaluar el efecto del desplazamiento de los picos de difracción de todas las muestras con el colorante NG, y compararlas con las arcillas originales, se empleó la ley de Bragg. Los resultados obtenidos en cada caso se muestran en la tabla 7.3.

En el tercer experimento G3, se consigue aumentar el espacio interlaminar de la montmorillonita de 1.2 nm hasta 1.87 nm. En este caso se incorporaron los tres modificadores en pH natural, aunque en el G1, donde sólo se utilizó el tensoactivo se obtiene el segundo valor más grande con 1.77 nm. El valor más pequeño de distancia interlaminar de los nanopigmentos con la montmorillonita se obtiene en pH ácido y sin el empleo de ningún modificador.

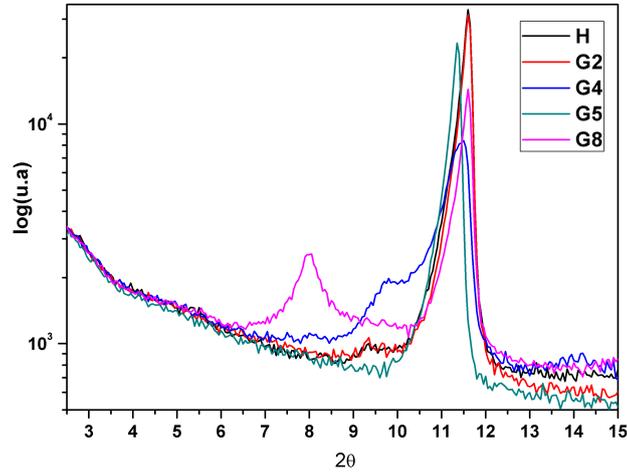


Figura 7.38: Patrones de difracción de la hidrotalcita (H) y las muestras de nanopigmentos sintetizados con el colorante verde en los experimentos con esta nanoarcilla (G2, G4, G5 y G8).

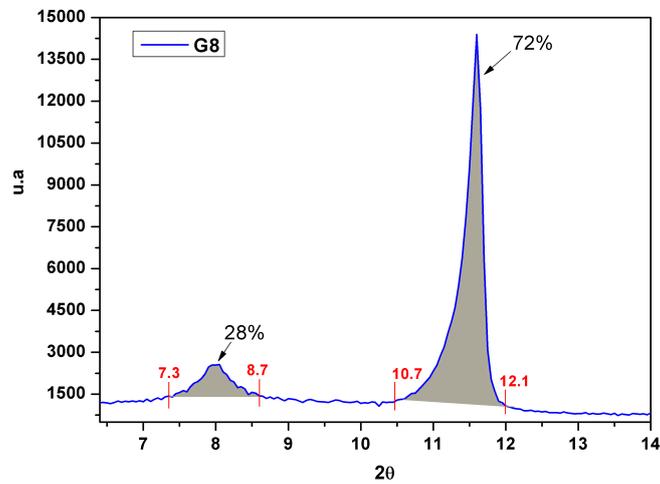


Figura 7.39: Patrón de difracción del nanopigmento de las condiciones experimentales G8, con el que se ha calculado la integral del área encerrada bajo las curvas de los picos de difracción correspondientes a la distancia interlaminar $d(001)$.

Con la hidrotalcita no se observan cambios relevantes en la estructura, excepto en los casos donde se desdobra el pico de difracción correspondiente al plano d(003). En las condiciones experimentales G4 y G8, se observa que en el primer caso el 23 % de la muestra analizada se abre alcanzando 0.91 nm, y en el G8 el 28 % calculado llega a 1.11 nm. Sólo en estos casos donde se modifica el espaciado interlaminar de las arcillas, y se puede afirmar que se han incorporado las moléculas del colorante NG. En el resto de los casos las interacciones entre las moléculas de la clorofila y la hidrotalcita se darán en la superficie de las láminas de la arcilla.

Tabla 7.3: Distancia interlaminar de la montmorillonita (M), hidrotalcita (H), y los nanopigmentos sintetizados en las condiciones experimentales de la matriz L8 (G1-G8). Se incluyen los cálculos con el desdoble del pico de difracción d(003) en la hidrotalcita como G4.1, G4.2, G8.1 y G8.2.

	2θ	θ ($^{\circ}$)	θ (rad)	d(001) Å	d(001) nm
H	11.60	5.80	0.10	7.66	0.77
M	7.30	3.65	0.06	12.16	1.22
G1	5.00	2.50	0.04	17.75	1.77
G2	11.60	5.80	0.10	7.66	0.77
G3	4.75	2.38	0.04	18.68	1.87
G4.1	11.45	5.73	0.10	7.76	0.78
G4.2	9.80	4.90	0.09	9.06	0.91
G5	11.35	5.68	0.10	7.83	0.78
G6	6.25	3.13	0.05	14.20	1.42
G7	5.75	2.88	0.05	15.43	1.54
G8.1	11.60	5.80	0.10	7.66	0.77
G8.2	8.00	4.00	0.07	11.10	1.11

El procedimiento de análisis de los patrones de difracción se replicó en los nanopigmentos con el colorante naranja NO, y los códigos en función de las condiciones experimentales asignados fueron “O1-O8”. De nuevo, se puede observar como en todos los nanopigmentos sintetizados con la montmorillonita (M) hay un desplazamiento en el pico de difracción hacia ángulos menores. La muestra en la que más acusado es este desplazamiento es en la muestra O3, que se realizó empleando los tres modificadores y en pH natural (figura 7.40).

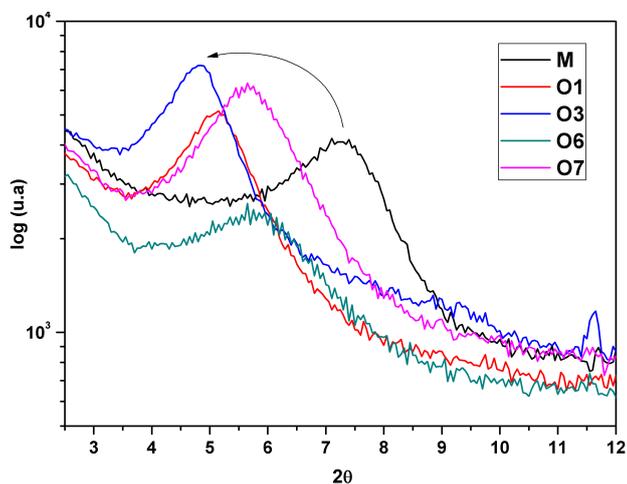


Figura 7.40: Patrones de difracción de la montmorillonita (M) y las muestras de nanopigmentos sintetizados con el colorante naranja en los experimentos con esta nanoarcilla (O1, O3, O6 y O7).

Con la hidrotalcita (H), vuelve a verse que a penas se produce el desplazamiento, aunque parece que de nuevo hay un desdoblamiento del pico de difracción correspondiente al plano (003), en las muestras O4, y O8 (figura 7.41). Cuando se representan por separado los patrones de difracción de ambas muestras, el desdoblamiento en la O4 es prácticamente inapreciable, y no se calcula el área bajo la curva como con el pigmento NG. En cambio en el O8, sí se observa claramente la aparición de un nuevo pico alrededor de 8 grados, y se calcula el área bajo la curva del mismo para determinar el porcentaje del material que ha sido modificado. Como se indica en la figura 7.42, se modifica alrededor del 25.4% del material. No se indica con exactitud en ninguno de los casos, puesto que los límites de integración se toman manualmente en todos los gráficos analizados.

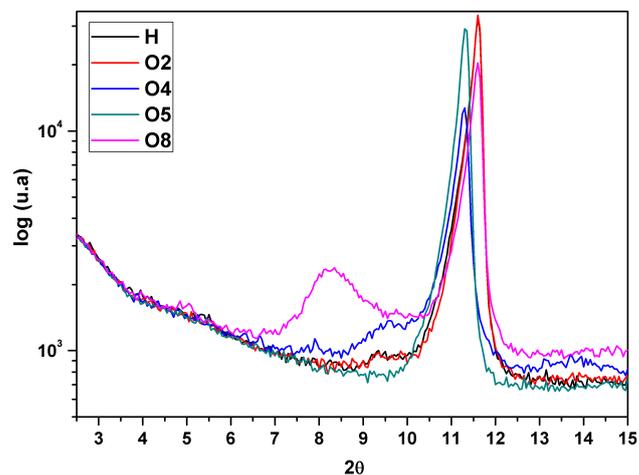


Figura 7.41: Patrones de difracción de la hidrotalcita (H) y las muestras de nanopigmentos sintetizados con el colorante naranja en los experimentos con esta nanoarcilla (O2, O4, O5 y O8).

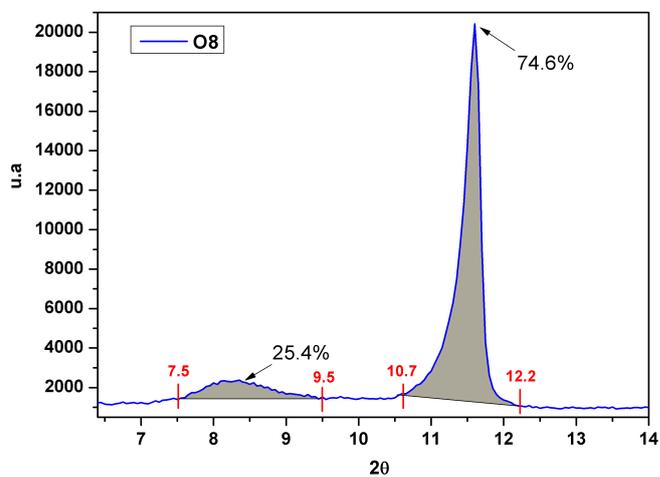


Figura 7.42: Patrón de difracción del nanopigmento de las condiciones experimentales O8, con el que se ha calculado la integral del área encerrada bajo las curvas de los picos de difracción correspondientes a la distancia interlamilar $d(001)$.

Finalmente se calculan las distancias interlaminares en cada una de las muestras sintetizadas con el β -caroteno NO (tabla 7.4). En la montmorillonita se modifica el espaciado interlaminar en todos los procesos experimentales, y en el mejor de los casos se pasa de 1.20 nm hasta 1.82 nm al incluir el tensoactivo, mordiente y el silano, en pH natural. Con la hidrotalcita vuelve a ser más difícil observar alguna modificación estructural, y sólo con el mordiente en pH natural se consigue ver que aparece un pico de difracción más adelantado indicando que parte de la estructura ha sido modificada, pasando de 0.76 a 1.06 nm.

Tabla 7.4: Distancia interlaminar de la montmorillonita (M), hidrotalcita (H), y los nanopigmentos sintetizados en las condiciones experimentales de la matriz L8 (O1-O8). Se incluyen los cálculos con el desdoble del pico de difracción d(003) en la hidrotalcita en O8.1 y O8.2.

	2θ	θ ($^\circ$)	θ (rad)	d(001) Å	d(001) nm
H	11,60	5,80	0,10	7,62	0,76
M	7,30	3,65	0,06	12,10	1,21
O1	5,15	2,58	0,04	17,15	1,72
O2	11,60	5,80	0,10	7,62	0,76
O3	4,85	2,43	0,04	18,21	1,82
O4	11,30	5,65	0,10	7,82	0,78
O5	11,30	5,65	0,10	7,82	0,78
O6	5,75	2,88	0,05	15,36	1,54
O7	5,65	2,83	0,05	15,63	1,56
O8.1	11,60	5,80	0,10	7,62	0,76
O8.2	8,30	4,15	0,07	10,64	1,06

Por último, en esta subsección con los nanopigmentos del diseño L8, se analizan aquellos sintetizados con el extracto de remolacha “R1-R8”. Se separan y representan los patrones de difracción por arcillas. Con este colorante se observa que también se desplazan todos los picos de difracción de la montmorillonita en todas las condiciones experimentales, desplazándose menos cuando no interviene ninguno de los tres modificadores (figura 7.43). En esta condición experimental R6, además el pico de difracción se ensancha, como consecuencia de que en este caso en concreto el pH ácido quedó por debajo del resto de las muestras que se acidificaron, y se podrían haber empezado a destruir los grupos hidroxilo de las capas octaédricas de la nanoarcilla.

Con la hidrotalcita esta vez no se puede apreciar ningún cambio importante en el pico de difracción que pueda hacer pensar en la aparición de algún nuevo pico adelantado, o el desplazamiento del mismo (figura 7.44).

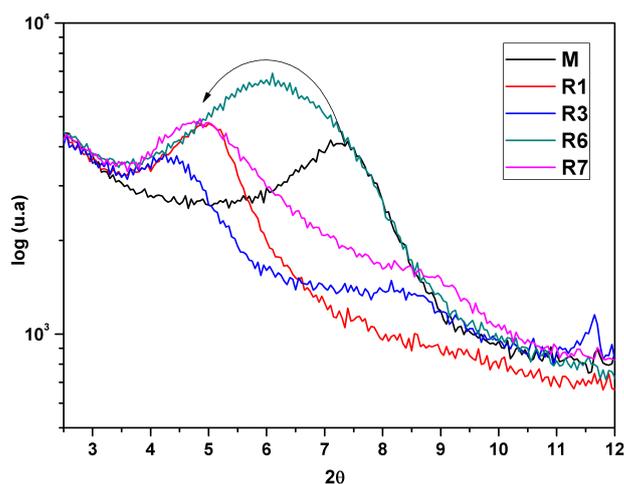


Figura 7.43: Patrones de difracción de la montmorillonita (M) y las muestras de nanopigmentos sintetizados con el colorante rojo en los experimentos con esta nanoarcilla (R1, R3, R6 y R7).

Cuando se calculan los valores de las distancias entre las láminas de las arcillas, puede verse como la distancia en la hidrotalcita permanece inalterable, por lo que las interacciones con el colorante serán superficiales, mientras que en la montmorillonita sí que hay cambios importantes que hacen pensar que el colorante se consigue intercalar entre las láminas de la arcilla. Es más con este colorante es con el que más se ha modificado la distancia interlaminar de la montmorillonita, superando los 2 nm condiciones R3, es decir, nuevamente cuando intervienen los tres modificadores.

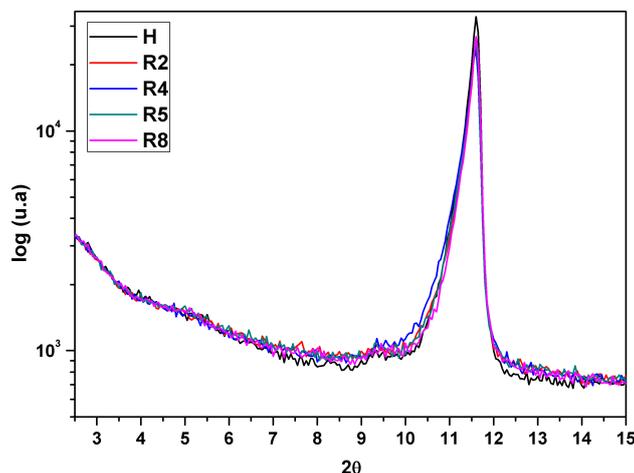


Figura 7.44: Patrones de difracción de la hidrotalcita (H) y las muestras de nanopigmentos sintetizados con el colorante rojo en los experimentos con esta nanoarcilla (R2, R4, R5 y R8).

Tabla 7.5: Distancia interlamilar de la montmorillonita (M), hidrotalcita (H), y los nanopigmentos sintetizados en las condiciones experimentales de la matriz L8 (R1-R8).

	2θ	θ ($^{\circ}$)	θ (rad)	$d(001)$ Å	$d(001)$ nm
H	11,60	5,80	0,10	7,62	0,76
M	7,30	3,65	0,06	12,10	1,21
R1	5,00	2,50	0,04	17,66	1,77
R2	11,60	5,80	0,10	7,62	0,76
R3	4,35	2,18	0,04	20,30	2,03
R4	11,60	5,80	0,10	7,62	0,76
R5	11,60	5,80	0,10	7,62	0,76
R6	6,00	3,00	0,05	14,72	1,47
R7	4,85	2,43	0,04	18,21	1,82
R8	11,60	5,80	0,10	7,62	0,76

Aunque la distancia interlamilar no es un parámetro que se pretende maximizar en el diseño experimental, al observar las coincidencias en los casos experimentales independientemente de la materia colorante, se decidió realizar una prueba en el diseño experimental, incluyendo los tres colorantes como bloques independientes, con el fin de determinar las condiciones experimentales en las que se producen las modificaciones estructurales más relevantes. El gráfico de Pareto con la respuesta

de la distancia interlamina en nanómetros, muestra como son significativos prácticamente todos los factores que intervienen en el diseño. El único factor que no es significativo es el silano, aunque su interacción junto con el tensoactivo está cerca de ser significativa. El factor más relevante con diferencias es la arcilla, pudiéndose modificar con más facilidad la distancia de la montmorillonita. Además facilitan la modificación el mordiente y el silano, y que la síntesis se realice en pH natural.

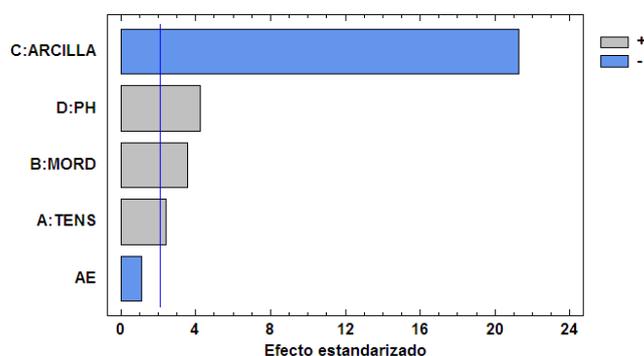


Figura 7.45: Gráfico de Pareto para la respuesta de la distancia interlamina $d(001)$ y (003) de los nanopigmentos sintetizados con las condiciones experimentales del diseño L8, incluyendo los tres colorantes naturales.

Con el ANOVA, se representan los gráficos de los valores medios de la distancia interlamina para cada factor con sus dos niveles. Se observa que en el caso de la arcilla los intervalos están muy lejos de solaparse, y las diferencias son importantes entre ambas arcillas. En el caso de los modificadores todos deben estar en nivel positivo, aunque en el silano no se puede apreciar la diferencia entre la presencia o ausencia. Lo que resulta también interesante es que al incluir el bloque, que corresponde al colorante empleado en cada caso, no hay diferencias significativas entre los colorantes, luego los resultados que se han obtenido no dependen de la estructura de los colorantes, sino de las condiciones experimentales. Por último se analizan las interacciones AB y AE que quedan libres en el diseño, y se obtiene que la interacción entre el tensoactivo y el mordiente es muy débil, mientras que entre el tensoactivo y el silano es fuerte, y afecta a la distancia interlamina de ambas clases de nanoarcillas.

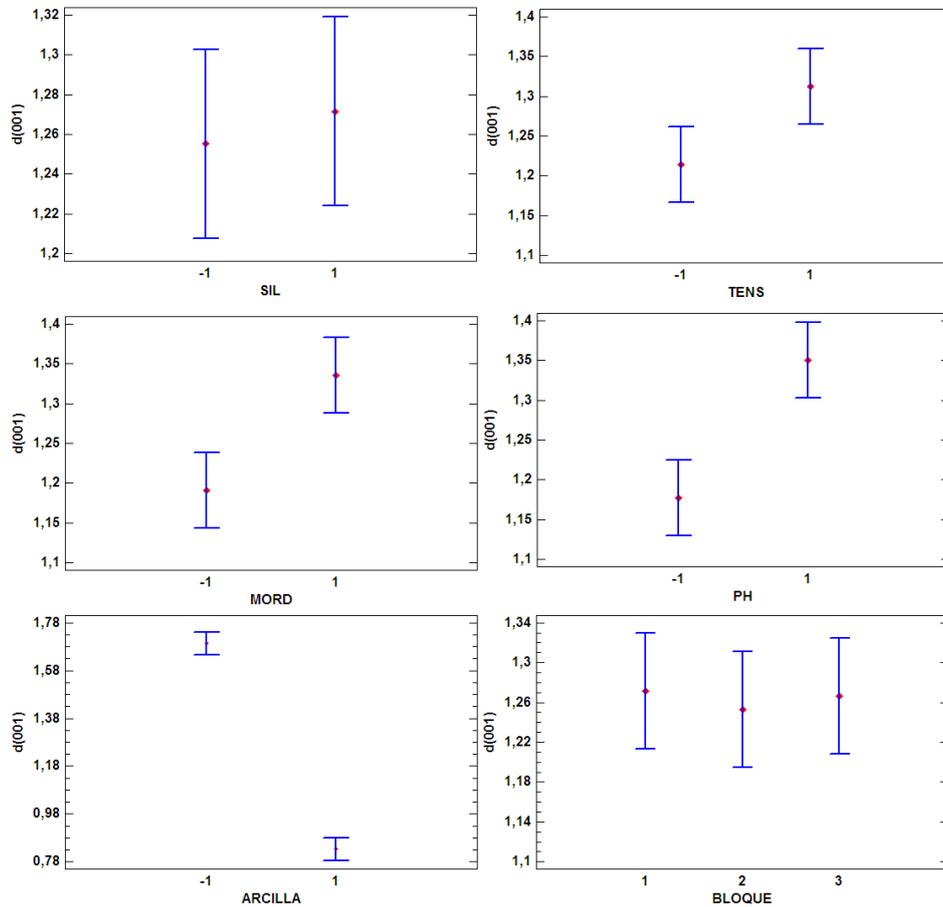


Figura 7.46: Gráficos de la respuesta media de la distancia interlaminar en nanómetros, obtenida con cada uno de los factores del diseño L8, incluyendo los tres bloques por cada colorante natural 1-verde, 2-naranja y 3-rojo.

DRX L9

La siguiente fase conlleva comprobar los efectos de la introducción de los factores experimentales a tres niveles, añadiendo la hidrotalcita calcinada (HC) como una tercera arcilla, y el momento en el que se añaden los modificadores como niveles del experimento L9.

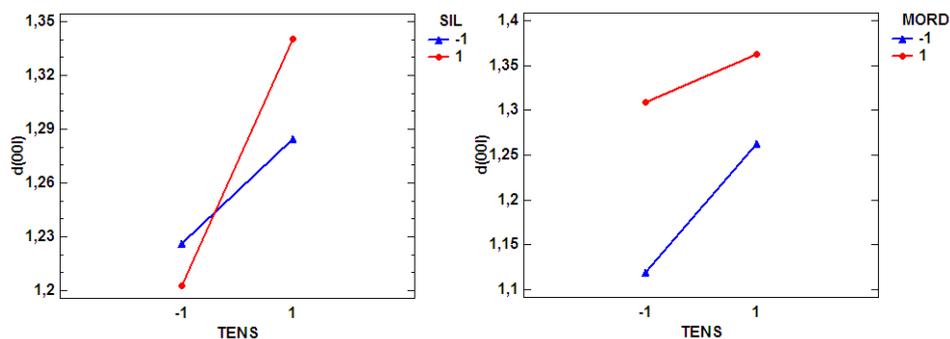


Figura 7.47: Gráfico de las interacciones entre el tensoactivo con el silano o el mordiente (AE/AB), para la respuesta de la distancia interlamilar en nanómetros de los nanopigmentos sintetizados con las condiciones experimentales del diseño L8, incluyendo los tres colorantes naturales.

Para mantener el orden establecido hasta ahora, se empieza analizando los nanopigmentos sintetizados con el colorante natural verde (NG). Para que no se confundan los resultados obtenidos con los de las condiciones experimentales del L8, se añade en los códigos el prefijo “L9G1-L9G8”.

Los patrones de difracción se vuelven a agrupar por la clase de arcilla, teniendo en este caso tres agrupaciones distintas. Las muestras de los tres primeros experimentos corresponden a las de la montmorillonita. En los patrones de difracción de los nanopigmentos con esta clase de arcilla, se observa que en todas las condiciones experimentales se desplazan los picos de difracción hacia ángulos menores, y no se observan diferencias importantes entre los tres procesos experimentales establecidos, es decir, entre añadir los tres modificadores antes, o después del colorante, o no añadirlos (figura 7.48).

La hidrotalcita (H) responde de forma muy similar a los experimentos con el L8. El pico de difracción analizado (003), o bien no se modifica, o aparece otro más adelantado cuando interviene el mordiente, ya sea antes, o después del intercambio del colorante.

Igual que se hizo con los patrones de DRX de las muestras del L8, se analiza el área bajo las curvas de las muestras L9G4 y L9G6. La precisión en este caso es menor, puesto que no se desdobra tan claramente el pico sino que aparece más un hombro como pasaba con la muestra G4, en el verde del L8. Aún así se estima más del 30 % de la arcilla modificada, por la aparición de este segundo pico en L9G4 y L9G6 (figura 7.49).

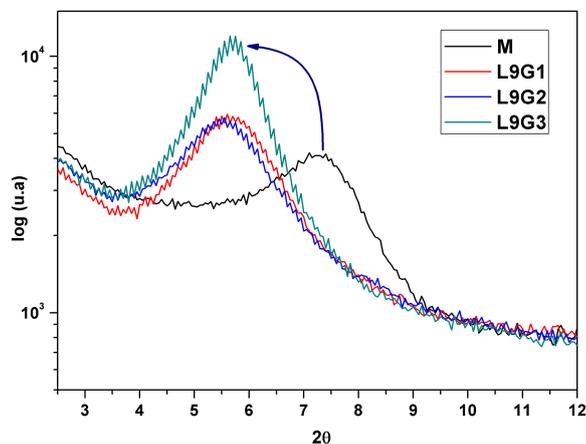


Figura 7.48: Patrones de difracción de la montmorillonita (M) y las muestras de nanopigmentos sintetizados con el colorante verde en los experimentos L9G1, L9G2 y L9G3.

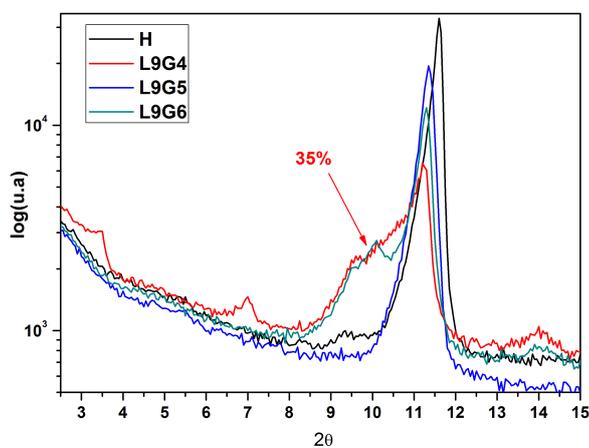


Figura 7.49: Patrones de difracción de la Hidrotalcita (H) y las muestras de nanopigmentos sintetizados con el colorante verde en los experimentos L9G4, L9G5 y L9G6.

Antes de analizar los patrones de difracción de la hidrotalcita calcinada, se comprueba el efecto del proceso de calcinado en la estructura de la propia arcilla, y se intenta la reconstrucción de la estructura tipo hidróxidos de doble capa (LDH) con la incorporación del tensoactivo aniónico (SDS). La hidrotalcita empleada, in-

incorpora iones de carbonato CO_3^{-2} , y por ellos el pico de difracción correspondiente al espacio basal (003) aparece a 11.6° y 23.3° .

Como se observa en la figura 7.50, la estructura de la hidrotalcita se destruye por completo tras las 3h de calcinado a 600°C , como se sugiere en la bibliografía [146], y aparecen los picos característicos de los óxidos mixtos $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}_x$, y además de fase periclasa o sal de MnO (111) y (220).

Los resultados obtenidos al dispersar la hidrotalcita calcinada resultante en una disolución con el tensoactivo aniónico (SDS), confirman la reconstrucción de la estructura, como consecuencia de su memoria de forma [147], ya que se vuelve a obtener el patrón de difracción típico de la estructura con los picos en la misma posición.

Teniendo en cuenta que según la bibliografía, el SDS, tiene una longitud de 2.08 nm, y que cuando se intercala en el espacio interlaminar éste se modifica en el mismo orden de magnitud. En este caso, no se puede decir que se haya conseguido intercalar el tensoactivo en el espacio interlaminar, y por tanto las interacciones se dan en la superficie de la estructura [148].

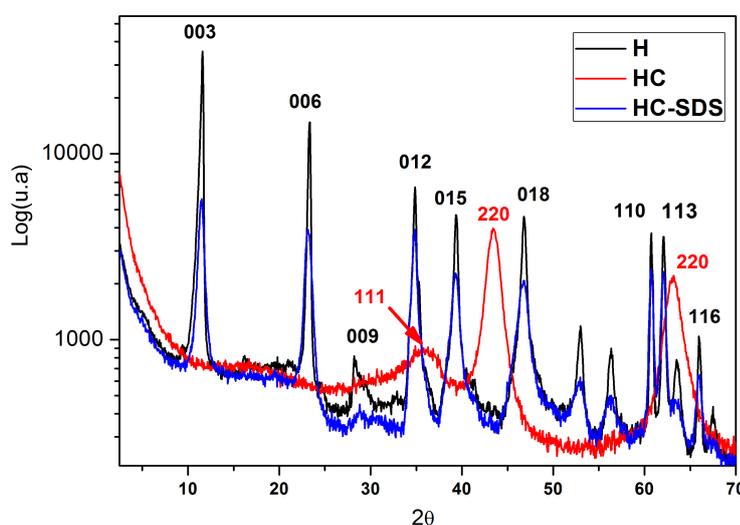


Figura 7.50: Patrones de difracción de la hidrotalcita sin calcinar (H), la hidrotalcita después de calcinar a 600°C (HC), y la hidrotalcita calcinada y dispersada con agua y el tensoactivo SDS (HC-SDS).

Al incorporar el colorante a la dispersión de la HC, se espera que a la vez que ocurre la reconstrucción de la estructura, el colorante interaccione con la misma

produciendo cambios en ella. Como se puede observar en los patrones de difracción obtenidos, el pico de difracción correspondiente al espacio interlamilar, a penas se modifica con respecto a la hidrotalcita original. Tan sólo se consigue ver efecto en la muestra con las condiciones del experimento L9G8, en el que se incorpora antes el mordiente, y después el tensoactivo. En estas condiciones la distancia $d(003)$, se modifica desde 0.762 hasta 0.804 nm.

Cuando no se aumenta el espacio interlamilar de la hidrotalcita original, o la reconstruida HC, el intercalado de la clorofila debe de ser paralelo a las láminas de la arcilla, puesto que las dimensiones estimadas de la molécula del colorante a partir de las longitudes de los enlaces son: 0.27 nm x 0.71 nm x 0.103 nm [149]. Cuando se consigue aumentar el espacio interlamilar cerca de 0.8 nm se corrobora el intercalado del colorante, además de la intervención de la sal del mordiente (L9G8). Por otro lado en la montmorillonita se supera hasta 0.4 nm la distancia interlamilar de la nanoarcilla, en las condiciones de ensayo en que se incorporan todos los modificadores después del colorante (tabla 7.6).

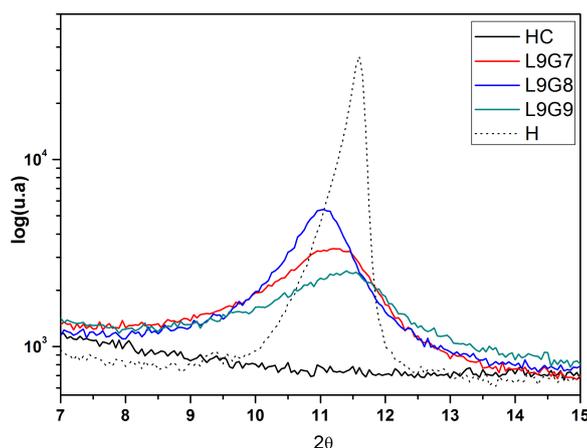


Figura 7.51: Patrones de difracción de la hidrotalcita calcinada (HC) y las muestras de nanopigmentos sintetizados con el colorante verde en los experimentos L9G7, L9G8 y L9G9.

Siguiendo con el orden, se procede el análisis de los nanopigmentos con el β -caroteno. La serie de datos llevará los códigos: L9O1-L9O9. En primer lugar con la montmorillonita se puede ver el desplazamiento del pico de difracción correspondiente al espacio interlamilar. Las condiciones experimentales en las que mayores desplazamientos se observan son con la presencia de los tres modificadores, antes o después del intercambio del colorante, mientras que en la condición sin los modificadores L9O3, el desplazamiento es casi la mitad (figura 7.52).

Tabla 7.6: Distancia interlamina de la montmorillonita (M), hidrotalcita (H), e hidrotalcita calcinada (HC) y los nanopigmentos sintetizados en las condiciones experimentales de la matriz L9 para el colorante verde NG(L9G1-L9G9). Se incluyen los cálculos con el desdoble del pico de difracción d(003) en la hidrotalcita como G4.1, G4.2, G6.1 y G6.2.

	2θ	θ (°)	θ (rad)	d(001) Å	d(001) nm
H	11,60	5,80	0,10	7,62	0,76
M	7,25	3,63	0,06	12,18	1,22
HC	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HC-SDS	11,50	5,75	0,10	7,69	0,77
L9G1	5,60	2,80	0,05	15,77	1,58
L9G2	5,50	2,75	0,05	16,06	1,61
L9G3	5,60	2,80	0,05	15,77	1,58
L9G4.1	11,20	5,60	0,10	7,89	0,79
L9G4.2	9,95	4,98	0,09	8,88	0,89
L9G5	11,35	5,68	0,10	7,79	0,78
L9G6.1	11,30	5,65	0,10	7,82	0,78
L9G6.2	10,10	5,05	0,09	8,75	0,88
L9G7	11,20	5,60	0,10	7,89	0,79
L9G8	11,00	5,50	0,10	8,04	0,80
L9G9	11,40	5,70	0,10	7,76	0,78

La hidrotalcita muestra un intercalado parcial en dos de las tres condiciones experimentales. En L9O6, se intercambia el mordiente antes del colorante, y el silano después, y esto produce la aparición de un hombro en 10.50°. El área bajo este hombro está alrededor del 30 %. La otra condición en la que se observa este hombro, con un pico más pronunciado en 10.1°, es la L9O4, donde se incorpora el tensoactivo antes y el mordiente después. En este caso el área bajo el pico centrado en la posición más baja, es sobre el 20 % del área total que engloba el pico de difracción correspondiente al plano(003)(figura 7.53).

En la hidrotalcita calcinada se observa la reconstrucción de la arcilla, y los picos que se obtienen con los nanopigmentos sintetizados están ligeramente desplazados con respecto a la hidrotalcita original. El desplazamiento se observa principalmente en las condiciones L9O7 y L9O8, que coinciden con la presencia del tensoactivo. En estos materiales el pico de difracción obtenido corresponde a una distancia interlamina d(003) de 0.8 nm, con lo que se puede hablar del intercalado en el espacio basal.

En la condición L9O9, el desplazamiento del pico es menor. Esto y el ensanchamiento del pico hacen pensar en una disminución de la cristalinidad del sólido como consecuencia de las interacciones entre el silano intercalado antes, y el mordiente después, junto con el colorante (figura 7.54).

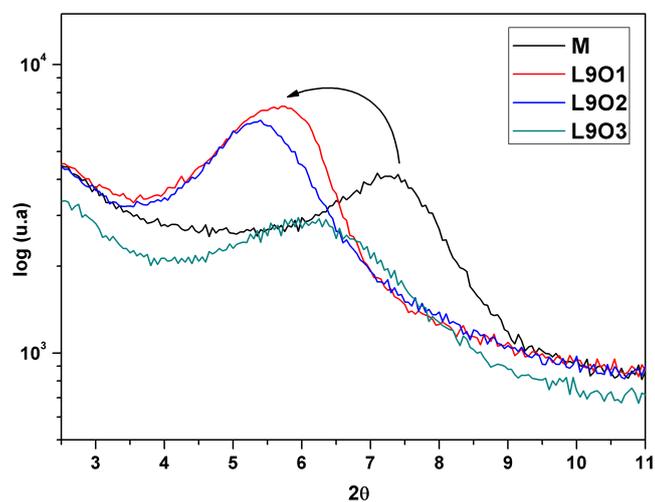


Figura 7.52: Patrones de difracción de la montmorillonita (M) y las muestras de nanopigmentos sintetizados con el colorante naranja en los experimentos L9O1, L9O2 y L9O3.

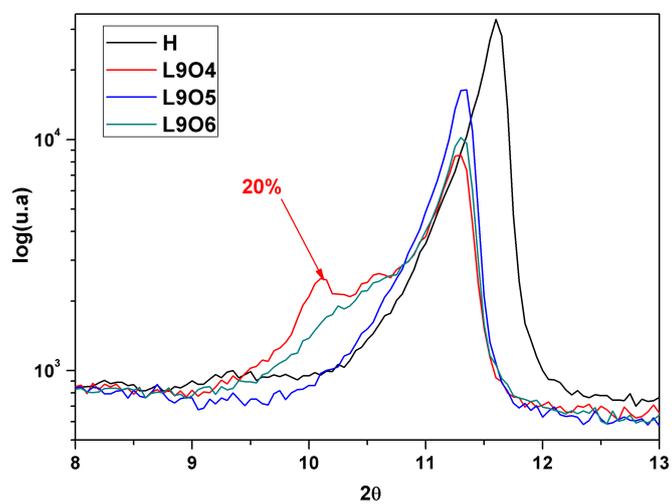


Figura 7.53: Patrones de difracción de la hidrotalcita (H) y las muestras de nanopigmentos sintetizados con el colorante naranja en los experimentos L9O4, L9O5 y L9O6.

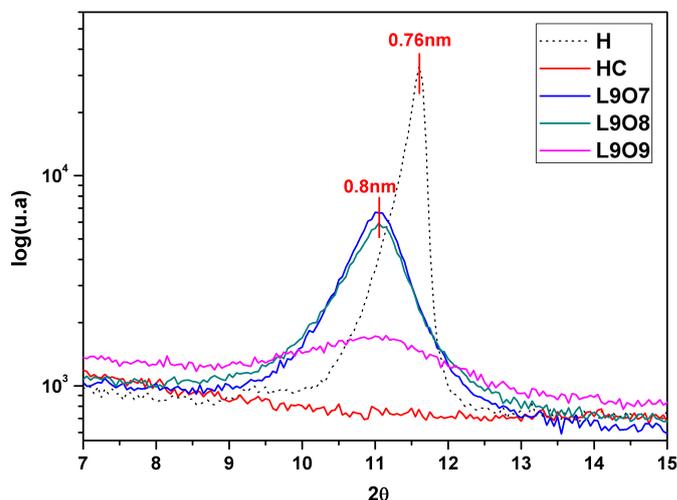


Figura 7.54: Patrones de difracción de la hidrotalcita calcinada (HC) y las muestras de nanopigmentos sintetizados con el colorante naranja en los experimentos L907, L908 y L909.

En la [tabla 7.7](#) se observa que el cambio más relevante en la estructura de la montmorillonita se obtiene en las condiciones experimentales L902, con todos los modificadores después, llegando a 1.64 nm. Con la hidrotalcita sin calcinar, los cambios más importantes se dan con L904 y L906, donde una proporción del material alcanza hasta 0.88 nm con la síntesis en presencia del tensoactivo y el mordiente. Con la HC en las tres condiciones de síntesis se alcanza una distancia interlamina de 0.80 nm. ([tabla 7.7](#))

Quedaría por analizar los resultados de DRX de los nanopigmentos sintetizados a partir del rojo. Los códigos de estos materiales son: "L9R1-L9R9". En la montmorillonita se desplaza el pico de difracción correspondiente al espacio interlamina en todas las condiciones de síntesis, y el desplazamiento es mayor cuando actúan los tres modificadores, antes o después ([figura 7.55](#)).

Los picos de difracción de la hidrotalcita en d(003) se desplazan ligeramente, y en las condiciones L9R4 y L9R6 aparecen los hombros que hacen pensar en que parte del material ha cambiado con las interacciones durante la síntesis. Entre el 20-30% del material está interaccionando y cambiando en estas condiciones de síntesis ([figura 7.56](#)).

Tabla 7.7: Distancia interlamilar de la montmorillonita (M), hidrotalcita (H), e hidrotalcita calcinada (HC) y los nanopigmentos sintetizados en las condiciones experimentales de la matriz L9 para el colorante naranja NO(L9O1-L9O9). Se incluyen los cálculos con el desdoble del pico de difracción d(003) en la hidrotalcita como O4.1, O4.2, O6.1 y O6.2.

	2θ	θ ($^\circ$)	θ (rad)	d(001) Å	d(001) nm
H	11,60	5,80	0,10	7,62	0,76
M	7,30	3,65	0,06	12,10	1,21
HC	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HC-SDS	11,50	5,75	0,10	7,69	0,77
L9O1	5,70	2,85	0,05	15,49	1,55
L9O2	5,40	2,70	0,05	16,35	1,64
L9O3	6,25	3,13	0,05	14,13	1,41
L9O4.1	11,30	5,65	0,10	7,82	0,78
L9O4.2	10,10	5,05	0,09	8,75	0,88
L9O5	11,30	5,65	0,10	7,82	0,78
L9O6.1	11,30	5,65	0,10	7,82	0,78
L9O6.2	10,50	5,25	0,09	8,42	0,84
L9O7	11,05	5,53	0,10	8,00	0,80
L9O8	11,05	5,53	0,10	8,00	0,80
L9O9	11,10	5,55	0,10	7,96	0,80

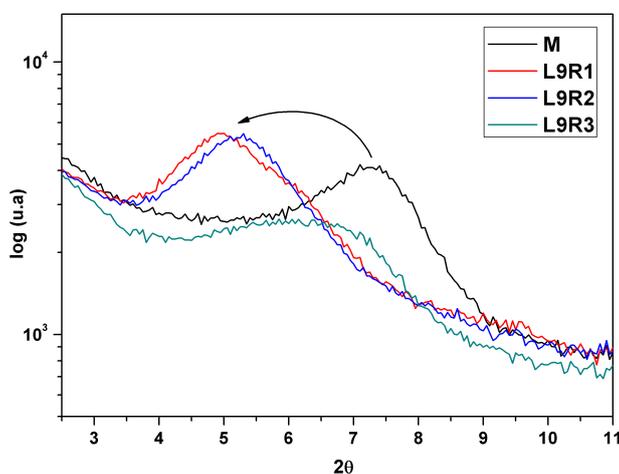


Figura 7.55: Patrones de difracción de la montmorillonita (M) y las muestras de nanopigmentos sintetizados con el colorante rojo en los experimentos L9R1, L9R2 y L9R3.

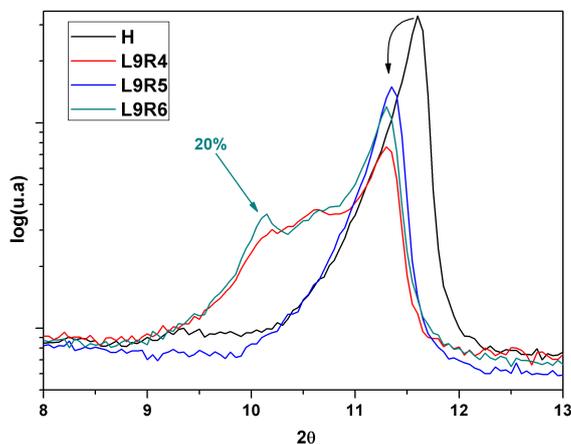


Figura 7.56: Patrones de difracción de la hidrotalcita (H) y las muestras de nanopigmentos sintetizados con el colorante rojo en los experimentos L9R4, L9R5 y L9R6.

Con la hidrotalcita calcinada se representan los patrones de difracción de la hidrotalcita original (H), la hidrotalcita calcinada (HC), y los nanopigmentos L9R7, L9R8 y L9R9, en todo el rango medido $2.5-70^\circ$ (figura 7.57).

Se decide observar el patrón completo, y no ampliar la zona del pico de difracción correspondiente al espacio basal (003), porque no se observaba el pico de difracción correspondiente al plano (003), y se quería corroborar si se daba o no el efecto de reconstrucción.

Al observar los patrones de difracción completos se puede ver como la única muestra en la que se obtienen los picos característicos de la hidrotalcita original es la L9R7, corroborando la obtención de nuevo de la estructura cristalina, con las reflexiones simétricas (planos 003, 006, 110 y 113), así como las asimétricas (planos 012, 015 y 018). Esta muestra es en la que se incorpora antes el tensoactivo, y el silano después, sin incorporar mordiente (L9R7).

Cuando no hay silano, y se incorpora antes el mordiente y el tensoactivo después (L9R8), sí que parece que se obtiene una estructura tipo hidrotalcita cristalina con las reflexiones correspondientes a los planos 003, 006, 012 y 015, pero no aparecen los picos correspondientes a los planos 110, 113 y 018, sino los picos correspondientes a los planos del óxido MgO con los planos 111 y 220. Por lo tanto en este nanopigmento no se alcanza la reconstrucción del sólido por completo, sino que quedan resto de los óxidos de Mg/Al [78].

La muestra L9R9, que se obtuvo sin tensoactivo, y con el silano antes y el mordiente después del intercambio del colorante, no se obtienen los picos de difracción correspondientes a la estructura típica de la hidrotalcita. Se obtienen los picos idénticos a los de la hidrotalcita calcinada HC, por tanto en estas condiciones experimentales, con este colorante, no se consigue la reconstrucción de la hidrotalcita, sino que las interacciones entre el colorante se realizarán con los óxidos de Mg/Al correspondientes.

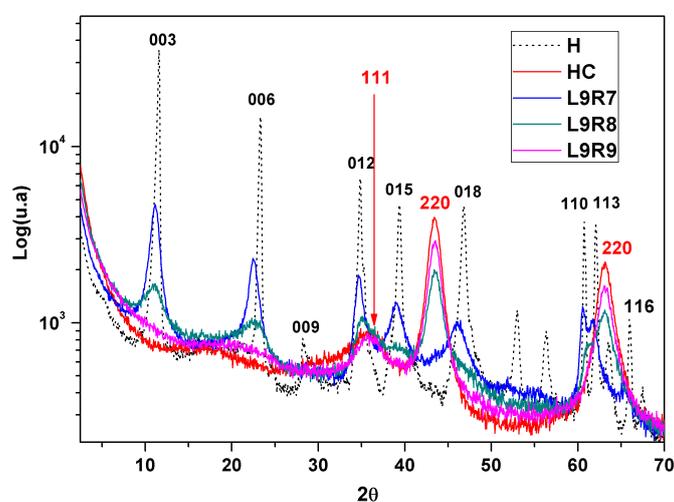


Figura 7.57: Patrones de difracción de la hidrotalcita original (H), la hidrotalcita calcinada (HC) y las muestras de nanopigmentos sintetizados con el colorante rojo en los experimentos L9R6, L9R7 y L9R8.

Como resumen final con el colorante rojo, se tabulan los resultados de las distancias interlaminares calculadas para todos los nanopigmentos sintetizados (tabla 7.8). Las tendencias se corresponden en todos los nanopigmentos, excepto en el L9R9, debido a la falta de cristalinidad del sólido obtenido al final de la síntesis.

Con la intención de corroborar el efecto de los parámetros de síntesis establecidos en el experimental L9, y el peso de los factores y los niveles incluidos, se introduce como respuesta la variable de las diferencias obtenidas entre las distancias interlaminares para los planos (001) en nm, para los 27 nanopigmentos sintetizados, cada uno con respecto a la nanoarcilla de partida (M o H), separados por bloques en función del colorante natural (1=clorofila, 2= β -caroteno, 3=remolacha).

Tabla 7.8: Distancia interlamilar de la montmorillonita (M), hidrotalcita (H), e hidrotalcita calcinada (HC) y los nanopigmentos sintetizados en las condiciones experimentales de la matriz L9 para el colorante rojo NR(L9R1-L9R9). Se incluyen los cálculos con el desdoble del pico de difracción d(003) en la hidrotalcita como R4.1, R4.2, R6.1 y R6.2.

	2θ	θ (°)	θ (rad)	d(001) Å	d(001) nm
H	11,60	5,80	0,10	7,62	0,76
M	7,30	3,65	0,06	12,10	1,21
HC	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HC-SDS	11,50	5,75	0,10	7,69	0,77
L9R1	4,95	2,48	0,04	17,84	1,78
L9R2	5,30	2,65	0,05	16,66	1,67
L9R3	6,35	3,18	0,06	13,91	1,39
L9R4.1	11,30	5,65	0,10	7,82	0,78
L9R4.2	10,15	5,08	0,09	8,71	0,87
L9R5	11,30	5,65	0,10	7,82	0,78
L9R6.1	11,35	5,68	0,10	7,79	0,78
L9R6.2	10,60	5,30	0,09	8,34	0,83
L9R7	11,15	5,58	0,10	7,93	0,79
L9R8	11,10	5,55	0,10	7,96	0,80
L9R9	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

En esta clase de experimentos no se obtiene los gráficos de Pareto, pero sí la tabla de resumen del ANOVA, y los gráficos de medias, en los que se pueden ver los efectos de los niveles en cada uno de los factores seleccionados. En la tabla ANOVA, se puede ver que sólo aparecen dos factores significativos, la arcilla y el mordiente, cuyos p-valores son menores que 0,05, con lo que se acepta el efecto de éstos en la respuesta analizada. El tensoactivo tiene un p-valor de 0,0519, por lo que no se llega a poder decir que es significativo, pero habrá que analizar su efecto porque queda en el límite. El silano con un p-valor de 0,2559 es el modificador menos influyente en las diferencias obtenidas en la distancia interlamilar, y el factor menos influyente e importante es el BLOQUE, es decir, no hay diferencias significativas entre los tres colorantes naturales.

Los gráficos de medias muestran los efectos de los tres niveles en cada factor. El silano aunque no es significativo, puesto que los intervalos de los errores calculados se solapan entre sí en los tres niveles, merece la pena comentar la tendencia en las medias obtenidas. Parece mejor que el silano se intercale después del intercambio del colorante, ya que el solapamiento entre estos dos niveles no es muy grande. El mordiente sí es significativo, aunque no hay diferencias entre ponerlo antes o después, si que se consigue ampliar la distancia interlamilar siempre que está presente.

Análisis de Varianza para d(001) - Suma de Cuadrados Tipo III

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:BLOQUE	0,00217935	2	0,00108967	0,32	0,7315
B:ARCILLA	0,59845	2	0,299225	87,56	0,0000
C:TENS	0,0244604	2	0,0122302	3,58	0,0519
D:MORD	0,0429306	2	0,0214653	6,28	0,0097
E:SIL	0,0101574	2	0,00507868	1,49	0,2559
RESIDUOS	0,0546781	16	0,00341738		
TOTAL (CORREGIDO)	0,732856	26			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

Figura 7.58: Tabla resumen ANOVA del diseño de experimentos para comprobar el efecto de los factores del experimento L9 en los tres colorantes (BLOQUES), para la respuesta de la diferencia en el espacio interlaminar d(001) en nm. calculada para cada nanopigmento, con respecto a las nanoarcillas de partida (M y H).

El tensoactivo que no llegaba a ser significativo, se puede ver claramente un efecto positivo siempre que se añada antes del intercambio con el colorante. De hecho si se eliminara el segundo nivel, no se solapan los intervalos entre los efectos de incorporar antes el tensoactivo, o que no incorporarlo. La arcilla es el efecto más relevante, siendo la montmorillonita en la que más diferencias se pueden producir en el espacio interlaminar, mientras que no se observan diferencias importantes entre emplear la hidrotalcita calcinada o sin calcinar. Por último el bloque no es significativo, por lo que no hay diferencias que dependan de los colorantes naturales empleados.

Conclusiones parciales de DRX

En ambos diseños experimentales se corrobora que la montmorillonita es más fácil de modificar a nivel del espacio interlaminar que la hidrotalcita. También coinciden en que el modificador más influyente es el mordiente, seguido del tensoactivo, siendo mejor que se incluyan ambos. El silano no es influyente por sí solo, pero cuando está presente el tensoactivo, sí que es mejor que se incluya también el silano para favorecer la separación del espacio interlaminar de ambas nanoarcillas.

Las diferencias encontradas entre poner antes o después los tres modificadores no son lo suficientemente grandes como para asegurar que influyan realmente en el incremento del espacio interlaminar de la montmorillonita o la hidrotalcita. Sin embargo, sí se puede decir viendo las tendencias que es mejor poner el silano después, el tensoactivo antes, y que el mordiente debe estar siempre ya sea antes o después del intercambio del colorante.

7.1.4 Espectroscopía infrarroja (FTIR)

Esta técnica se empleó para buscar el tipo de interacciones entre los compuestos orgánicos intercalados en las distintas clases de nanoarcillas. Las medidas en el espectrofotómetro se realizaron con una resolución de 2 cm^{-1} , en un rango comprendido entre $4500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$. Se emplearon pastillas de KBr para las muestras ensayadas en formato de polvo.

A la hora de realizar el análisis de las nanoarcillas modificadas, en primer lugar se comprobaron los efectos en las moléculas de agua adsorbidas en el material. En la montmorillonita pura el espectro muestra una banda a 3454 cm^{-1} con un hombro a penas apreciable sobre 3250 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones de tensión antisimétricas $\bar{\nu}_3$ y simétricas $\bar{\nu}_1$ de las moléculas de agua (H-O-H) enlazadas, y al sobretono ($2\bar{\nu}_3$) correspondiente a la hidratación del catión de intercambio. Cuando se modifica con el tensoactivo la montmorillonita (MS), se observa que sólo aparece una banda debida al agua de la estructura y el sobretono ya no es posible apreciarlo.

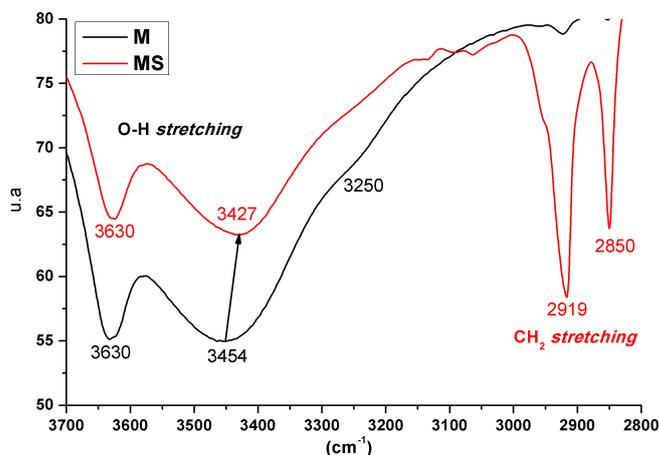


Figura 7.59: Espectro FTIR de las muestras de montmorillonita original (M), y modificada con el tensoactivo (MS) albergando la región del agua enlazada y estructural.

Esto ocurre como consecuencia de la sustitución parcial de los cationes de intercambio. Además hay un pequeño desplazamiento en las bandas correspondientes al agua estructural, indicando que la unión del agua por puentes de hidrógeno, es más débil en esta estructura, y que la polarización de las moléculas de agua alrededor del catión de intercambio aumenta con la intercalación del tensoactivo.

También destaca la aparición de dos bandas estrechas y marcadas a 2850 cm^{-1} y 2919 cm^{-1} con la intercalación del tensoactivo (figura 7.59). Estas bandas se atribuyen a los dos modos de vibración de extensión de la molécula CH_2 ; la antisimétrica $\bar{\nu}_{as}$ y la simétrica $\bar{\nu}_s$. Las vibraciones de flexión debidas a los grupos metilo y metileno que aparecen a 1470 cm^{-1} y 1480 cm^{-1} [150] refuerzan la evidencia de la modificación superficial de la arcilla (figura 7.60).

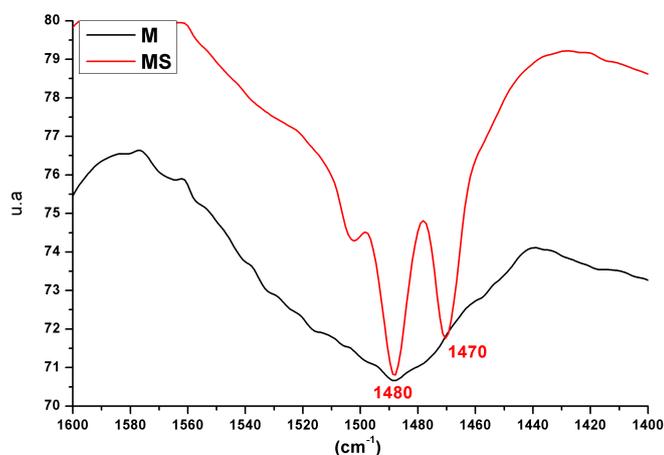


Figura 7.60: Espectro FTIR para las muestras de montmorillonita original (M), y modificada con el tensoactivo (MS) en la región entre $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$.

La hidrotalcita se representa junto con el tensoactivo (HS), y junto con la arcilla calcinada HC, y la arcilla calcinada y modificada con el SDS (HCS), en búsqueda de la reconstrucción de la estructura. Para que sea más sencillo analizar la información se divide en dos gráficos. Se representa un gráfico de $3800\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ (figura 7.61) y otro entre $1800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ (figura 7.62). En ambos pueden encontrarse evidencias de la presencia del tensoactivo en la estructura, tanto al intercalarlo directamente, como en la estructura reconstruida a partir de la hidrotalcita calcinada, aunque con diferencias que se comentarán seguidamente.

Las bandas fundamentales que caracterizan el SDS, son las de 2955 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} y después se encuentra una banda alrededor de 2918 cm^{-1} debida a la vibración de extensión antisimétrica del enlace C-H_2 (figura 7.61). Por último las bandas que se encuentran a 1219 , 1250 y 1065 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de extensión del doble enlace S=O [151]. Las bandas que aparecen entre 1300 y 900 cm^{-1} se deben a las vibraciones de extensión del sulfato OSO_3^- (figura 7.62). En la bibliografía consultada, al encontrar estas bandas en las muestras de hidrotalcita afirman la intercalación del SDS en la estructura de la arcilla [152, 153].

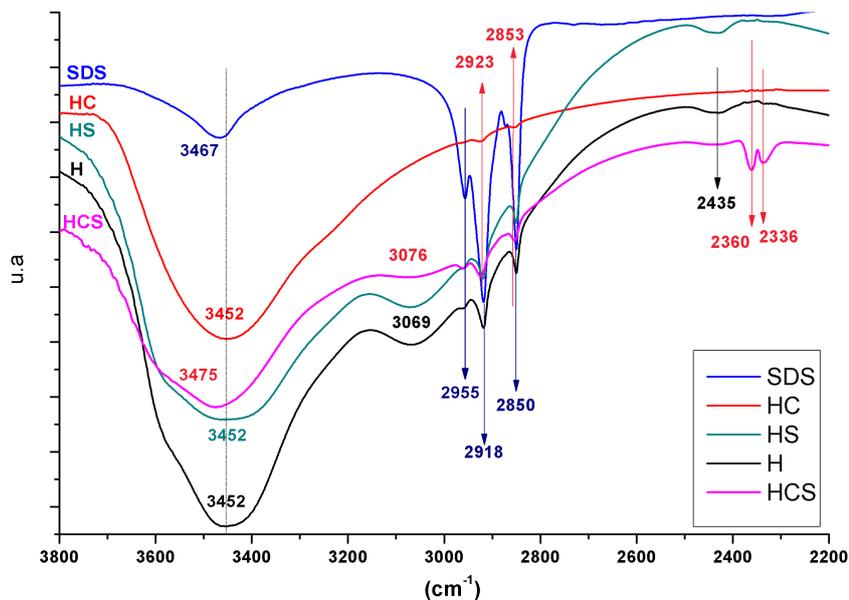


Figura 7.61: Espectro FTIR para las muestras de hidrotalcita original (H), hidrotalcita calcinada a 600°C (HC), el tensoactivo original(SDS), la hidrotalcita intercambiada con el tensoactivo (HS), y la hidrotalcita calcinada intercambiada con el tensoactivo HCS, en un rango comprendido entre 3800-2200 cm^{-1} .

Las bandas a 850, 670 y 550 corresponden a las vibraciones de extensión de los enlaces Al-O y Mg-O en el óxido Mg(Al)O [154]. En este caso no sólo se encuentran las bandas correspondientes al SDS en la hidrotalcita intercambiada o la calcinada e intercambiada, sino que además hay desplazamientos en estas bandas debidos a las interacciones que se generan. Los desplazamientos son más evidentes en la arcilla reconstruida después del calcinado con la intercalación del SDS, que la arcilla intercambiada directamente con el tensoactivo.

Por ejemplo las bandas características de la hidrotalcita a 3452, 3069, 2918, 2850 y 2435 cm^{-1} , se encuentran en la misma posición en la hidrotalcita intercambiada HS. Sin embargo en la reconstruida e intercambiada HCS, hay desplazamientos en algunos de estos picos hacia mayores energías 3475, 2923 y 2853 cm^{-1} , y casi desaparece la banda cercana a 3076 cm^{-1} .

Otra diferencia es que en HCS, aparecen dos bandas nuevas a 2360 y 2336 cm^{-1} y sólo en esta misma arcilla aparecen bandas a 1229 y 1065 cm^{-1} , que se han

asignado anteriormente a las vibraciones de extensión del doble enlace del S=O en el tensoactivo. Por esto se puede ver que las interacciones en la estructura de la hidrotalcita reconstruida no son sólo en superficie como podría parecer con la hidrotalcita intercalada, sino que en este caso además de reconstruir la estructura, se incorporan los aniones del tensoactivo a la estructura tipo hidrotalcita.

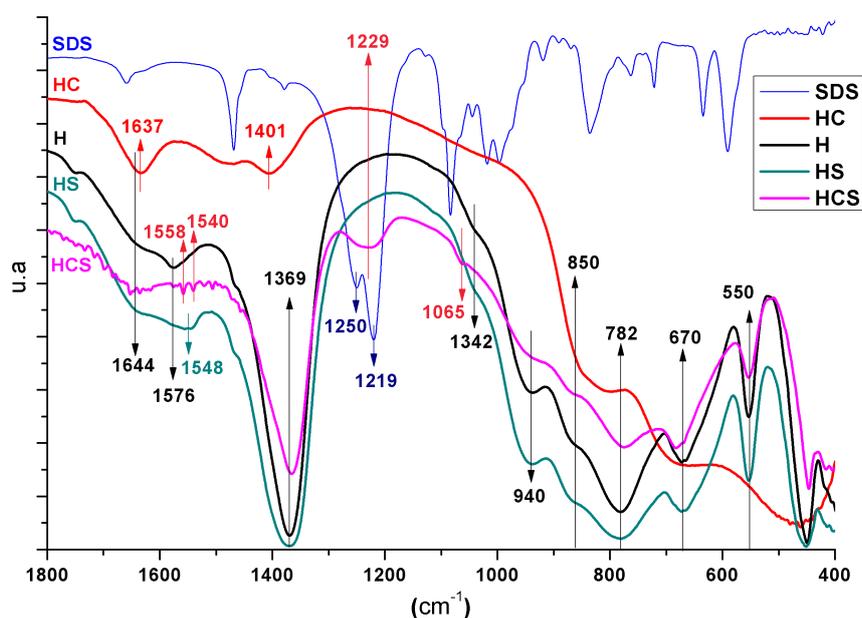


Figura 7.62: Espectro FTIR para las muestras de hidrotalcita original (H), hidrotalcita calcinada a 600°C (HC), el tensoactivo original (SDS), la hidrotalcita intercambiada con el tensoactivo (HS), y la hidrotalcita calcinada intercambiada con el tensoactivo HCS, en un rango comprendido entre 1800-400 cm⁻¹.

FTIR con el colorante verde (NG)

Como se viene haciendo hasta ahora se empiezan a analizar los resultados con el colorante verde, la clorofila de cobre (NG). Se empezarán analizando los nanopigmentos sintetizados según el experimental L8.

Analizando en primer lugar tan sólo la zona de las vibraciones de tensión de los enlaces O-H del agua estructural entre $3100-3700\text{ cm}^{-1}$ en los nanopigmentos de la montmorillonita (G1,G3,G6 y G7), se observa que siguen apareciendo las bandas correspondientes a dichas vibraciones, pero la intensidad es menor como consecuencia de la sustitución del colorante y los modificadores. A 3400 cm^{-1} en el colorante NG aparece una banda debida a la vibración de tensión del enlace O-H en el agua. Esta misma se da a mayores energías en la montmorillonita, a 3455 cm^{-1} , y en posiciones intermedias en todos los nanopigmentos sintetizados independientemente de los modificadores empleados.

Estos fenómenos explican que la unión del agua mediante puentes de hidrógeno en la estructura de la montmorillonita es más débil, y que al sustituir en todos los casos los cationes de la arcilla por el colorante, cambia la polaridad de las moléculas de agua que quedan en el espacio interlamilar (figura 7.63).

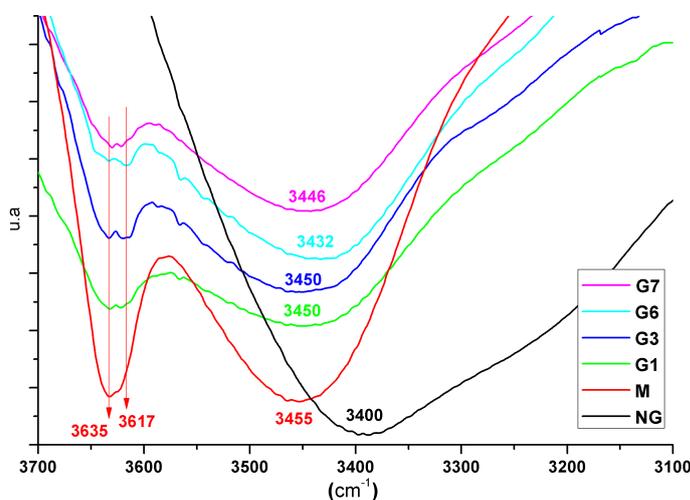


Figura 7.63: Espectro FTIR en la región de la vibración de expansión de los enlaces O-H, para las muestras de montmorillonita original (M), y los nanopigmentos sintetizados con esta arcilla según el experimental L8 (G1, G3, G6 y G7).

El siguiente paso centra el estudio en la estructura del colorante NG, y en los cambios que sufre después de su incorporación en la montmorillonita. Para poder

determinar las zonas de la molécula en las que han habido cambios debidos a las interacciones, primero se debe observar la estructura química de la clorofila(a) de cobre (figura 6.6). Además se buscan las asignaciones a las bandas características de este colorante, con el fin de facilitar el análisis y se tabulan (tabla 7.9) [155].

Tabla 7.9: Asignación de bandas para la molécula del la clorofila de cobre, correspondiente al colorante verde (NG).

Posición cm^{-1}	Asignación (REF)
3400	extension O-H del agua
2970	antisimétrica de extensión C-H del grupo CH_3
1730	extensión C-H grupo aldehído
1720	extensión del anión carboxílico
1630	extensión del grupo carbonilo
1600	vibración de los enlaces C=C y C=N
1598	vibración de los enlaces C=C y C=N
1520	vibración de los enlaces C=C y C=N
1450	CH_3 modo de flexión antisimétrica
1355	vibración de los enlaces C=C y C=N
1225	extensión y flexión del enlace C-C en el anillo pirrol
1160	vibración de “respiración” del anillo pirrol
1020	vibración de “respiración” del anillo pirrol
950	C-H (vinilo) flexión fuera del plano
900	banda de vibración del enlace del metal
880	banda de vibración del enlace del metal

Al representar los espectros conjuntos de las muestras G1, G3, G6 y G7, junto con el colorante natural NG resulta complicado detectar las bandas debidas al colorante (figura 7.64). Prácticamente desaparece la banda del colorante a 1567 cm^{-1} , y el hombro a 1595 cm^{-1} .

La primera se corresponde a las vibraciones de tensión de los enlaces dobles de los carbono $\text{C}_5=\text{C}_6$ y $\text{C}_{15}=\text{C}_{16}$, o a la vibración de flexión del enlace C-H. El hombro alrededor de 1600 cm^{-1} se relaciona con las vibraciones de tensión de los enlaces $\text{C}_2=\text{C}_3$, $\text{C}_{12}=\text{C}_{13}$ y $\text{N}_{23}=\text{C}_{14}$, y también con la flexión del enlace simple C-H. Tampoco se aprecia esta banda en los nanopigmentos quedando ocultas por la presencia de la nanoarcilla.

El pico característico de la clorofila que se encuentra a 1632 cm^{-1} se relaciona con las vibraciones de tensión de los enlaces $\text{C}_{15}=\text{C}_{16}$. Esta banda aparece ligeramente desplazada hacia 1640 cm^{-1} como cuando la molécula tiene carga positiva [156].

Otro fenómeno que se observa en el gráfico es la aparición de una nueva banda a 1700 cm^{-1} , que puede deberse a la formación de especies -NH_2 como consecuencia de la generación de enlaces entre el silano y el grupo cetona del colorante [157]. Pero esta banda se observa en los cuatro nanopigmentos, cuando sólo en el G3 y G7 se emplea el silano. En G1, se emplea el tensoactivo, y en el G6 ningún modificador, por lo que se debe atribuir a la interacción entre la molécula del colorante y la estructura de la montmorillonita, independientemente de los modificadores empleados.

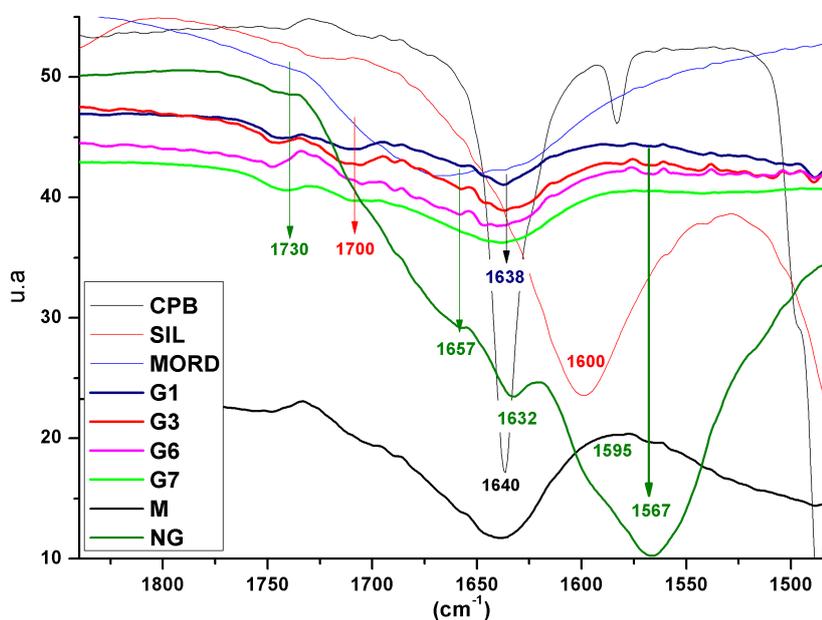


Figura 7.64: Espectro FTIR de las muestras de montmorillonita original (M), los tres modificadores empleados (CPB, SIL y MORD), el colorante natural verde (NG), y los nanopigmentos sintetizados con esta arcilla según el experimental L8 (G1, G3, G6 y G7).

Las interacciones entre el colorante y la montmorillonita se deben dar con más facilidad entre los grupos con cargas COO^- de la molécula. Aunque las cargas de sustitución favorables sean las positivas, se observa que independientemente de las condiciones de síntesis, aparecen bandas más marcadas y en posiciones más energéticas en los cuatro nanopigmentos entre $1750\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$, asociadas a las vibraciones de tensión del enlace C-H del grupo aldehído y del anión carboxílico de la clorofila.

Al analizar las muestras con la hidrotalcita de la misma batería experimental L8 (figura 7.65), se encuentra que tampoco se puede apreciar la banda principal del colorante sobre 3400 cm^{-1} , ya que la hidrotalcita tiene una muy pronunciada y ancha también a 3454 cm^{-1} . En todos los nanopigmentos del L8 con hidrotalcita esta banda se encuentra cercana a 3454 cm^{-1} .

La banda característica de la hidrotalcita a 3060 cm^{-1} que se asocia al agua unida mediante puentes de a los aniones de CO_3^{2-} , pierde intensidad en todos los nanopigmentos, e incluso desaparece en G5, donde se combinan tensoactivo y silano. También se reducen las bandas a 2912 y 2856 cm^{-1} , asociadas a las vibraciones de tensión de CH_3 y CH_2 , sobretodo son casi inapreciables en el G2, donde sólo se emplea silano en pH natural. Esto implica la sustitución parcial o completa de los aniones de carbonato en la estructura de la nanoarcilla. También se ven afectados los enlaces $\text{C}=\text{C}$ y $\text{C}=\text{N}$ del colorante en la interacción, de forma que las bandas a 1632 , 1600 y 1566 cm^{-1} disminuyen notablemente en los nanopigmentos, excepto en el G5 y G4 que tienen en común las condiciones en pH ácido y el tensoactivo. En esta región se encuentra la banda a 1637 cm^{-1} asociada al agua en el espacio interlaminar.

La banda a 1367 cm^{-1} asociada a la vibración de tensión del sulfato de la hidrotalcita se encuentra igual de marcada en todos los nanopigmentos menos en el G5, que combina silano y tensoactivo en condiciones ácidas, de forma que se sustituye más sulfato en estas condiciones.

Aparecen dos bandas muy pronunciadas a 1190 y 1110 cm^{-1} sólo en dos nanopigmentos, G8 y G4, que tienen en común el empleo del mordiente. Se pueden asignar ambas bandas con la vibración de tensión del Si-O-C , como consecuencia de la interacción con el tensoactivo en G4. Las interacciones entre mordiente-colorante y arcilla son evidentes. En G4, G8 y en G2 aparecen las bandas características de la hidrotalcita a 900 , 780 y 670 cm^{-1} , que se deben al sulfato y la vibración de tensión entre los metales y oxígenos. Este patrón cambia en G5, de forma que desaparece la banda a 942 cm^{-1} y sólo se encuentra una banda ancha con centro en 670 cm^{-1} , corroborando la disminución del azufre presente en esta estructura [158].

Para terminar el análisis de la adsorción de la clorofila quedan por comprobar los espectros obtenidos de la segunda fase experimental con el L9. En este caso se van a desglosar también en dos gráficos en función de la nanoarcilla de partida. En primer lugar los tres nanopigmentos con montmorillonita corresponden a los tres primeros del L9, es decir: L9G1, L9G2 y L9G3. Se representan en conjunto con la montmorillonita original y con el colorante (figura 7.66).

Las primeras evidencias de la intercalación del colorante se pueden observar en la ligera disminución de las bandas del O-H del agua estructural de la montmorillonita en los tres casos entre $3700\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$.

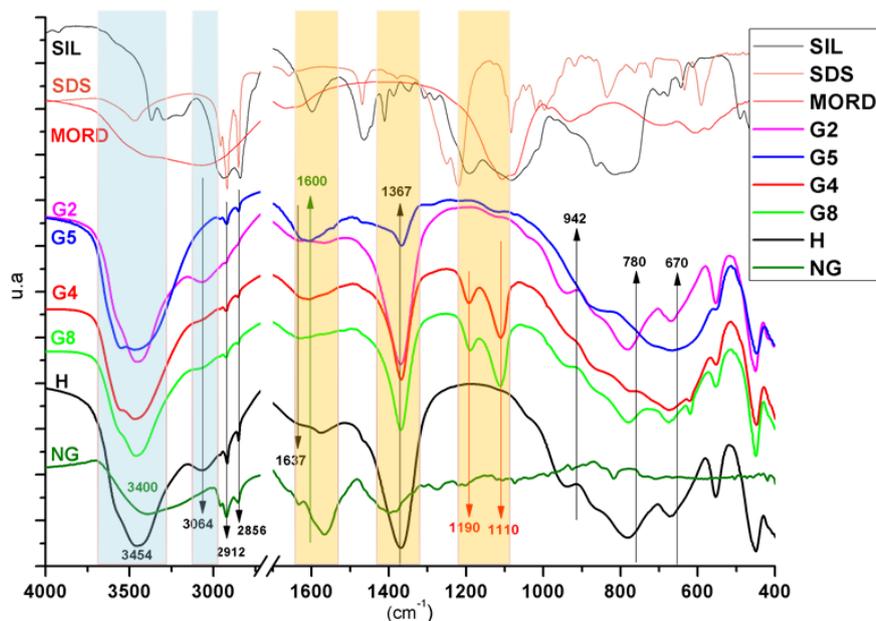


Figura 7.65: Espectro FTIR de las muestras de hidrotalcita original (H), los tres modificadores empleados (CPB,SIL y MORD), el colorante natural verde (NG), y los nanopigmentos sintetizados con esta arcilla según el experimental L8 (G2, G4, G5 y G8).

También se encuentra un incremento de los picos debidos a la vibración de los enlaces C-H a 2933 y 2850 cm^{-1} , que corrobora la presencia del colorante en la estructura de los tres nanopigmentos. Estas evidencias son más marcadas en el L9G1, en el que se incorporan todos los modificadores antes del intercambio del colorante, seguido del L9G2 donde todos se incorporan después, y por último el L9G3, en el que no se añade ninguno de los tres modificadores. En los tres nanopigmentos sigue encontrándose agua adsorbida en proporciones similares a las iniciales como puede verse por la posición de las bandas alrededor de 1640 cm^{-1} .

En la clorofila las bandas principales a 1630 y 1560 debidas a los grupos carbonilo y los dobles enlaces C=C cercanos, no aparecen en la estructura, y de aparecer estarían a energías superiores solapándose con las bandas del agua adsorbida a 1640 cm^{-1} , por lo que el entorno de la molécula ha cambiado.

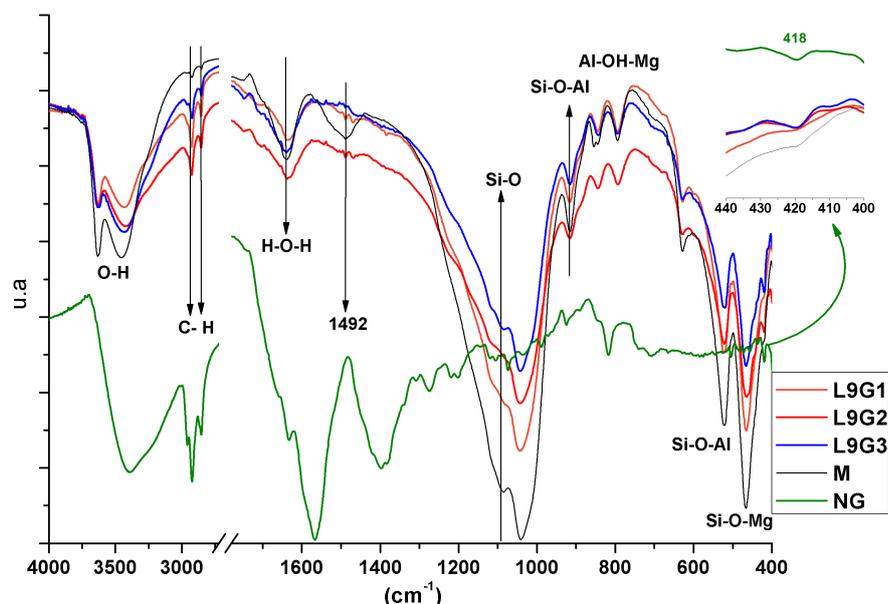


Figura 7.66: Espectro FTIR de las muestras de montmorillonita original (M), el colorante verde (NG) y los nanopigmentos sintetizados con esta arcilla según el experimental L9 (G1, G2 y G3).

Otro cambio sustancial en la estructura de la montmorillonita se observa al desaparecer una banda marcada a 1492 cm^{-1} . Esta banda no corresponde a las características de la montmorillonita, y puede asignarse a la deformación del enlace de aminas secundarias N-H que se encuentran a 1490 cm^{-1} . En bibliografía, las aminas se emplean para determinar la acidez de la superficie de la montmorillonita, y en función de la posición de las bandas se clasifican los sitios ácidos de la montmorillonita [159]. En todas las condiciones estructurales se habrían sustituido estas aminas en los sitios ácidos disponibles de la arcilla, ocupados por el colorante y los modificadores que generan un par de bandas en G1 y G2.

Al realizar una ampliación en el último tramo del gráfico figura 7.66 se observa la aparición de una banda a 418 cm^{-1} , que se puede asignar a la de la vibración fuera de plano del enlace C-CO del grupo carbonilo del colorante. Esta banda aparece más marcada cuando se modifica la arcilla después del intercambio, o bien cuando no se modifica, por lo que las interacciones con esta zona de la molécula se verán impedidas al modificar antes la nanoarcilla con los tres modificadores.

Finalmente se realiza el análisis de los seis nanopigmentos con hidrotalcita, L9G4-G6 con la hidrotalcita original, y L9G7-G9 con la hidrotalcita calcinada. Lo primero que se observa es que en todos los casos en los que se emplea la hidrotalcita calcinada L9G7-G9, se reconstruye la estructura obteniendo de nuevo un sólido tipo LDH. Ahora bien, hay cambios estructurales con respecto a la arcilla de partida, tanto en éstos como en los intercalados directamente a partir de hidrotalcita. Para empezar, en todos se observa un desplazamiento hacia energías inferiores en las bandas que corresponden a las vibraciones de los óxidos metálicos presentes en la estructura. Es decir que se debilitan los enlaces Mg-O, Al-O, Mg(Al)O e incluso el S-O, y además disminuye la intensidad en las que parten de la hidrotalcita calcinada (figura 7.67).

Por otro lado hay cambios en el agua estructural de la hidrotalcita de partida. En los nanopigmentos L9G4-G6 el hombro a 3560 cm^{-1} se acentúa generando casi una banda separada, mientras que en los nanopigmentos L9G7-G9 se funde con el pico principal a 3640 cm^{-1} por lo que los puentes de hidrógeno generados en la estructura cambian según el material de partida. Lo que es común a los seis nanopigmentos es que desaparece la banda a 3060 cm^{-1} que corresponde al agua unida mediante puentes de hidrógeno a los aniones de carbonato en el espacio interlamilar, es decir, que desaparece esta agua en todos los procesos de síntesis.

Como consecuencia de las modificaciones de la hidrotalcita aumentan las intensidades de las bandas a 2925 y 2850 cm^{-1} , que corresponden a los enlaces C-H, en los nanopigmentos L9G4-G6, en los que están presente siempre los modificadores con cadenas de carbono. Sin embargo aunque esto también ocurre en los L9G7-G8, las bandas en estas posiciones son menos intensas e incluso casi desaparecen en L9G9, que se modifica con silano en primer lugar y mordiente después del intercambio. En esta misma muestra es la única en la que se produce el fenómeno que indica la formación de nuevos enlaces de carbono con oxígeno. Las bandas que aparecen a 1683 y 1560 cm^{-1} corroboran que se sustituyen los C-H, por C=O y C=C, al interaccionar el silano con el colorante directamente y formar complejos en conjunto en la nanoarcilla.

En los nanopigmentos con el silano se observa la aparición de una pequeña banda a 1740 cm^{-1} , y una más pronunciada a 1460 cm^{-1} que indica la formación de especies NH_2 al interaccionar con el colorante. La vibración del anión del carbonato a 1360 cm^{-1} disminuye en algunas muestras, y casi desaparece en L9G4, como consecuencia de la sustitución de estos aniones. Además aparecen nuevos enlaces S-O como se observa en las bandas que aparecen a $1200\text{-}1064\text{ cm}^{-1}$ debidos a la presencia de azufre o del mordiente incorporado.

Otro fenómeno destacable es la aparición de dos bandas pronunciadas en L9G4,G6,G8 y G9, a 1195 y 1110 cm^{-1} . estas pueden asignarse a la generación de nuevos grupos metil-sulfóxidos Ar-SO-CH_3 como consecuencia de la interacción entre el mordiente, el silano, o el tensoactivo con el colorante y la hidrotalcita [160].

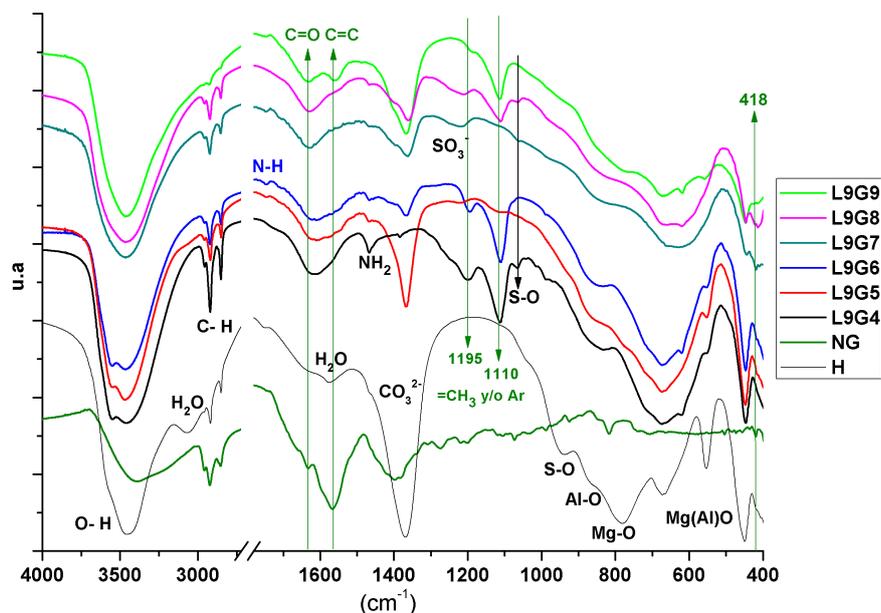


Figura 7.67: Espectro FTIR de las muestras de hidrotalcita original (H), la hidrotalcita calcinada (HC), el colorante verde (NG) y los nanopigmentos sintetizados con estas arcillas según el experimental L9 (G4-G9).

FTIR con el colorante naranja (NO)

En esta sección se va a realizar el análisis de los nanopigmentos sintetizados a partir del colorante naranja NO, o β -caroteno. La estructura química de la molécula del colorante se representa en la [figura 6.7](#). Como se verá a continuación esta molécula sufre cambios al interactuar con las nanoarcillas en todas las condiciones de síntesis establecidas.

Siguiendo el orden establecido con el verde, en primer lugar se representan los espectros de las muestras sintetizadas con montmorillonita en el experimental L8, es decir las muestras L8O1, O3, O6 y O7 ([figura 7.68](#)). Como se viene observando, las bandas que corresponden al agua estructural de la arcilla $3455\text{-}3635\text{ cm}^{-1}$ y a 1640 cm^{-1} disminuyen la intensidad como consecuencia de la intercalación de las especies orgánicas en la estructura. Esto se corrobora además con la formación de más enlaces C-H, como se observa con la creciente intensidad de las bandas a 2935 y 2854 cm^{-1} . Esto ocurre sobretodo con las muestras O3 y O1, que incorporan tensoactivo, y aunque en la O1 que además se modifica con silano decrece esta

intensidad. En las muestras O7 Y O6 este fenómeno es menos pronunciado, y las muestras tienen en común la acidificación del pH durante la síntesis.

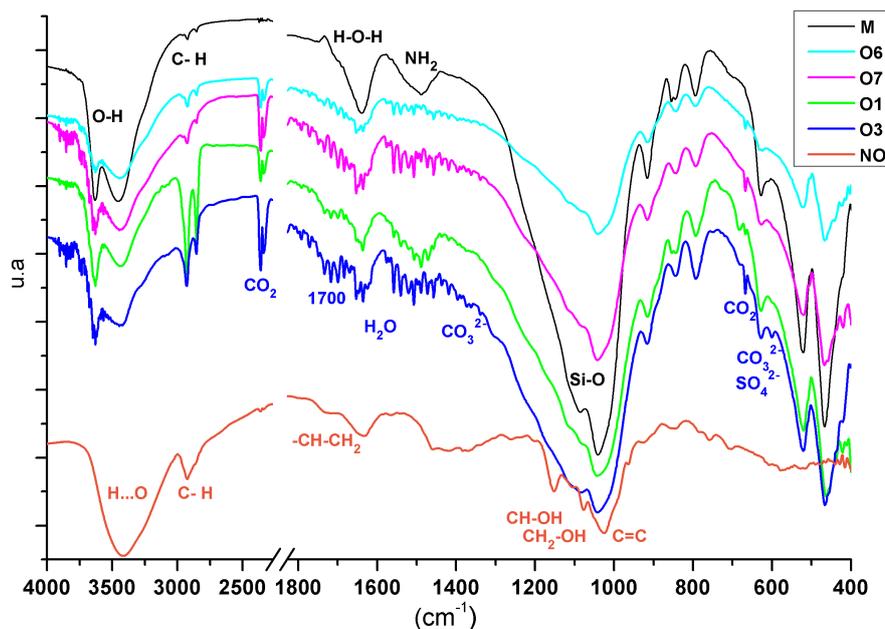


Figura 7.68: Espectro FTIR de las muestras de montmorillonita(M), el β -caroteno (NO) y los nanopigmentos sintetizados según el experimental L8 O1,O3,O6 y O7.

En la zona antes transparente de la montmorillonita aparecen en estas muestras dos picos pronunciados a 2365 y 2326 cm^{-1} . La posición y la forma es característica de la presencia de CO_2 , reforzándose la teoría con la banda que aparece también a 670 cm^{-1} . A este fenómeno se le suma la presencia de bandas características de la presencia del vapor de agua. Teniendo en cuenta que estos fenómenos sólo se dan en la tanda de medidas de las muestras O1-O8, cabe pensar en la posibilidad de un problema en la purga del equipo, o bien en el aumento de la porosidad de la arcilla, que impida la eliminación del vapor de agua [161].

Pese a las perturbaciones del vapor del agua, es posible comprobar las diferencias en los sitios ácidos de la montmorillonita, en las bandas que aparecen a 1700 cm^{-1} y 1487 cm^{-1} en las sintetizadas a pH natural, mientras que no aparecen en las que se tratan en pH ácido.

Los enlaces Si-O de la montmorillonita se ven afectados de forma que las bandas a 1088 y 1045 cm^{-1} se ensanchan, como consecuencia de la formación de enlaces con

los grupos silanol y aluminol de la superficie de la arcilla. Por tanto, el colorante y los modificadores no sólo ocupan el espacio interlaminar de la arcilla sino que interactúan con la superficie (figura 7.68).

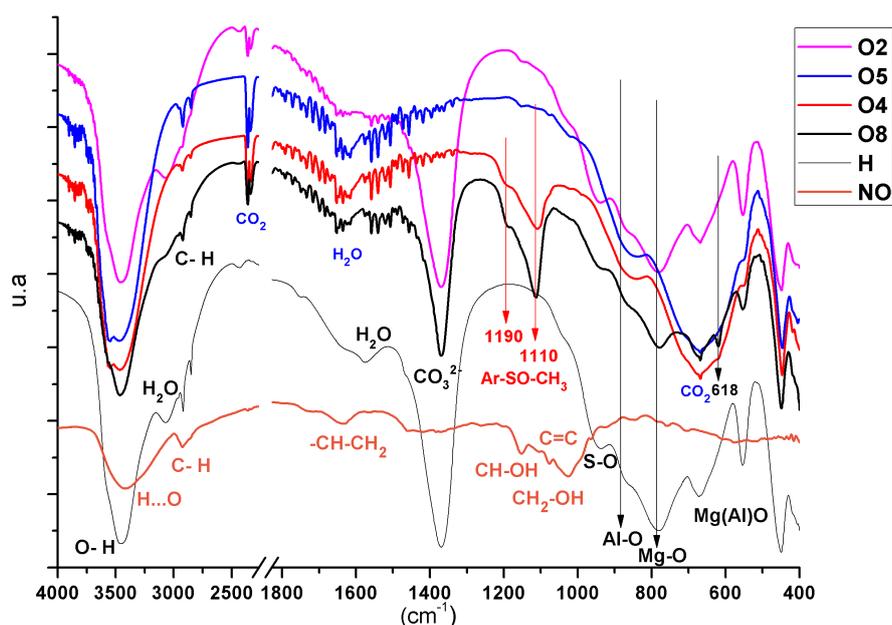


Figura 7.69: Espectro FTIR de las muestras de hidrotalcita (H), el β -caroteno (NO) y los nanopigmentos sintetizados según el experimental L8 O2, O4, O5 y O8.

Las muestras con hidrotalcita también evidencian diferentes clases de interacciones entre el β -caroteno, la arcilla y los modificadores. En primer lugar se analizan las muestras según el experimental L8 O2, O4, O5 y O8 (figura 7.69). Empezando por las bandas que corresponden al agua estructural unida mediante puentes de hidrógeno, hay unas muestras O8 y O2, en las que casi no se aprecian diferencias con respecto a la nanoarcilla inicial, mientras que con las otras dos aparece un claro desdoble de las bandas y se posiciona una de ellas hacia energías superiores. Las muestras O2 y O8 tienen en común el pH natural, mientras que en las O4 y O5 el pH es ácido, de forma que se modifica la superficie de la arcilla y cambia la polaridad de las moléculas de agua de la estructura.

Los enlaces correspondientes a los grupos C-H siguen apareciendo sobre 2900 y 2800 cm^{-1} , aunque el efecto es más pronunciado en la muestra que combina el tensoactivo y el silano (O5). Igual que con las muestras con montmorillonita, se detecta la presencia de CO_2 y vapor de agua. Como se ha comentado las ocho

muestras se midieron simultáneamente, lo cual refuerza la posibilidad de problemas en la purga del equipo.

Desaparece la banda característica del anión carbonato sobre 1369 cm^{-1} , en las muestras O4 y O5. Las dos están modificadas con el tensoactivo en pH ácido. Otro fenómeno de diferenciación según la preparación, es la formación de enlaces entre el mordiente presente en las muestras O4 y O8, y el colorante. Esto se demuestra con la aparición de las bandas a 1190 y 1110 cm^{-1} , sólo en O4 y O8.

Las condiciones en las que menos cambios estructurales pueden observarse en la nanoarcilla son con el empleo del silano y el intercambio en el pH natural (O2).

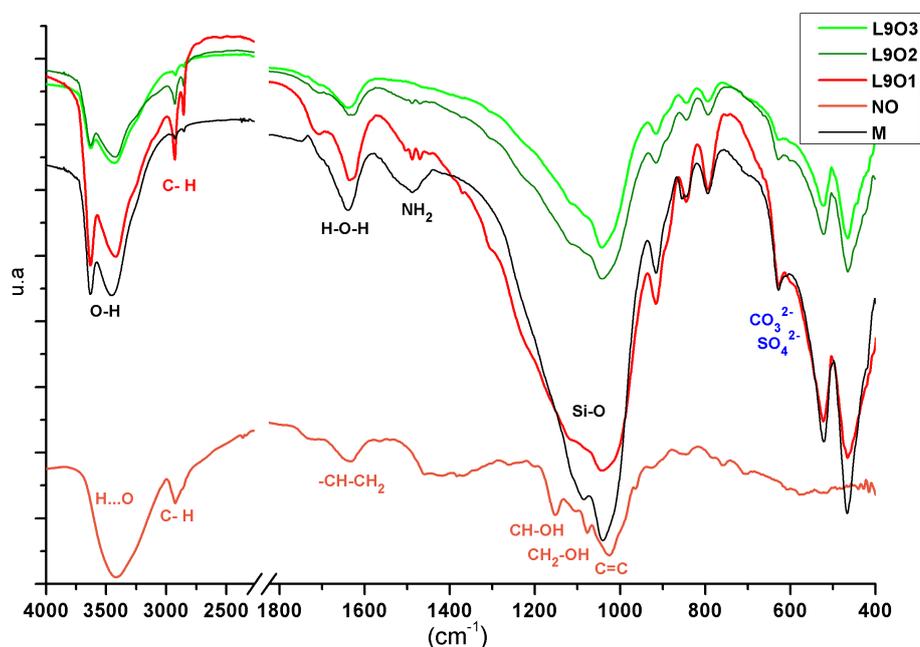


Figura 7.70: Espectro FTIR de las muestras de montmorillonita(M), el β -caroteno (NO) y los nanopigmentos sintetizados según el experimental L901-O3.

Al analizar los espectros de la segunda fase experimental en las condiciones del L9, se comprueba que desaparecen por completo las bandas correspondientes al CO_2 y al vapor de agua en todas las condiciones de síntesis y en ambas arcillas, por lo que queda evidenciado el problema de purga en los análisis L8O1-O8.

En primer lugar se comprueban los efectos en la montmorillonita, con las condiciones de síntesis del L9 (figura 7.70). Se puede pensar en la generación de enlaces y la incorporación de la molécula del colorante sobretodo cuando se emplean los tres modificadores (L9O1 y L9O2). Los indicios son, el cambio en la intensidad de las bandas del agua de la montmorillonita entre $3600\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$, y la aparición de dos bandas más pronunciadas a 2930 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} . Estas dos bandas tienen mayor intensidad cuando se incorporan antes los modificadores que el colorante (L9O1), mientras que cuando no hay modificadores casi no se detectan (L9O3).

La formación de puentes de hidrógeno en la estructura se mantiene sobretodo cuando se modifica antes la arcilla, y aparecen dos bandas marcadas a 1480 cm^{-1} y 1470 cm^{-1} como consecuencia de la formación de aminas secundarias al interactuar el colorante con el silano. Aunque los efectos de los modificadores son más pronunciados cuando se incorporan estos antes que el colorante, la sustitución del agua en la montmorillonita y la modificación del enlace Si-O, es más pronunciada cuando se incorporan los tres modificadores después del colorante (L9O2).

Al realizar el análisis de las muestras sintetizadas a partir de la hidrotalcita (H), o la hidrotalcita calcinada (HC), se puede concluir en primer lugar, que se sustituye en todos los casos el agua estructural que rodea los aniones de carbonato por los modificadores y el colorante, ya que en las seis condiciones de síntesis desaparece la banda a 3070 cm^{-1} . Además recalcar que en las tres condiciones de síntesis a partir de la HC, se reconstruye de nuevo una estructura tipo hidrotalcita, aunque en el L9O7, los picos característicos de la arcilla son mucho menos pronunciados en que en los otros dos casos (figura 7.71). La diferencia principal entre L9O7 y L9O8-O9, es que en la primera no se emplea el mordiente. Por tanto la presencia de este puede ser un parámetro clave para la completa reconstrucción de la estructura.

Una diferencia destacada entre los nanopigmentos a partir de HC con los que se sintetizan con la hidrotalcita, es que en los primeros, al reconstruirse la nanoarcilla en presencia del colorante y los modificadores, se detecta la banda que corresponde a los aniones carbonato de la estructura, aunque con menor intensidad. En los nanopigmentos sintetizados a partir de la hidrotalcita original desaparece la banda característica a 3075 cm^{-1} . El entorno de los metales que forman la estructura también cambia según las condiciones de la arcilla de procedencia, de forma que las bandas menores a 800 cm^{-1} , aparecen con menor intensidad y a menores energías en los materiales procedentes de la HC.

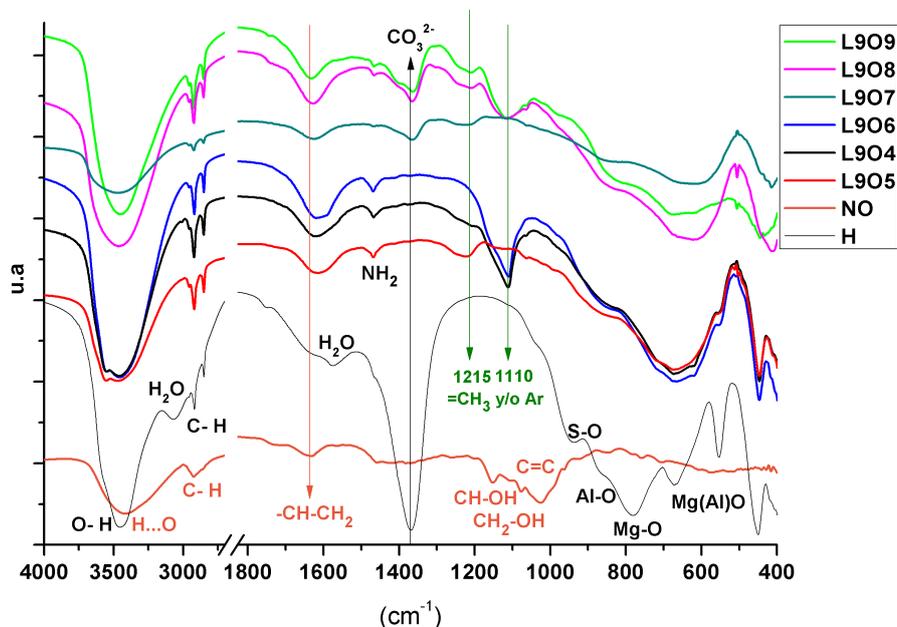


Figura 7.71: Espectro FTIR de las muestras de hidrotalcita(H), el β -caroteno (NO) y los nanopigmentos sintetizados según el experimental L904-O9.

En las condiciones de síntesis en las que se incluye el mordiente, antes o después, y a partir de H, o HC, aparecen dos bandas a 1210 cm^{-1} , y la más pronunciada a 1110 cm^{-1} , como ocurría con esta arcilla y la clorofila. Esto implica la formación de enlaces entre alumbre, colorante y la nanoarcilla. Finalmente otra clase de interacción que vuelve a apreciarse con la adición del silano, es la formación de aminas al aparecer bandas a 1700 cm^{-1} .

FTIR con el colorante rojo (NR)

El rojo escogido se emplea tanto en cosmética como en coloración de alimentos (E-162). El extracto de Raíz de remolacha, *Beta vulgaris*, contiene betanina, responsable del color rojo. Este colorante se presenta en forma de glucósido, como se observa en la [figura 6.8](#). Al ser un colorante natural rojo, se empleará el código NR en las muestras de los nanopigmentos sintetizados a partir de este colorante.

Los picos característicos de la betanina en el infrarrojo [162], que se encuentran además en la muestra empleada en el experimental, se listan en la [tabla 7.10](#).

Tabla 7.10: Asignación de bandas para la molécula de la betanina encontradas en el colorante rojo experimental (NR).

posición (cm^{-1})	Asignación
3400-3300	Extensión de grupos OH del azúcar
2935-2850	Extensión C-H del grupo CH_2
1630	Enlace C=O de la fructosa
1056	Característica del azúcar
1587	Extensión C=O
1634/1420/1340	Extensión C=O
1230	Extensión C-N
1230/1130/1060/1016	Extensión asimétrica C-O-C
1200	Grupo carbonilo -COOH

Se empieza el análisis de los espectros del experimental L8 con la montmorillonita (figura 7.72). Analizando las bandas desde las zonas de mayor a menor energía, el primer fenómeno que se encuentra son los cambios en las bandas que corresponden al agua de la estructura de la arcilla. En las muestras R1 y R7, la intensidad de las bandas correspondientes al agua estructural entre $3100\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ y a 1640 cm^{-1} , decae notablemente. En las muestras R3 y R6, no se observa el decaimiento sino que parece que aumentan las bandas correspondientes al agua, pero se desplazan hacia engrías menores sobre 3400 cm^{-1} , con lo que se pueden asignar a la presencia del colorante por el azúcar en su estructura. Esto se puede explicar por el intercambio de los cationes por las moléculas orgánicas, que ocupan mayor espacio desplazando y cambiando la polaridad de las moléculas de agua, además de separar las láminas de la arcilla como se ha demostrado en los ensayos de DRX (subsección 7.1.3). Para reforzar la conclusión de la intercalación de las moléculas orgánicas en la estructura, se observa que en los cuatro nanopigmentos con esta arcilla se observa que disminuye la intensidad de las bandas correspondientes a los enlaces entre el Si-O a 1030 cm^{-1} , y las que corresponden a las uniones de los metales de la estructura y el oxígeno $900\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, que se pueden atribuir también a las modificaciones superficiales con los grupos aluminol y silanol.

Se comprueba que la presencia de los modificadores en conjunto produce cambios en las interacciones entre el colorante y la arcilla. La única muestra en la que no se emplea ningún modificador, es aquella cuyo espectro es el más similar al de la arcilla. Con el tensioactivo aparecen bandas intensas en R1 y R3 a 2930 y 2852 cm^{-1} . La presencia del silano en R7 y R3, se traduce en la formación de aminas secundarias, con la aparición de bandas a 1700 cm^{-1} , 1492 y 1470 cm^{-1} , aunque esto también se observa en la muestra R1, en la que no hay silano, y por tanto se modificarán los sitios ácidos de la arcilla al incluir el tensioactivo.

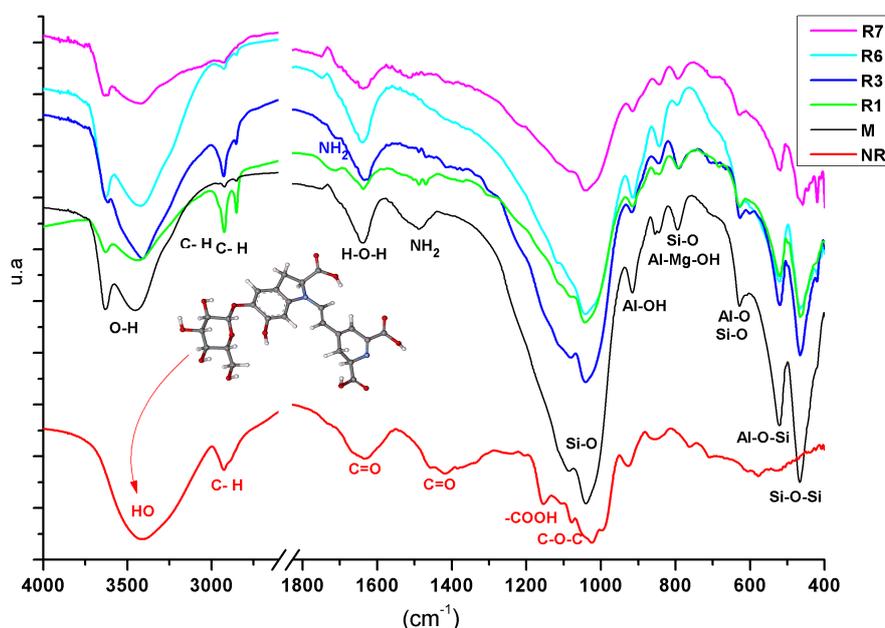


Figura 7.72: Espectro FTIR de las muestras de montmorillonita(M), el colorante natural rojo (NR) y los nanopigmentos sintetizados según el experimental L8 R1, R3, R6 y R7.

En los nanopigmentos sintetizados con la hidrotalcita se complica separar el efecto de los modificadores (figura 7.73). En las cuatro muestras se reduce la intensidad de la banda a 3067 cm^{-1} , y desaparece la de 1579 cm^{-1} , que corresponden al agua estructural. La presencia del colorante y las interacciones con éste, se evidencian con la aparición de la banda a 1635 cm^{-1} , debidas a la presencia de fructosa en la estructura como consecuencia de la vibración del enlace $\text{C}=\text{O}$, y tres bandas a 1029 , 1151 y 1076 cm^{-1} , debidas a la presencia de nuevos grupos carboxilo $-\text{COOH}$ y la vibración de nuevos enlaces $\text{C}-\text{O}-\text{C}$.

La diferencia más importante entre los nanopigmentos, es que además aparece de nuevo la banda a 1110 cm^{-1} pronunciada en las muestras modificadas con el mordiente, por la formación de enlaces entre el colorante, el mordiente y la arcilla, apareciendo grupos metil-aryl-sulfóxidos $\text{Ar}-\text{SO}-\text{CH}_3$.

Para finalizar se realiza el análisis de los nanopigmentos sintetizados según L9R1-R9. Al representar los tres sintetizados a partir de la montmorillonita, se puede diferenciar entre emplear los tres modificadores antes L9R1 o después L9R2, o no emplearlos L9R3 (figura 7.74).

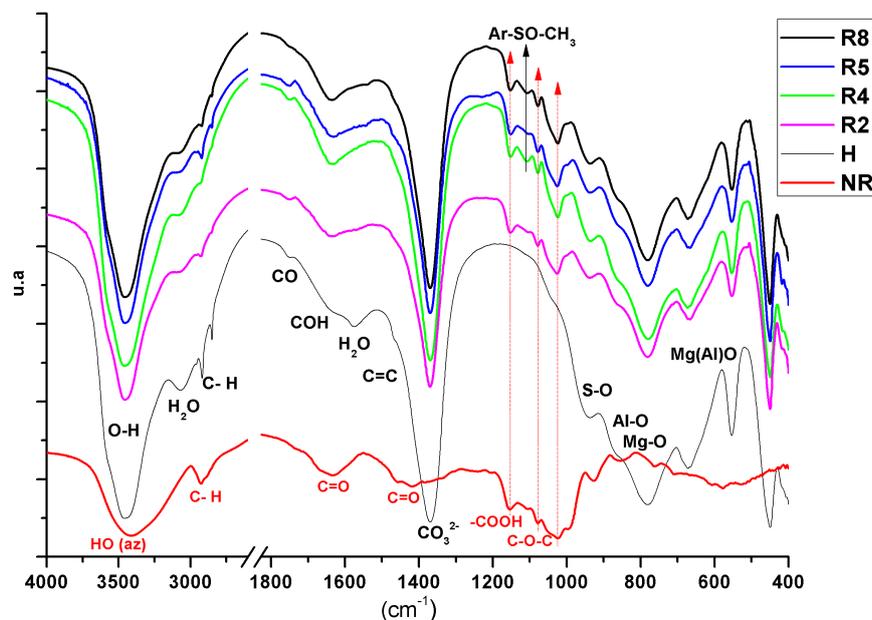


Figura 7.73: Espectro FTIR de las muestras de hidrotalcita(H), el colorante natural rojo (NR) y los nanopigmentos sintetizados según el experimental L8 R2, R4, R5 y R8.

Lo que más destacado es la similitud del espectro de la muestra L9R3 con la montmorillonita. Además en esta muestra se mantiene la posición e intensidad de los enlaces con Si-O, y los de los metales Al-Mg-O, mientras que estas mismas bandas disminuyen notablemente la intensidad tanto si se emplean los modificadores después del intercambio, como si se emplean antes. Esto coincide con los resultados de DRX, donde las distancias interlaminares de las muestras modificadas, superaban por igual al de la muestra intercalada sólo con el colorante.

Al realizar el análisis de las muestras del L9R1-9, se observa que se consigue reconstruir la estructura tipo LDH en las muestras a partir de HC. La L9R9 es la que menos consigue reproducir el patrón del FTIR de la arcilla original. En esta muestra es en la que más desplazamientos y diferencias se observan en las intensidades de las bandas debidas a los enlaces de los metales presentes en la estructura. Este resultado, y el de la desaparición del pico de difracción $d(003)$, induce a pensar que gran parte de la estructura mantiene la forma de los óxidos metálicos que se obtienen tras el calcinado.

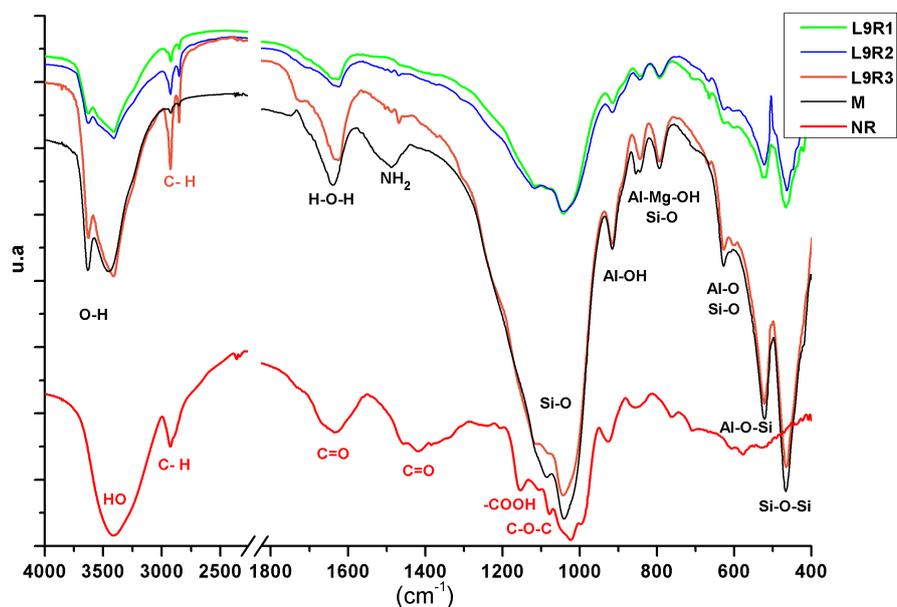


Figura 7.74: Espectro FTIR de las muestras de montmorillonita(M), el colorante natural rojo (NR) y los nanopigmentos sintetizados según el experimental L9 R1-R3.

Los fenómenos de desaparición y disminución de las bandas debidas al agua estructural, y los de la banda del anión carbonato a 1369 cm^{-1} , se reproducen como en las muestras del L8, e incluso son más notables. Aparecen bandas cuando se incorpora el silano antes o después, debidas a la formación de enlaces N-H (banda a 1469 cm^{-1}), y de nuevo las muestras en las que son más evidentes las interacciones entre colorante y arcilla son las que incorporan el mordiente, y aparece la banda a 1110 cm^{-1} . En estas muestras no son evidentes los cambios estructurales entre añadir los tres modificadores antes o otros después debida a la combinación entre los niveles escogidos.

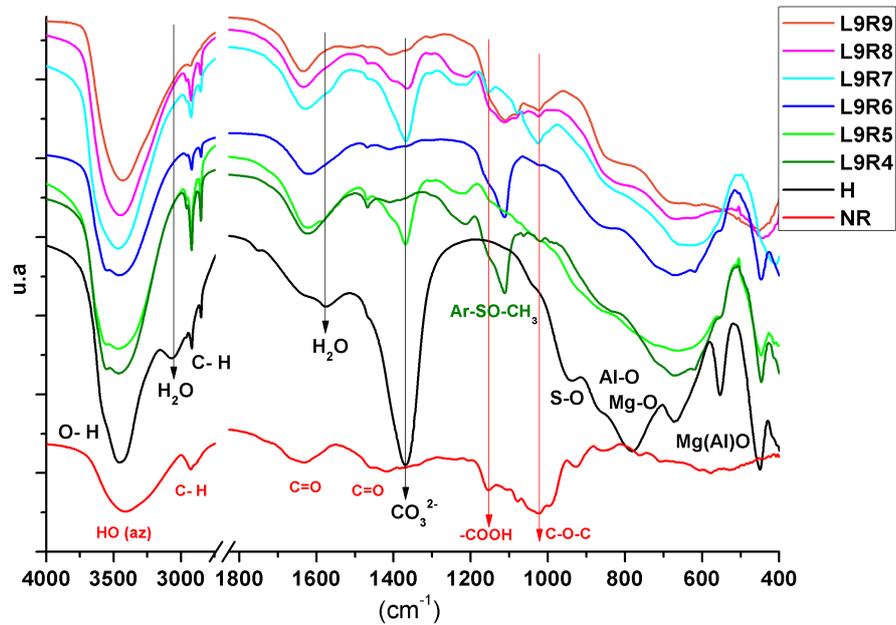


Figura 7.75: Espectro FTIR de las muestras de hidrotalcita (H), el colorante natural rojo (NR) y los nanopigmentos sintetizados según el experimental L9 R4-R9.

Resumen de resultados y conclusiones parciales de FTIR

Se resumen los resultados obtenidos para cada colorante con ambas nanoarcillas en las siguientes tablas, de modo que se determinen aquellas en las que han habido más desplazamientos, o cambios significativos en la intensidad de las bandas con un (-) o un (+) delante del número de onda asignado.

En resumen en todos los casos se observa que siempre se han empleado los tensoactivos, han habido cambios de intensidad y posición en las bandas a 2920 y 2850 cm^{-1} indicando la aparición de nuevos enlaces C-H en el conjunto. También en general se desplazan las bandas correspondientes al agua estructural de ambas clases de arcillas, y disminuye su intensidad como indicadores del intercambio ocurrido. En la hidrotalcita, la modificación en el espacio interlaminar con el tensoactivo sólo se hace evidente cuando se parte de la arcilla calcinada, mientras que con la arcilla inicial la modificación es sólo en superficie.

Tabla 7.11: Tabla resumen de las principales bandas de las muestras de montmorillonita (M), colorante (NG), y los nanopigmentos sintetizados en las condiciones del L8 y L9. Los cambios de intensidad manteniendo posición se indican con (+) o (-), y las muestras en las que es más acusado el cambio, o las nuevas bandas, se destacan con (*).

	L8				L9		
M	G1	G3	G6	G7	G1	G2	G3
3635	-	-	-	-	-	-	-
3450	-	-	3432	3446	3430	3423	3443
3250							-
2920	+	+	+	+	*+	+	+
2850	+	+	+	+	*+	+	+
1640	1638	1638	1638	1638	1639	1638	1638
1490	1490				-	-	
1085	-	-	-	-	-	-	-
1040	-	-	-	-	-	-	-
915	-	-	-	-	-	-	-
630	-	-	-	-	630	630	630
520	-	-	-	-	-	-	-
460	-	-	-	-	-	-	-
	NG						
3400	3450	3450	3432	3446	3430	3423	3443
2912	+	+	+	+	*+	+	+
2856	+	+	+	+	*+	+	+
1730	+1750	+1750	+1750	+1750	1748	1750	1749
1720	+	+	+	-			
1656	1656	1656	1656	1656			
1630	1638	1638	1638	1638	1639	1638	1638
1565	-	-	-	-			
1450	1490				1468	1469	
1355							
420						418	418
*	1700	1700	1700	1700			
	1465						
	1116						

Con todos los colorantes se demuestra la interacción del colorante y ambas arcillas en todas las condiciones de síntesis, aunque los cambios en el espacio interlaminar son más evidentes en algunos casos. Se hacen más evidentes cuando se modifica la montmorillonita antes con los tres compuestos seleccionados, que si se hace después del intercambio, o si no se emplean.

Tabla 7.12: Tabla resumen de las principales bandas de las muestras de hidrotalcita (H), colorante (NG), y los nanopigmentos sintetizados en las condiciones del L8 y L9. Los cambios de intensidad manteniendo posición se indican con (+) o (-), y las muestras en las que es más acusado el cambio, o las nuevas bandas, se destacan con (*)

	L8					L9					
H	G2	G4	G5	G8	G4	G5	G6	G7	G8	G9	
3560					3555	3555	3555				
3452	3460	3452	3452	3452	3452	3452	3452	3462	3462	3462	
3064	-	-	-	-							
2920		-	-	-	+*2924	+	+	2921	2921		
2856		-	-	-							
1637	-	1617	1615	1626	1630	1630	1630	1683	1683	1683	
1367	1367	1367	-	1367		-	-	-	-	-	
945	942			943							
785	780	-		778							
670	+670	-	-	676							
552	552	-	-	555							
452	452	452	452	452							
NG											
3400	3460	3452	3452	3452							
2912	-	-	-	-							
2856	-	-	-	-							
1730										1748	
1720											
1656								1683	1683	1683	
1630	-	1617	1615	1626	1630	1630	1630				
1565	-	-	-	-				1560	1560	1560	
1450					+*1460	1460	1460	1460	1460		
1355	1367	1367	-	1367							
420								420	415	-416	
*										1748	
										1460	
		1190		1190	1195		1195		1195	1195	
		1110		1110	1110		1110	-1110	-1110		
					*1064					1064	

Con la hidrotalcita se observan cambios en superficie y la sustitución del agua interlaminar, y de parte de los aniones de carbonato. Estos cambios estructurales son más evidentes cuando la arcilla se calcina. Se consigue reconstruir en todos los casos la arcilla, pero los cambios al emplear conjuntamente unos u otros modificadores son más acusados.

Tabla 7.13: Tabla resumen de las principales bandas de las muestras de montmorillonita (M), colorante (NO), y los nanopigmentos sintetizados en las condiciones del L8 y L9. Los cambios de intensidad manteniendo posición se indican con (+) o (-), y las muestras en las que es más acusado el cambio, o las nuevas bandas, se destacan con (*).

	L8				L9		
M	O1	O3	O6	O7	O1	O2	O3
3635	-	-	*-	-	3635	-3627	-3627
3450	-3435	-3429	-3435	-3435	3425	-3426	-3426
3250	-	-	-	-	-	-	-
2920	*+	+	2920	2920	*+	2920	2920
2850	*	+	2850	2850	*+	+	2850
1640	-	-	*-	-	-	-1637	-1644
1490	*1490	-			-1488	-1488	
1085	-	-	*-	-	1084	-	-
1040	-	-	*-	-	1040	-	-
915	-	-	*-	-	915	-	-
630	-	-	*-	-	360	-	-
520	-	-	*-	-	520	-	-
460	-	-	*-	-	460	-	-

	NO						
3416	-3435	-3429	-3435	-3435	3425	-3426	-3426
2920	*+	+	2920	2920	*+	2920	2920
2850	*	+	2850	2850	*+	+	2850
1632	1640	1640	1640	1640	-	-1637	-1644
1156	1115	-1169	1120	1117	-1160	-1118	-1118
1079	1085	1085	1085	1085			
1024	1040	1040	1040	1040	1040	1040	1040
418			415	418			
*	2365	2365	2365	2365	-1470	-1470	
	2326	2326	2326	2326	1117	1118	1118
	670	670	670	670			

Aparecen bandas a 1700 cm^{-1} cuando interaccionan el silano, con los colorantes y la montmorillonita, indicando la formación de especies NH_2 . En la clorofila de cobre NG, las interacciones que deben darse entre los grupos COO^- de la molécula tanto con la motmorillonita o la hidrotalcita, se corroboran cuando se desplazan las bandas correspondientes hacia posiciones más energéticas, $1750\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$. En todos los casos con el mordiente, antes o después, aparecen bandas pronunciadas alrededor de 1190 y 1110 cm^{-1} que pueden indicar la formación de enlaces entre Si-O-M y el K o Al del alumbre (tabla 7.11 y tabla 7.12).

Tabla 7.14: Tabla resumen de las principales bandas de las muestras de hidrotalcita (H), colorante (NO), y los nanopigmentos sintetizados en las condiciones del L8 y L9. Los cambios de intensidad manteniendo posición se indican con (+) o (-), y las muestras en las que es más acusado el cambio, o las nuevas bandas, se destacan con (*).

L8					L9					
H	O2	O4	O5	O8	O4	O5	O6	O7	O8	O9
3560	3560	3567	3558	3567	3560	-	3560			
3452	3452	3459	3470	3467	3457	-3457	3457	-3495	-3470	3458
3064	-									
2920	-	-	*2920	-	2920	2920	2920	2920	2920	2920
2856	-	-	*2856	-	*2850	2850	2850	-2850	2850	2850
1637	-	-	-	-	1626	1619	1615	-1628	1628	1630
1367	1367			-1367				-1363	-1365	-1365
945	945			-						
785	785			-						
670	670	670	670	670	672	672	672	-630	-630	-681
552	552			-	-	-	-	-	-	-
452	452	452	452	452	452	452	452	-415	-411	-445
NO										
3416	3452	3459	3470	3467	3457	-3457	3457	-3495	-3470	3458
2920	-	-	*2920	-	2920	2920	2920	2920	2920	2920
2850	-	-	*2856	-	*2850	2850	2850	-2850	2850	2850
1632	1637	1637	1637	1637	1626	1619	1615	-1628	1628	1630
1156	-	1190	-	1190						
1079			-							
1024		1110		1110						
*	2365	2365	*2365	2365	1470	1470	1470		1470	1470
	2326	2326	*2326	2326	1210	*1210		-1210	1210	1210
		1190		*1190	1110		1110		1110	1110
		1110		*1110						
	670	670	670	670						

En todos los casos se genera la formación de aminas secundarias cuando se emplea el silano, aunque se ven cambios en las aminas presentes en la montmorillonita de partida en todas las condiciones de síntesis al ocuparse los sitios ácidos de la arcilla, el fenómeno es más pronunciado con la modificación previa de la arcilla.

Los resultados de FTIR coinciden en todos los casos con los de DRX, y se observa que según se modifican más o menos los espacios interlaminares de las arcillas disminuyen las intensidades de las bandas correspondientes a los enlaces Si-O, o Mg-Al-O.

Tabla 7.15: Tabla resumen de las principales bandas de las muestras de montmorillonita (M), colorante (NR), y los nanopigmentos sintetizados en las condiciones del L8 y L9. Los cambios de intensidad manteniendo posición se indican con (+) o (-), y las muestras en las que es más acusado el cambio, o las nuevas bandas, se destacan con (*).

		L8				L9		
M	R1	R3	R6	R7	R1	R2	R3	
3635	-3631	3618	3631	-3630	3620	3634	3631	
3450	-3445	3406	3424	-3424	3405	3410	3416	
3250		-	-	-	-	-	-	
2920	+2924	+2928	-2924	-2924	+2932	+2927	+*2927	
2850	+	+2854	-	-	+2853	2850	*+	
1640	-1636	1633	1640	-1636	-1629	-1627	1624	
1490	-1491	-1488		-1500		-	-	
1085	1081	1081	1081	1081	-1117	-1117	1080	
1040	-1046	-	-	-1045	-	-	1041	
915	-	-	-	-	-	-	915	
630	-	-	-	-	-	-	630	
520	520	520	520	-	-	-	520	
460	460	460	460	-	-	-	460	
NR								
3420	-3445	3406	3424	-3424	3405	3410	3416	
2935	+2924	+2928	-2924	-2924	+2932	+2927	+*2927	
2850	+	+2854	-	-	+2853	2850	*+	
1630	-1636	1633	1640	-1636	-1629	-1627	1624	
1460	-1470	-1469				-1469	-1467	
1420			1417					
1156								
1076								
1024								
993								
926	917	917	916	914	915	915	915	
*	1724	1713	1748	1750				
	1117	1114	1120	1123	1117	1117	1112	

El β -caroteno sufre algunos cambios, sobretodo con la incorporación de los modificadores. Se corrobora que la combinación de los modificadores genera distintos tipos de enlaces, y que en pH ácido las modificaciones son más acusadas, y se sustituyen todos los aniones de carbonato de la hidrotalcita. Igual que con la clorofila, aparecen nuevas bandas en todas las condiciones de síntesis que se atribuyen a las interacciones entre colorante- modificadores-nanoarcillas. Las más evidentes son a 1190 cm^{-1} y 1110 cm^{-1} con el mordentado del colorante (tabla 7.13 y tabla 7.14).

Tabla 7.16: Tabla resumen de las principales bandas de las muestras de hidrotalcita (H), colorante (NR), y los nanopigmentos sintetizados en las condiciones del L8 y L9. Los cambios de intensidad manteniendo posición se indican con (+) o (-), y las muestras en las que es más acusado el cambio, o las nuevas bandas, se destacan con (*).

L8					L9					
H	R2	R4	R5	R8	R4	R5	R6	R7	R8	R9
3560	3588	3590	3598	3598	3552	3558	3558			
3452	3452	3452	3452	3452	3452	3465	3445	3465	3445	3432
3064	-3073	-3079	-3079	-3073						
2920	-2925	-2932	-2019	-2917	+2917	+2917	2922	2928	+2930	-
2856	-	-2923	-	-2847	+2850	+2850	2847	2855	+	
1637	1642	1637	1635	1637	1626	1626	1624	1631	1634	1633
1367	1372	1371	1370	1370	-1372			-1367	-1360	
945	941	938	942	938	-921	-918	-856	-847	-840	-845
785	778	779	781	778						
670	667	676	669	672	670	670	673	635	-672	-682
552	553	552	553	554	-548	-548	-550			
452	452	452	452	452	448	448	446	411	444	456
NR										
3420	3452	3452	3452	3452	3452	3465	3445	3465	3445	3432
2935	-2925	-2932	-2019	-2917	+2917	+2917	2922	2928	+2930	-2920
2850	-	-2923	-	-2847	+2850	+2850	2847	2855	+	
1630	1642	1637	1635	1637	1626	1626	1624	1631	1634	1633
1460					1467	1467	1466	1469	1466	
1420					1410				1408	
1156	1153	1154	1152	1153	1152	1152	1154	1150	1158	1158
1076	1077	1078	1078	1078						
1024	1024	1025	1024	1024	1119	-	+1024	1114	1122	1122
993	-									
926										
854					872	856	867	847	840	842
*	1110	1110*	1110	1110*	1110		1113	1114	1114	
					620		617			

Con el colorante rojo se dará la unión a ambas estructuras en la zona del grupo COO^- que es el más cercano al N^+ . Por ello aparecen bandas que indican la formación de nuevos enlaces C-O-C, C=C, y -COOH. En las condiciones L8 apenas se modifica la estructura de la hidrotalcita, pero en las condiciones del L9 sí que se observan modificaciones importantes. Se corrobora la incorporación del colorante en el espacio interlamilar y la formación de nuevos enlaces en presencia del mordiente (tabla 7.15 y tabla 7.16).

7.2 Temperatura de degradación

En esta sección se van a realizar los cálculos pertinentes para obtener la temperatura de degradación de las materias primas empleadas en este trabajo, y de los materiales sintetizados y formulados. Las curvas de termogravimetría se obtuvieron aplicando rampas controladas de temperaturas de 1°C por minuto, en ambiente oxidante, y entre [25 - 900] °C. Los resultados se dividen en el análisis del porcentaje de masa perdido de cada material, junto con el cálculo de las temperaturas de degradación puntual para cada uno. Finalmente se analizarán los resultados en las matrices de cada diseño experimental, con el fin de concluir cuales han sido los factores significativos en la mejora de las temperaturas de degradación de los materiales.

7.2.1 TG de los nanopigmentos

En esta sección se van a analizar las temperaturas de degradación de los nanopigmentos sintetizados en cada una de las fases experimentales. Se dividen las materias primas en tres subgrupos. En el primer gráfico se incluyen las dos nanoarcillas, y la hidrotalcita calcinada. A parte de comprobar las pérdidas de masa que se obtienen directamente de las curvas de termogravimetría, se han realizado los cálculos de la primera derivada de la pérdida de masa en porcentaje $d(m\%)$, en función de la temperatura.

Con estos cálculos se obtiene que la hidrotalcita calcinada, pierde sólo alrededor del 5 % en todo el análisis a partir de 30°C. Esto refuerza la teoría de la descomposición del sólido de partida y la pérdida de prácticamente todas las moléculas de agua estructural, quedando tan sólo los óxidos inorgánicos Al-O y Mg-O. En cambio la hidrotalcita sin calcinar sufre varias pérdidas de masa, entre [31-213]°C, se atribuyen a la pérdida del agua adsorbida y al carbonato adsorbido en superficie. Entre [213-400]°C se encuentran las pérdidas debidas a la deshidroxilación y la pérdida parcial del anión carbonato, y la última pérdida importante entre [400-600]°C se da por la pérdida completa de los aniones del espacio interlamilar y a la desorción progresiva de los -OH produciendo óxidos metálicos y estructura tipo espinela [163] quedándose alrededor del 50 % del material de partida. Por último la montmorillonita tiene tres pérdidas de masa debidas fundamentalmente al agua libre y la del espacio interlamilar hasta los 100°C, y la deshidroxilación de las láminas de la arcilla entre 500-700°C [164] (figura 7.76).

El mismo procedimiento se realizó con los colorantes naturales. De partida ya se observa que en la clorofila (NG) al final queda un residuo inorgánico, que se debe al metal de Cu presente en la estructura, que conforma alrededor del 10 % del total de la masa del colorante. En el β -caroteno (NO) y la betanina (NR) se destruye casi el 100 % del colorante después del ensayo.

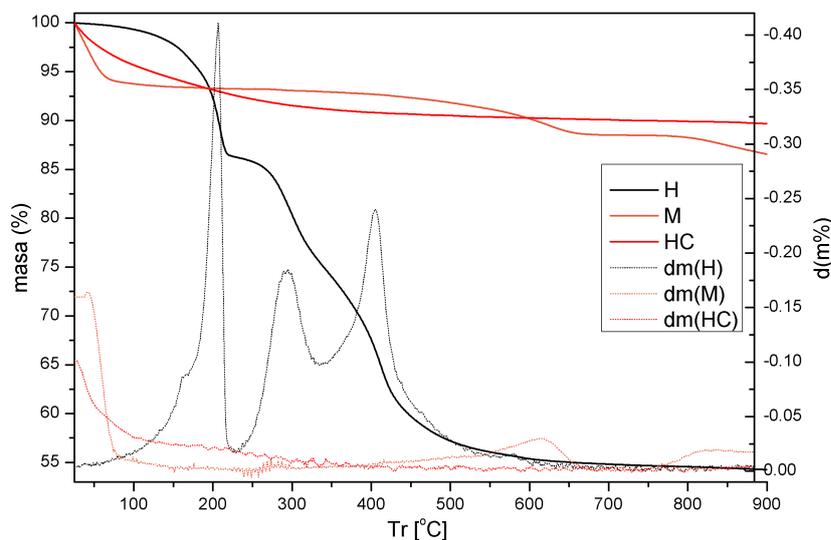


Figura 7.76: Curvas de termogravimetría de las nanoarcillas empleadas en la síntesis; montmorillonita (M), hidrotalcita (H), y la hidrotalcita calcinada (HC).

En los tres colorantes se observa que hay una primera pérdida de masa importante del 20 % entre $[200-270]^{\circ}\text{C}$, según el colorante. El más resistente es precisamente el del complejo metálico NG, seguido de β -caroteno y finalmente el menos estable a la temperatura es la betanina (figura 7.77). Después de esta pérdida de masa no se puede garantizar que ninguna de las estructuras mantenga la capacidad de coloración.

Los modificadores empleados en la síntesis también se analizan por separado. Los dos tensoactivos el catiónico (CPB) y aniónico (SDS), tienen dos pérdidas de masa importantes pero a diferentes temperaturas. La degradación del CPB empieza a 59°C con la pérdida del 5% del material, y la siguiente se da a 242°C donde se destruye el material por completo. El SDS pierde primero a 86°C menos del 2% de materia, y a 210°C sufre una pérdida del 30% de materia y otro 10% más a 246°C .

El silano también muestra dos caídas de materia, la primera a 129°C ya produce la pérdida del 80% del material y la siguiente hasta casi la pérdida total se da a partir de 185°C .

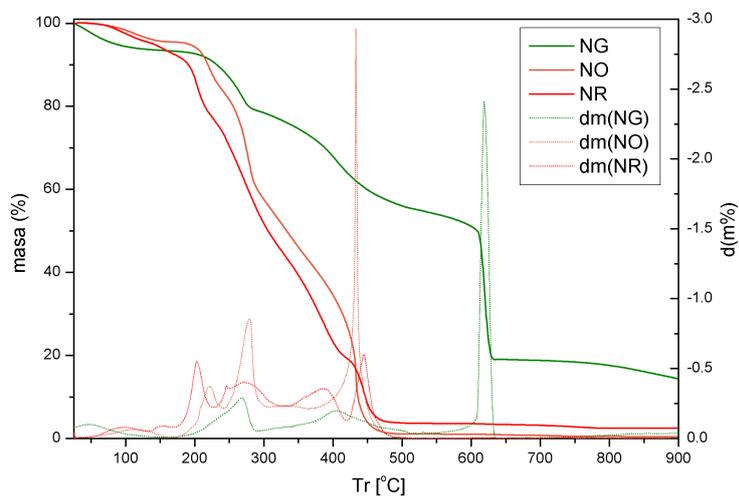


Figura 7.77: Curvas de termogravimetría de los colorantes empleados en la síntesis; clorofila (NG), β -caroteno (NO) y betanina (NR).

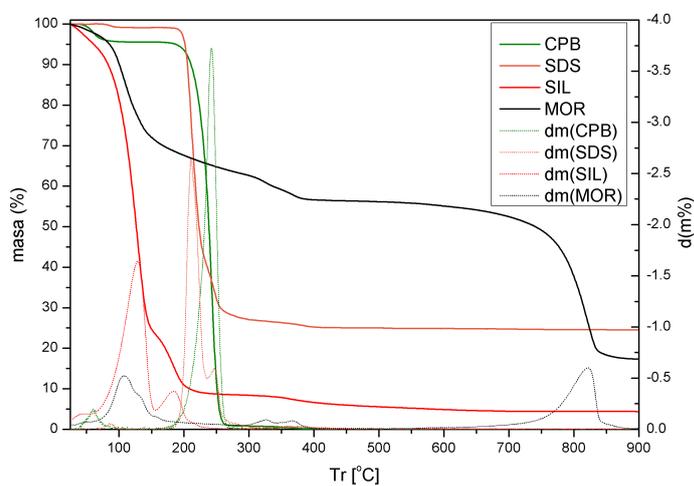


Figura 7.78: Curvas de termogravimetría de los modificadores empleados en la síntesis; tensoactivos (CPB y SDS), silano (SIL) y mordiente (MOR).

Por último el mordiente es en el que más pérdidas de masa se observan de forma que entre $[107-132]^{\circ}\text{C}$ se pierde un 30 %, entre $[325-366]^{\circ}\text{C}$ queda sobre un 50 %, y la última caída que deja un 20 % de residuo se da a 821°C .

TG del colorante verde

Llegado el momento se representan los nanopigmentos sintetizados según los experimentales L8 y L9 de la clorofila. En todos los casos se ha aplicado la derivada de las curvas de termogravimetría (DTG) para encontrar las temperaturas de degradación medias de los materiales sintetizados. En este caso no se representan las derivadas en los gráficos, sino que se incluyen puntos que ayuden a visualizar mejor el conjunto de las muestras representadas.

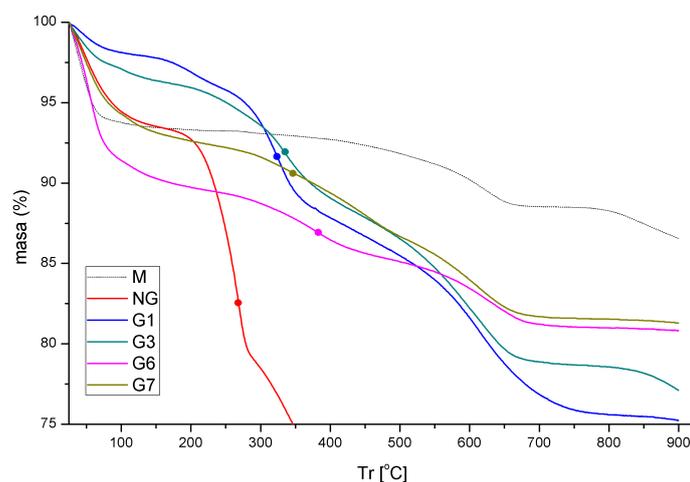


Figura 7.79: Curvas de termogravimetría de los nanopigmentos sintetizados a partir de montmorillonita con el colorante natural verde (NG), según las condiciones experimentales el L8(G1, G3, G6, G7).

Representando las muestras sintetizadas con montmorillonita y la clorofila según el experimental L8 (figura 7.79), se observa que en todos los casos se retrasa considerablemente la temperatura a partir de la cual empieza la degradación del colorante natural. Además se observa una diferencia entre los nanopigmentos con esta misma arcilla, de forma que aquellos sintetizados en pH natural G1 y G3, se puede decir que la clorofila empieza la degradación principalmente a 325 y 336°C , mientras que con los nanopigmentos en G6 y G7, el mismo fenómeno se da a 383°C y 368°C respectivamente. Los porcentajes de pérdida de masa son mucho menores en los nanopigmentos que cuando se analiza el colorante sólo, pero esto se debe

obviamente a la pequeña proporción de colorante presente en el total del material que está entre el 4-5 % como máximo, en todos los casos.

Para las muestras sintetizadas con hidrotalcita, en las condiciones del experimental L8, se representa la zona de pérdida de masa debida al colorante, con las curvas derivadas de la termogravimetría DTG. Se escoge este sistema porque en este caso se ven más claros los fenómenos. En todos los nanopigmentos se puede decir que de nuevo hay un retraso de la temperatura de degradación del colorante natural, aunque en el caso de los nanopigmentos sintetizados en pH natural, no sólo es más baja que con los de pH ácido, sino que el pico coincide exactamente con uno de la hidrotalcita, por lo que no es posible de diferenciarlo. En cualquier caso, sean superficiales, o en el espacio interlamilar, las interacciones en pH natural, retrasan la degradación de la clorofila a la temperatura, también con la hidrotalcita.

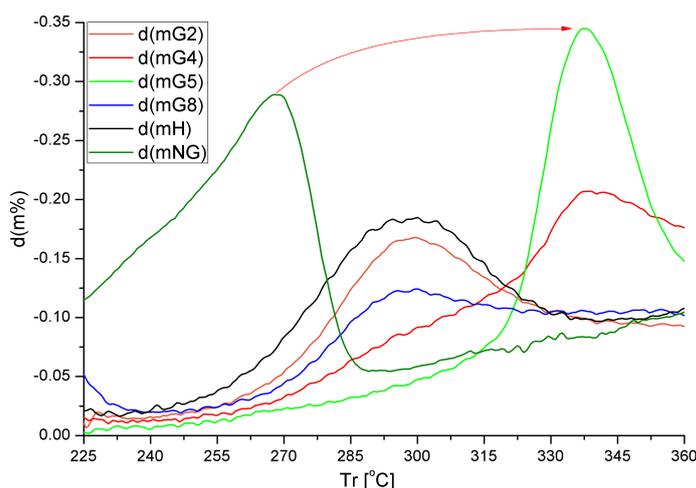


Figura 7.80: Primera derivada de las curvas de termogravimetría $d(m)$, de los nanopigmentos sintetizados a partir de hidrotalcita (H) con el colorante natural verde (NG), según las condiciones experimentales el L8(G2, G4, G5, G8).

El siguiente gráfico a comentar incluye las curvas de termogravimetría y las derivadas de las mismas (figura 7.81). En esta gráfica se representan las muestras con el experimental del L9 con la montmorillonita. Es posible apreciar el aumento de la temperatura de degradación del colorante en los tres nanopigmentos. Las pequeñas diferencias entre ellos indican que la temperatura de degradación es menor si se añaden antes todos los modificadores L9G1, alcanzando un promedio de 311°C, seguida de la muestra L9G2 con 330°C y por último la muestra sin modificadores, L9G3 donde se llega al máximo con 346°C.

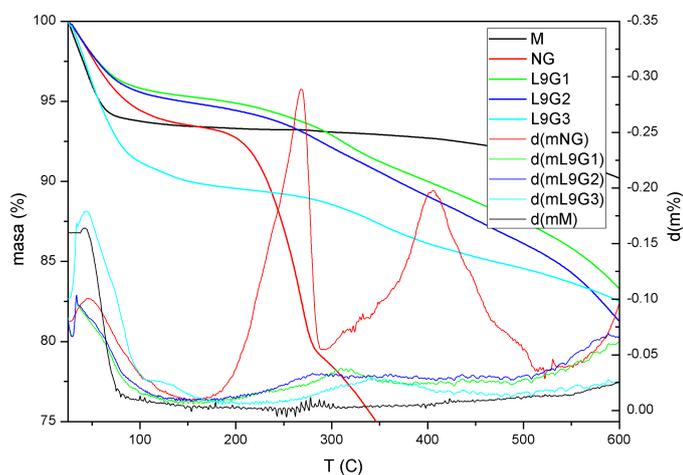


Figura 7.81: Curvas de termogravimetría, y derivadas de las mismas $d(m)$, de los nanopigmentos sintetizados a partir de montmorillonita (M) con el colorante natural verde (NG), según las condiciones experimentales el L9(G1-G3).

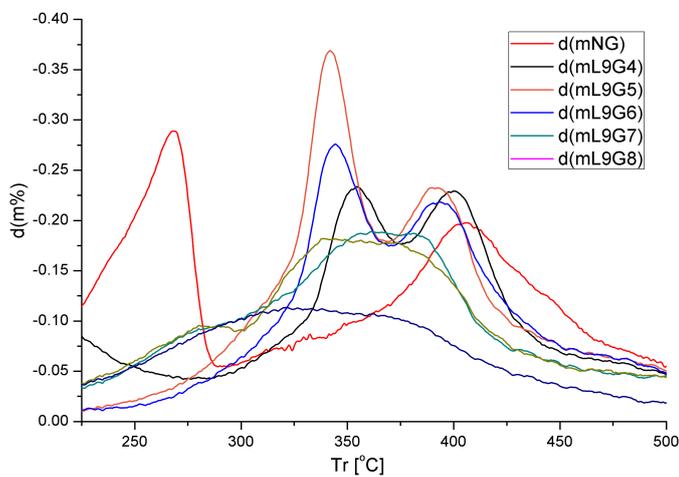


Figura 7.82: Primera derivada de las curvas de termogravimetría $d(m)$, de los nanopigmentos sintetizados a partir de hidrotalcita (H) con el colorante natural verde (NG), según las condiciones experimentales el L9(G4-G9).

Se representan sólo las derivadas de las curvas DTG de las muestras sintetizadas con hidrotalcita, según las condiciones experimentales del L9 (figura 7.82). Aumenta de nuevo en todos los nanopigmentos la temperatura de degradación principal del colorante.

Se encuentran diferencias entre las condiciones de síntesis. En la hidrotalcita calcinada, los picos que se obtienen al derivar las curvas son más amplios, y en todos los casos se encuentran centrados en temperaturas mayores, que los de las muestras sintetizadas con la hidrotalcita original. La muestra en la que se obtiene la temperatura máxima de degradación para la clorofila es la L9G7, modificada antes con el SDS y después con el silano. En la que menos es la mejora es con la L9G5, sintetizada con los mismos modificadores que L9G7 pero en orden inverso.

TG del colorante naranja

En esta sección se repiten los pasos anteriores para analizar las temperaturas de degradación de los nanopigmentos sintetizados a partir del β -caroteno (NO), en las condiciones de síntesis establecidas en cada momento. El primer gráfico que aparece de este colorante, incluye las curvas de termogravimetría de los nanopigmentos sintetizados con montmorillonita y según el experimental L8 (figura 7.83). No se emplean las derivadas de estas curvas puesto que en dos casos, L8-O6 y O7, no es posible resolver los picos de las DTG de estas muestras, debido al pequeño cambio de pendiente que se produce.

La pérdida de la masa que puede corresponder al colorante en estas muestras sólo llegaría al 1 %. Esto se debe o bien a que ya se está degradando colorante antes, en la caída más pronunciada debida al agua estructural antes de 150°C, o que entre esta pérdida y la deshidroxilación de la montmorillonita, no es posible apreciar las pérdidas debidas al colorante en estas dos muestras. Por ello se buscan en este caso en las gráficas, los cambios de pendiente que pueden ser debidos a la degradación del colorante. Como puede observarse en los puntos dibujados, en todos los casos se puede decir que se retrasa la temperatura de degradación del colorante, y que seguramente en condiciones de pH naturales O1 y O3, el refuerzo es menor que con el pH ácido.

En las muestras sintetizadas con la hidrotalcita, sí que es posible resolver perfectamente los picos que generan las derivadas de las curvas de termogravimetría de las muestras. Por este motivo se representan estas derivadas DTG. El único problema es que en estas condiciones en dos de las muestras O2 y O8, el pico que aparece más cercano a 225°C, se encuentra a 298°C, pero coincide con uno de los picos de la hidrotalcita. Estas dos muestras tienen en común el pH natural. En pH ácido se obtienen temperaturas de degradación superiores alcanzando en O4 342°C, y en O5 335°C. En O4 se modifica la arcilla con tensoactivo y mordiente, mientras que en O5 se modifica con tensoactivo y silano.

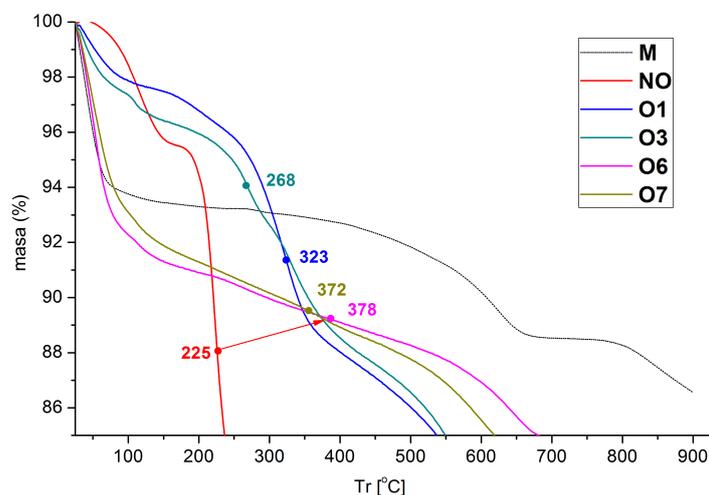


Figura 7.83: Curvas de termogravimetría de los nanopigmentos sintetizados a partir de montmorillonita con el colorante natural naranja (NO) según las condiciones experimentales el L8(O1, O3, O6, O7).

Destacar que en todos los casos parece que se mejora la temperatura de degradación del colorante aunque según DRX y FTIR no se puede decir que el intercambio se produzca en el espacio interlamilar, y es sólo superficial, esto es suficiente para mejorar las propiedades de estabilidad térmica del colorante.

Analizando las muestras sintetizadas según el experimental L9 con montmorillonita L9O1-O3, se encuentra la dificultad separar el efecto de la arcilla y la pérdida de masa del colorante. Aunque en estas muestras es más fácil adivinar el inicio de las temperaturas de degradación del colorante en las curvas DTG.

Independientemente de si se modifica antes o después la montmorillonita con los tres modificadores obtiene las mismas curvas DTG. En L9O1 y O2, puede decirse que el pico bajo la curva alrededor de 200°C se centra en 231°C, mientras que sin modificar la nanoarcilla en el L9O3, el primer pico que puede asignarse a la degradación del colorante ya aparece en 225°C (figura 7.85).

Seguidamente se representan las curvas DTG para las muestras del L9 sintetizadas a partir de la hidrotalcita calcinada o sin calcinar previamente. En estas se observa que hay retraso de las temperaturas de degradación en casi todos los casos.

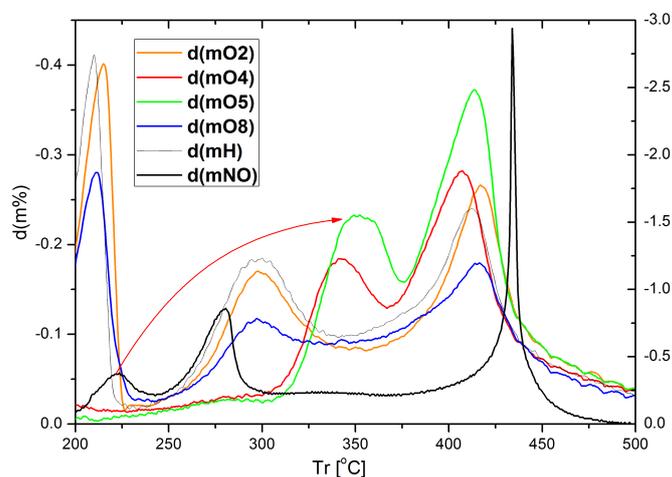


Figura 7.84: Primera derivada de las curvas de termogravimetría $d(m)$ de los nanopigmentos sintetizados a partir de hidrotalcita (H) con el colorante natural naranja (NO) según las condiciones experimentales el L8(O2, O4, O5, O8).

Las excepciones son en la muestra L9O4 aparece un pico sobre de 210°C pero este se asigna a la degradación del tensoactivo añadido antes del intercambio del colorante, y la muestra L9O5 dónde aparece un primer pico en 225°C, que es exactamente la temperatura de degradación inicial del colorante original. En estas mismas muestras, igual que con L9O6, aparecen picos más pronunciados sobre 350°C que también pueden asignarse a la degradación parcial del colorante naranja.

En las muestras sintetizadas a partir de HC es más difícil resolver los picos DTG, sobretodo el de la muestra L9O9. En esta, la curva de degradación empieza a 320°C y acaba en 379°C, sin detectar el máximo. En las otras dos muestras aparecen hombros adelantados, a 286°C y 273°C en L9O7 y L9O8, aunque los más pronunciados se encuentran en 335°C (figura 7.86).

TG del colorante rojo

El último análisis de la temperatura de degradación de los colorantes, se realiza con el extracto de remolacha natural (NR). En este caso, cuando se intentan obtener las temperaturas de degradación del colorante en las muestras del L8 con montmorillonita, resulta imposible obtenerla para la muestra L9R6.

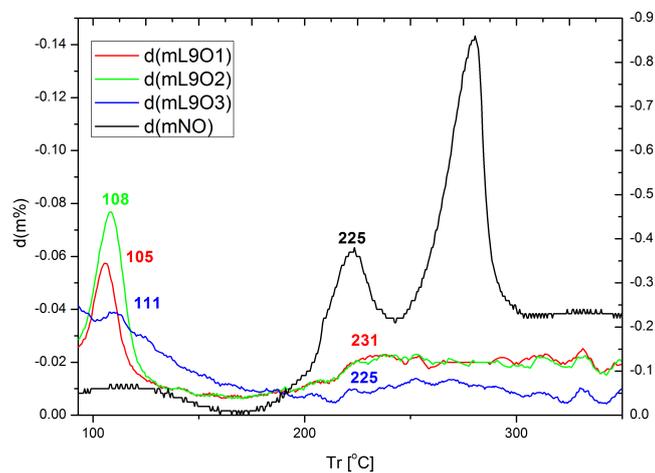


Figura 7.85: Primera derivada de las curvas de termogravimetría $d(m)$ de los nanopigmentos sintetizados a partir de montmorillonita (M) con el colorante natural naranja (NO) según las condiciones experimentales el L9(O1-O3).

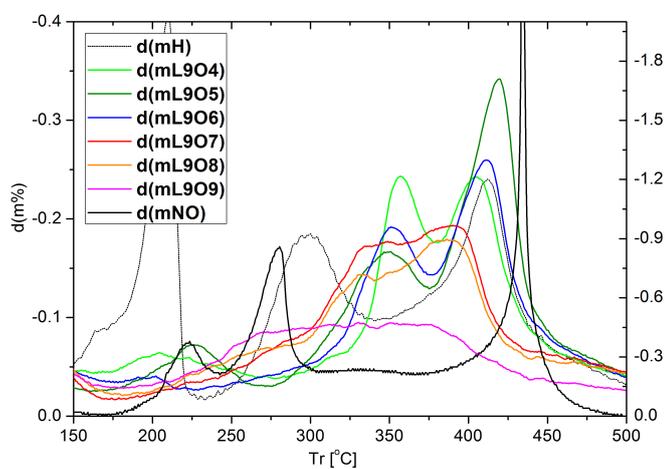


Figura 7.86: Primera derivada de las curvas de termogravimetría $d(m)$ de los nanopigmentos sintetizados a partir de hidrotalcita (H), e hidrotalcita calcinada (HC) con el colorante natural naranja (NO), según las condiciones experimentales el L9(O4-O9).

La adsorción de colorante en estas condiciones no ha sido suficiente para que se pueda resolver el pico en la DTG, o determinarla manualmente a partir de las pérdidas de masa (%) calculadas. Por tanto cabría asumir que no ha habido refuerzo en estas condiciones de pH ácido, sin modificadores. En el resto de muestras no hay refuerzo tampoco en R1, dónde se empleó el tensoactivo con pH natural. Al aplicar los tres modificadores en pH ácido se refuerza casi 20°C el colorante, pero cuanto mayor es la diferencia es cuando se combinan el silano y mordiente en pH ácido según el R7, alcanzando 258°C (figura 7.87).

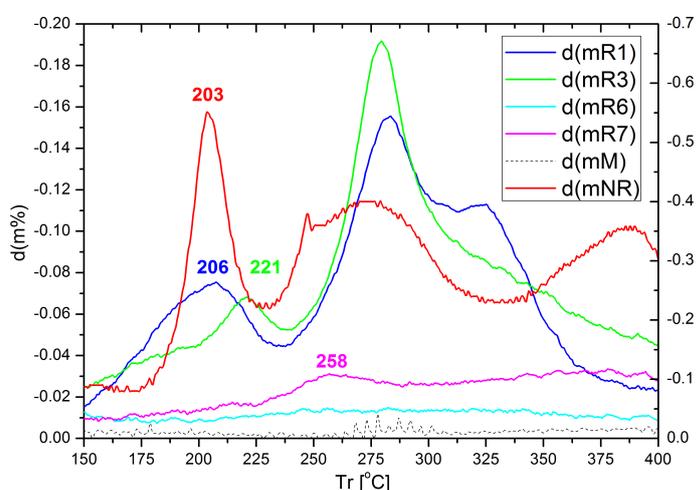


Figura 7.87: Primera derivada de las curvas de termogravimetría $d(m)$ de los nanopigmentos sintetizados a partir de montmorillonita (M) con el colorante natural rojo (NR), según las condiciones experimentales el L8(R1 ,R3, R6 y R7).

Con la hidrotalcita y las condiciones del L8, tampoco se observan grandes cambios en las materias primas. De hecho las termogramivetrías casi se solapan con la de la hidrotalcita, de forma que sólo se pueden observar ciertas desviaciones analizando las derivadas DTG. Aunque con estas curvas se aprecian pocas diferencias, si que parece que los dos picos principales de degradación del colorante pasan de 203°C hasta 210°C, y de 273°C a casi 299°C en todos los casos. Sin embargo en este caso es difícil asegurar que sea retraso de la degradación del colorante puesto que ambos picos se encuentran en la propia nanoarcilla, de modo que se dificulta la extracción de conclusiones en esta prueba (figura 7.88).

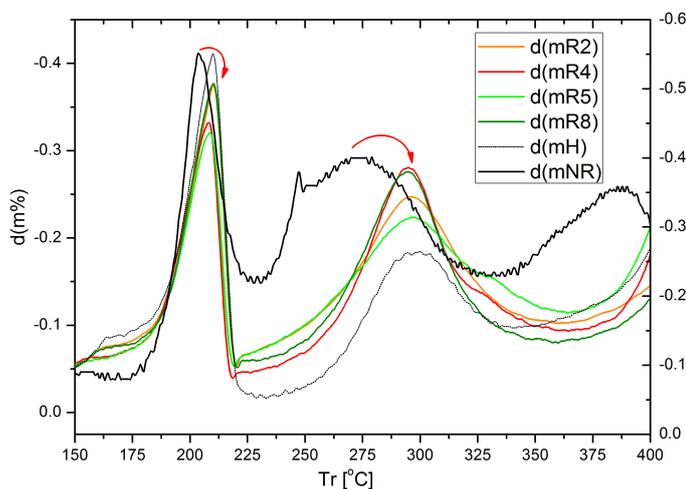


Figura 7.88: Primera derivada de las curvas de termogravimetría $d(m)$ de los nanopigmentos sintetizados a partir de hidrotalcita (H) con el colorante natural rojo (NR), según las condiciones experimentales el L8(O2, O4, O5, O8).

Las condiciones del experimental L9, permiten obtener datos más concluyentes en este caso. Las muestras con montmorillonita L9R1-R3, muestran un aumento claro de la temperatura de degradación del rojo, independientemente del empleo antes o después de los tres modificadores. Cuando se añaden antes, la temperatura de degradación del colorante pasa a 230°C , y si se añaden los modificadores después del intercambio llega a 235°C . Cuando no interviene ningún modificador, el pico de la DTG es más amplio, pero se puede situar en 260°C (figura 7.89).

Finalmente se analizan los DTG de las muestras sintetizadas con hidrotalcita, o hidrotalcita calcinada (figura 7.90). En las muestras sintetizadas a partir de hidrotalcita, L9R4 y L9R6, a penas se desplaza el pico correspondiente a la degradación del colorante, mientras que con el L9R5, se llega alrededor de 276°C .

Por otro lado las tres muestras sintetizadas a partir de hidrotalcita calcinada, obtienen temperaturas de degradación del colorante por encima de 260°C , aunque no hay diferencias significativas entre estas tres, es concluyente que la materia de partida es mejor calcinarla con el fin de reforzar mejor el colorante natural de la betanina.

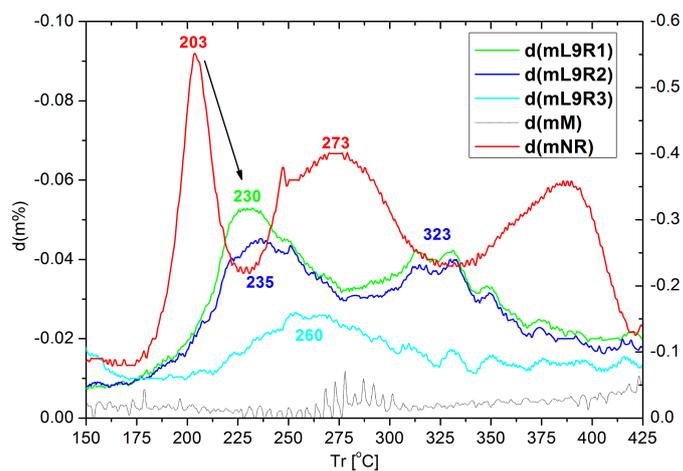


Figura 7.89: Primera derivada de las curvas de termogravimetría $d(m)$ de los nanopigmentos sintetizados a partir de montmorillonita (M) con el colorante natural rojo (NR), según las condiciones experimentales el L9(R1-R3).

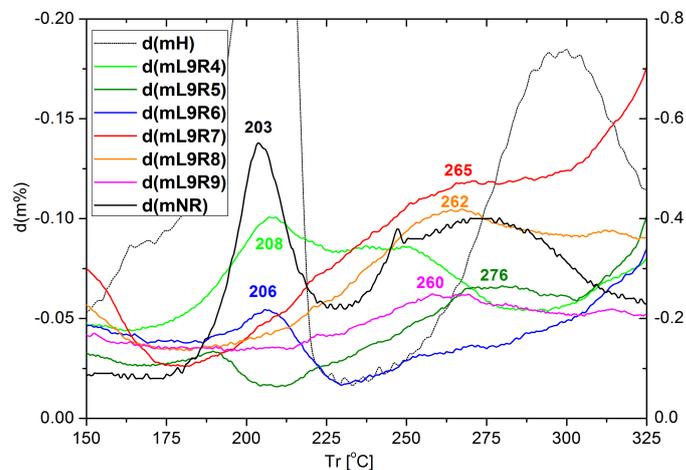


Figura 7.90: Primera derivada de las curvas de termogravimetría $d(m)$ de los nanopigmentos sintetizados a partir de hidrotalcita (H) e hidrotalcita calcinada (HC), con el colorante natural rojo (NR), según las condiciones experimentales el L9(R4-R9).

Análisis del diseño de experimentos según la TG de los colorantes

Antes de pasar a analizar las temperaturas de degradación de la resina curada con los nanopigmentos, se realiza un análisis del diseño de experimentos, tanto L8 como L9, por bloques. Como se ha realizado anteriormente el primer bloque se asignará a los resultados del NG, el segundo al NO y el último a las muestras con NR. La variable respuesta a analizar a resultado del cálculo del incremento de la temperatura de degradación de cada colorante T_d en las distintas condiciones de síntesis. Los datos introducidos para el DoE se listan en la [tabla 7.17](#), y se representan en la [figura 7.91](#) para los resultados del experimental L8, y en la [figura 7.92](#), con los del L9.

Destacan los incrementos obtenidos en algunos de los casos, superándose 150 °C. En ambos diseños se observan los efectos del refuerzo por la nanoarcilla, y en los dos puede verse que el efecto del refuerzo es más pronunciado en el colorante NO, seguido del NG, y por último en el NR. Las causas de estos efectos se determinarán con el DoE.

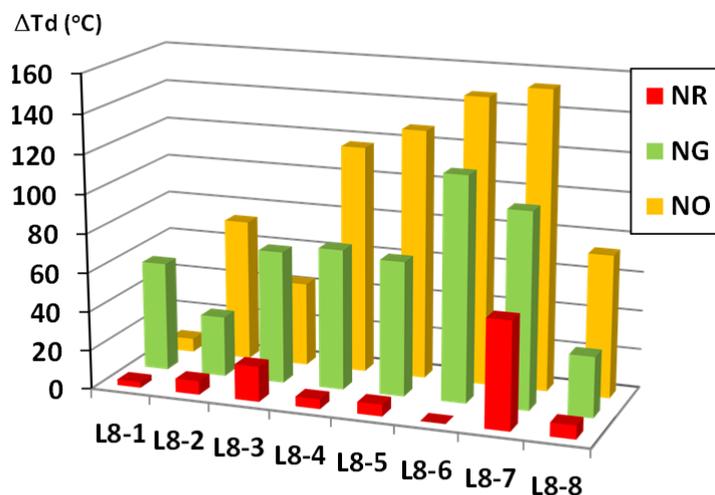


Figura 7.91: Representación del incremento de la temperatura de degradación T_d de los tres colorantes naturales NG, NO y NR, en las condiciones experimentales del L8.

Analizando primero los resultados del L8, el gráfico de Pareto para el incremento de la T_d de los colorantes ΔT_d ([figura 7.93](#)), depende en mayor grado de la incorporación del tensoactivo, seguido de la interacción de éste con el silano, y la incorporación del silano. El resto no alcanzan la significatividad.

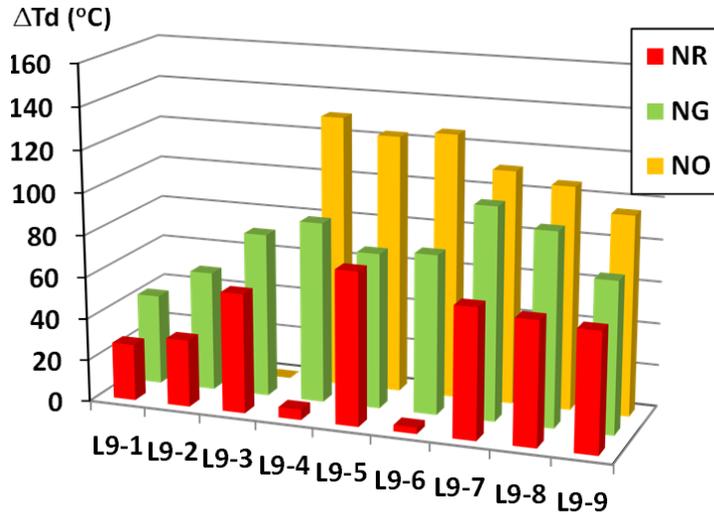


Figura 7.92: Representación del incremento de la temperatura de degradación T_d de los tres colorantes naturales NG, NO y NR, en las condiciones experimentales del L9.

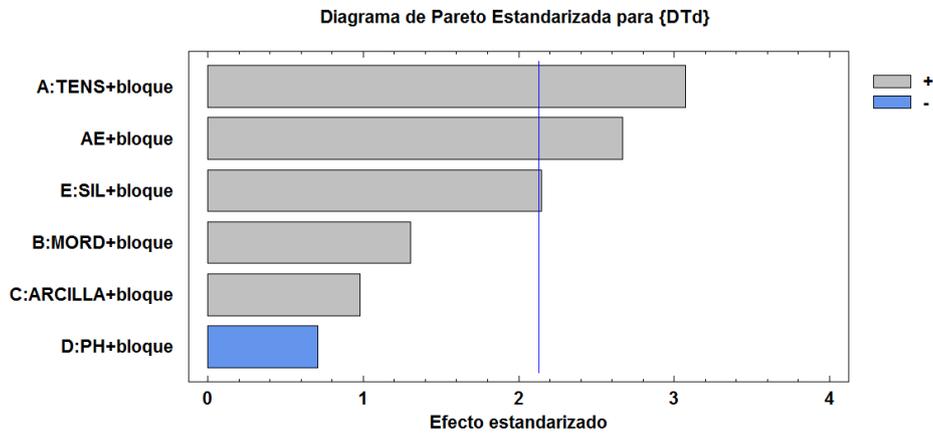


Figura 7.93: Gráfico de Pareto para el DoE del L8 con los tres bloques de colorantes para maximizar el incremento de la temperatura de degradación de los colorantes (ΔT_d).

Tabla 7.17: Incremento de la temperatura de degradación Td, de los tres colorantes naturales NG, NO y NR en las condiciones experimentales del L8 y L9 aplicados.

ΔTd ($^{\circ}C$)					
L8G1	56	L8O1	7	L8R1	3
L8G2	31	L8O2	73	L8R2	7
L8G3	68	L8O3	43	L8R3	18
L8G4	72	L8O4	117	L8R4	5
L8G5	69	L8O5	128	L8R5	6
L8G6	115	L8O6	147	L8R6	0
L8G7	100	L8O7	153	L8R7	55
L8G8	31	L8O8	73	L8R8	7
L9G1	43	L9O1	6	L9R1	27
L9G2	57	L9O2	6	L9R2	32
L9G3	78	L9O3	0	L9R3	57
L9G4	86	L9O4	130	L9R4	5
L9G5	74	L9O5	123	L9R5	73
L9G6	76	L9O6	126	L9R6	3
L9G7	101	L9O7	111	L9R7	62
L9G8	92	L9O8	106	L9R8	59
L9G9	72	L9O9	95	L9R9	57

Según el gráfico de medias de la temperatura de degradación de los colorantes, ésta misma depende en parte del colorante que se emplea. El colorante que menor incremento consigue en general es el naranja NR, y con el que más refuerzo se consigue es con el rojo NR. Por otro lado, los tres modificadores deben estar presentes para maximizar la temperatura de degradación, aunque el mordiente es el menos relevante en este caso (figura 7.94). Aunque no se incluye el gráfico de medias para el pH debido al gran solapamiento de los intervalos, el programa calcula para la optimización un pH ácido, cosa que coincide con los resultados obtenidos especialmente con la montmorillonita.

En el experimental del L9 sólo aparece como significativo el factor de la arcilla, que no era en el L8 mientras que los modificadores no son significativos en este análisis. Según el L9, la arcilla en la que más se consigue aumentar la temperatura de degradación de los colorantes naturales es la hidrotalcita, y parece que se obtienen mejores resultados si además ésta se calcina antes del intercambio, aunque no hay diferencias significativas entre la arcilla sin calcinar y calcinada. Lo que sí queda claro es que en este caso con la motmorillonita no se obtienen resultados tan buenos (figura 7.95).

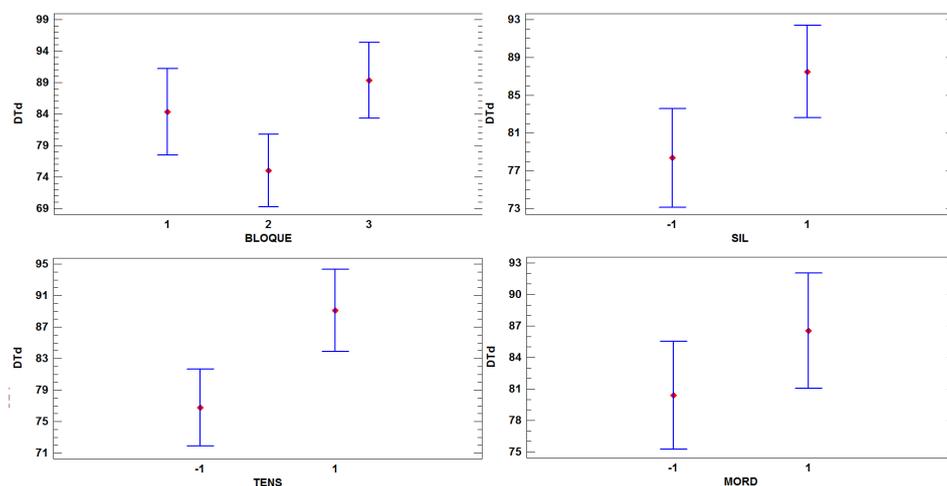


Figura 7.94: Gráfico del incremento medio de la temperatura de degradación de los tres colorantes (ΔT_d) en función del bloque (tipo de colorante natural), y la presencia o ausencia de los tres modificadores.

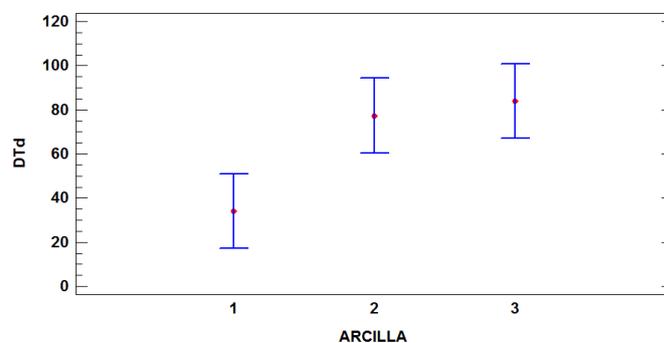


Figura 7.95: Gráfico del incremento medio de la temperatura de degradación de los tres colorantes (ΔT_d), en función de la nanoarcilla según el experimental L9.

7.2.2 TG de las resinas

En esta sección se analizan los efectos de la generación de los materiales compuestos a partir de las nanoarcillas y los nanopigmentos sintetizados. En primer lugar, se analizan las curvas de degradación por la temperatura de la resina epoxy biodegradable (RES), curada con un 5% de carga de montmorillonita (M) e hidrotalcita

(H). Los efectos de ambas clases de nanoarcillas son evidentes en la bioresina, de forma que se retrasan las dos temperaturas principales de degradación de la resina. La primera fase de descomposición de la resina se produce a 305 °C, y con la incorporación de montmorillonita, se retrasa hasta 345 °C, y con la hidrotalcita hasta 354 °C. Finalmente quedan entre un 5-10 % de residuos inorgánicos en los materiales compuestos, mientras que la resina se descompone por completo (figura 7.96).

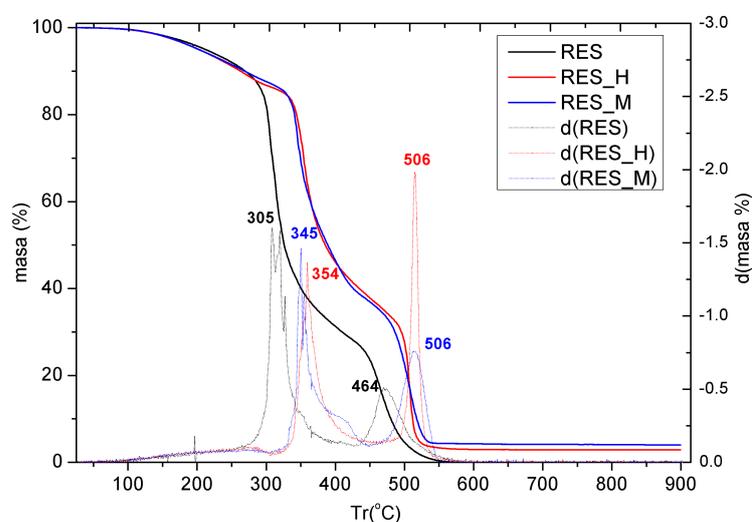


Figura 7.96: Temperatura de degradación de la bio-resina original (RES), y los materiales compuestos por esta resina y un 5% de montmorillonita (RES-M), o hidrotalcita (RES-H).

TG de los materiales compuestos con los nanopigmentos verdes

Siguiendo el orden establecido hasta ahora en el análisis de los resultados, se analizan primero las muestras modificadas con los nanopigmentos sintetizados con el colorante verde y la montmorillonita. Igual que ocurría con la incorporación de la nanoarcilla al incorporar el 5% de estos nanopigmentos, se retrasa alrededor de 40 °C la temperatura de degradación principal de la bio-resina. Entre los materiales compuestos con estos nanopigmentos no se encuentran diferencias superiores a 10°C. La muestra con mayor temperatura de degradación es la que se modifica con el nanopigmento L8G1, preparado en condiciones de pH natural, y modificando la arcilla sólo con el tensoactivo (figura 7.97).

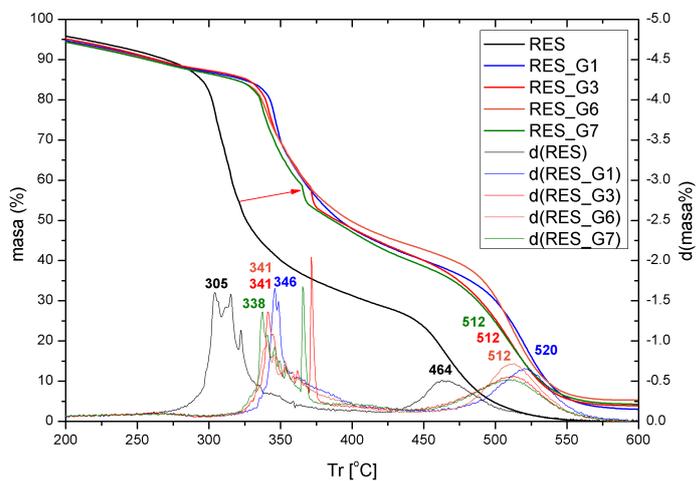


Figura 7.97: Temperatura de degradación de la bio-resina original (RES), y los materiales compuestos por esta resina y un 5% de los nanopigmentos sintetizados con montmorillonita, según las condiciones experimentales L8-G1, G3, G6 y G7.

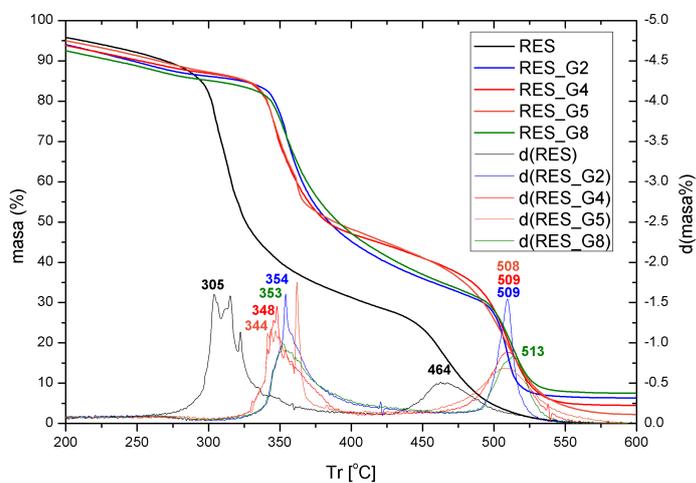


Figura 7.98: Temperatura de degradación de la bio-resina original (RES), y los materiales compuestos por esta resina y un 5% de los nanopigmentos sintetizados con hidrotaicita, según las condiciones experimentales L8-G2, G4, G5 y G8.

Al obtener los nanopigmentos a partir de los nanopigmentos con hidrotalcita y el experimental L8 todavía se aumentan más las temperaturas de degradación (Td) de la bio-resina. Al modificar la hidrotalcita con silano en condiciones de pH natural se llega hasta 354 °C de Td. En la que menos se aumenta la Td es con la muestra G5, donde se emplea pH ácido y se modifica con tensoactivo y silano (figura 7.98).

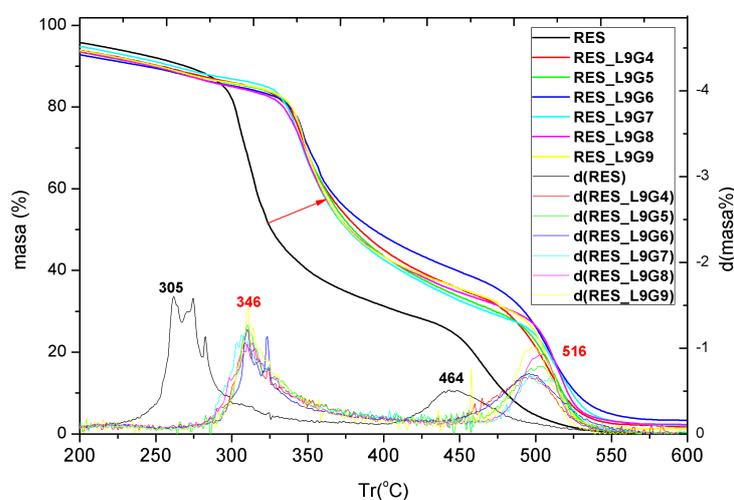


Figura 7.99: Temperatura de degradación de la bio-resina original (RES), y los materiales compuestos por esta resina y un 5% de los nanopigmentos sintetizados con montmorillonita, según las condiciones experimentales L9G1-G3.

Al pasar a las muestras sintetizadas según el experimental L9, con montmorillonita, se obtienen resultados similares, de modo que las temperaturas de degradación se aumentan en todos los casos, pero las diferencias entre aplicar los nanopigmentos sintetizados con distintas condiciones no hay grandes diferencias. Podría decirse que la primera temperatura de degradación es superior cuando se aplican antes los tres modificadores, aunque no se obtienen diferencias significativas con el resto de condiciones de síntesis (figura 7.99).

Ocurre algo muy similar cuando se analizan las curvas DTG de los materiales compuestos con los nanopigmentos a partir de hidrotalcita. Hay refuerzo de la Td de la bioresina en todos los casos, y no se observan diferencias entre los tipos de muestras modificadas, ni siquiera entre las muestras modificadas con los nanopigmentos que tienen de partida la hidrotalcita original y la calcinada. En todos se llega a 346 °C de Td (figura 7.100).

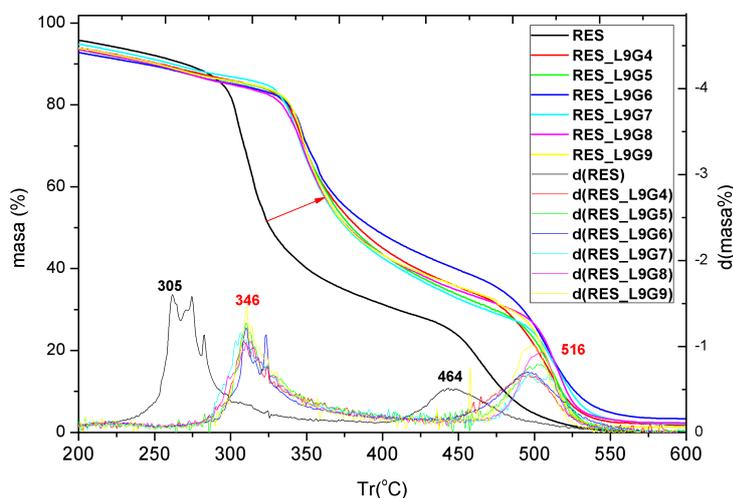


Figura 7.100: Temperatura de degradación de la bio-resina original (RES), y los materiales compuestos por esta resina y un 5% de los nanopigmentos sintetizados con hidrotalcita original o calcinada, según las condiciones experimentales L9G4-G9.

TG de los materiales compuestos con los nanopigmentos naranjas

Los materiales compuestos con el 5% de los nanopigmentos naranjas también muestran un aumento significativo en la temperatura de degradación (Td) de la bio-resina. Las curvas de termogravimetría son similares a las expuestas con el colorante verde, y en este caso se ha considerado oportuno representar únicamente las derivadas de las mismas DTG, para cada uno de los colorantes en un intervalo entre 200-600 °C, de forma que resulte más visual el desplazamiento en cada una de las temperaturas de degradación máxima del material compuesto.

Representando las DTG de las curvas para las muestras generadas con los nanopigmentos de montmorillonita y según el experimental L8, se observa que los incrementos son muy similares en todas las condiciones de síntesis, y que como máximo se obtiene una primera Td a 343 °C (figura 7.101). Sin embargo en los materiales compuestos con los nanopigmentos derivados de la hidrotalcita y el experimental L8, se alcanzan mayores temperaturas, alcanzándose hasta 356 °C. Este máximo se consigue cuando se modifica la nanoarcilla con el silano y en pH natural, mientras que la muestra con el silano y mordiente y a pH ácido se queda en 337 °C (figura 7.102).

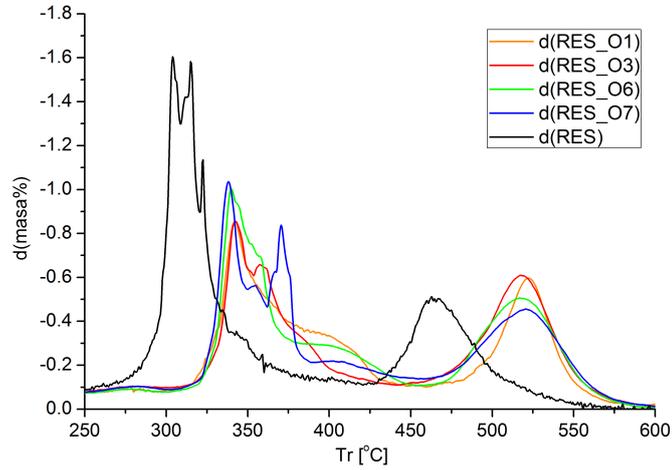


Figura 7.101: Temperatura de degradación de la bio-resina original (RES), y los materiales compuestos por esta resina y un 5 % de los nanopigmentos sintetizados con montmorillonita, según las condiciones experimentales L8-O1, O3, O6 y O7.

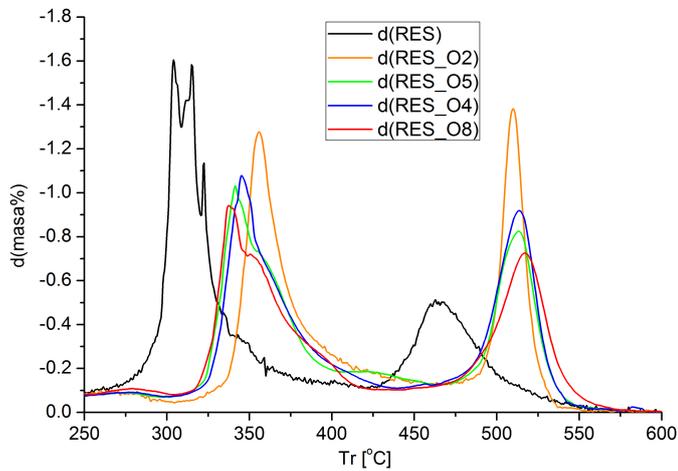


Figura 7.102: Temperatura de degradación de la bio-resina original (RES), y los materiales compuestos por esta resina y un 5 % de los nanopigmentos sintetizados con hidrotalcita, según las condiciones experimentales L8-O2, O4, O5 y O8.

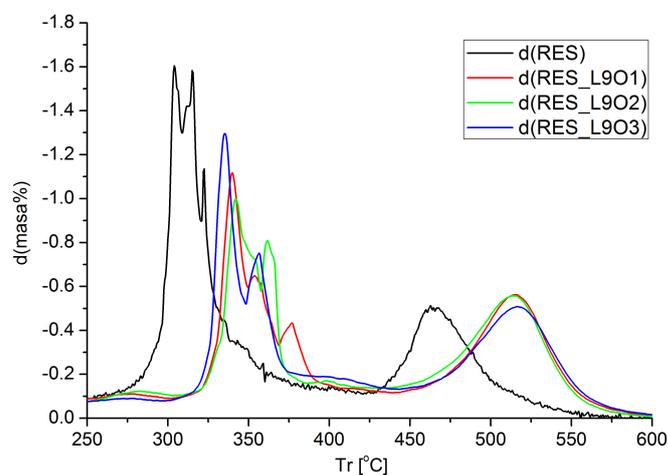


Figura 7.103: Temperatura de degradación de la bio-resina original (RES), y los materiales compuestos por esta resina y un 5% de los nanopigmentos sintetizados con montmorillonita, según las condiciones experimentales L9O1-O3.

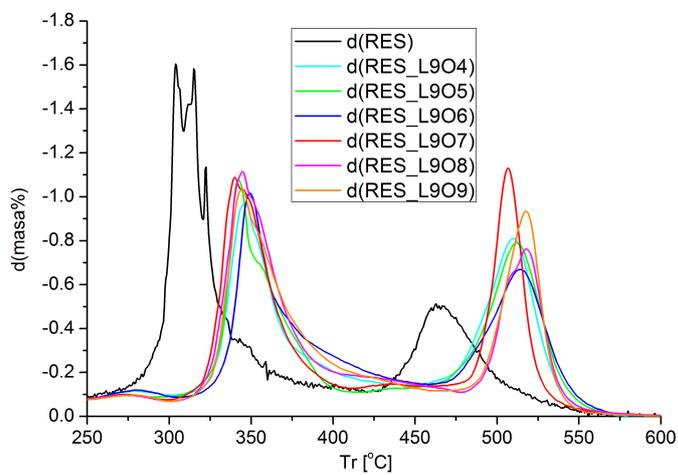


Figura 7.104: Temperatura de degradación de la bio-resina original (RES), y los materiales compuestos por esta resina y un 5% de los nanopigmentos sintetizados con hidrotalcita, según las condiciones experimentales L9RO-RO.

Cuando se analizan los resultados correspondientes al experimental L9 con la montmorillonita se corroboran los efectos de la propia arcilla en la matriz polimérica, y además que los efectos de retraso de la temperatura son más acusados cuando se emplean los tres modificadores después del intercambio, alcanzando 343 °C, mientras que con los modificadores se llega a 335 °C (figura 7.103). Con la hidrotalcita ocurre también el fenómeno del retraso de la Td, y también en estas condiciones es más acusado que con la montmorillonita. No se observan diferencias claras entre realizar la síntesis con la hidrotalcita calcinada o sin calcinar, y la temperatura máxima de degradación del material alcanzada es de 350 °C, cuando se emplea antes el mordiente y después el silano (figura 7.104).

TG de los materiales compuestos con los nanopigmentos rojos

Por último con los materiales compuestos con el 5% de los nanopigmentos sintetizados de color rojo ocurre algo muy similar a lo comentado anteriormente. En las muestras modificadas según el experimental L8 con montmorillonita (figura 7.105) se alcanza una temperatura de degradación máxima en los materiales compuestos de 344 °C, sin que haya diferencias significativas entre las cuatro muestras. Mientras que las muestras con hidrotalcita, consiguen hasta 355 °C, sin que se aprecien grandes diferencias entre las cuatro muestras preparadas (figura 7.106).

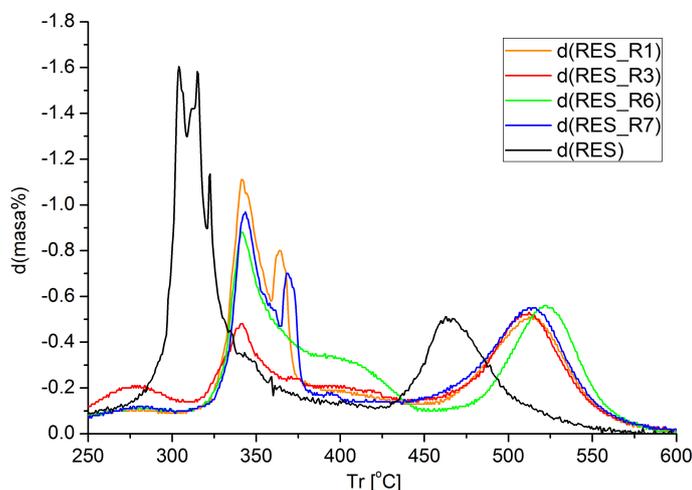


Figura 7.105: Temperatura de degradación de la bio-resina original (RES), y los materiales compuestos por esta resina y un 5% de los nanopigmentos sintetizados con montmorillonita, según las condiciones experimentales L8-R1, R3, R6 y R7.

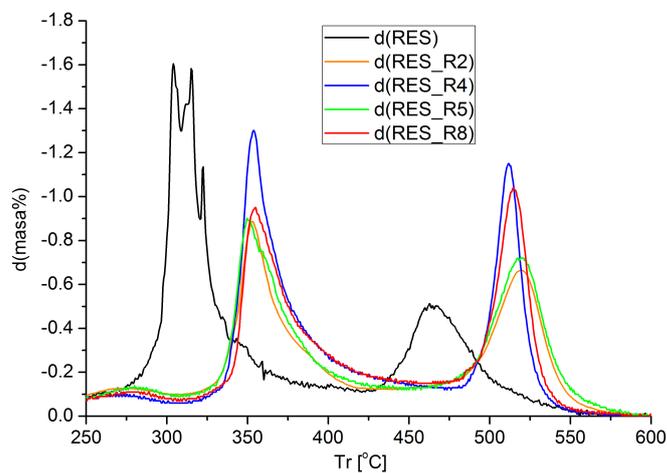


Figura 7.106: Temperatura de degradación de la bio-resina original (RES), y los materiales compuestos por esta resina y un 5% de los nanopigmentos sintetizados con hidrotalcita, según las condiciones experimentales L8-R2, R4, R5 y R8.

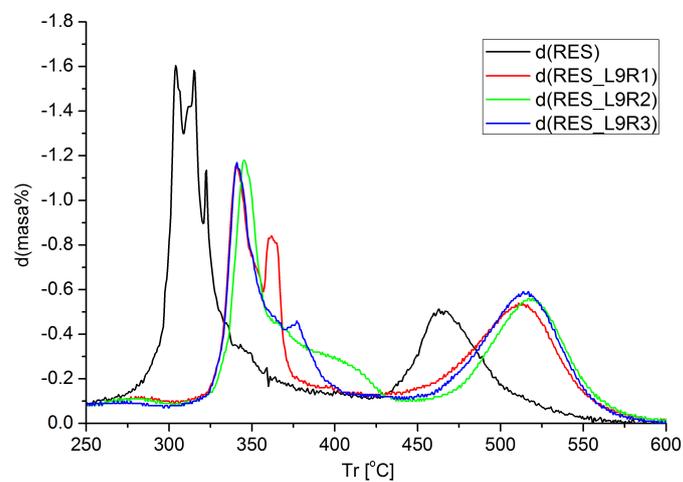


Figura 7.107: Temperatura de degradación de la bio-resina original (RES), y los materiales compuestos por esta resina y un 5% de los nanopigmentos sintetizados con montmorillonita, según las condiciones experimentales L9R1-R3.

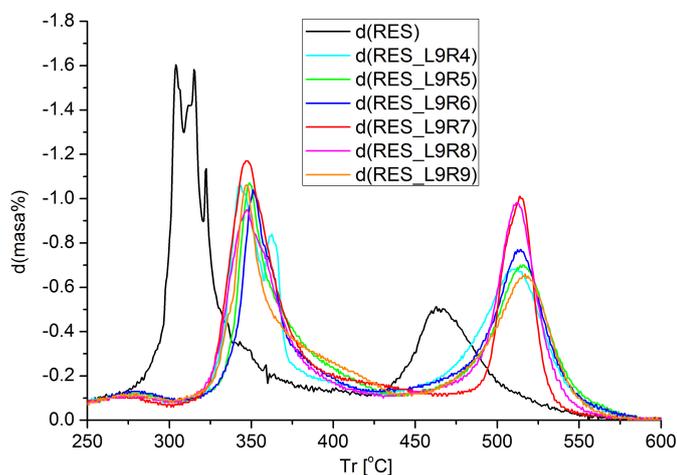


Figura 7.108: Temperatura de degradación de la bio-resina original (RES), y los materiales compuestos por esta resina y un 5% de los nanopigmentos sintetizados con hidrotalcita, según las condiciones experimentales L9R4-R9.

Las muestras generadas con el experimental L9 vuelven a corroborar los efectos de las nanoarcillas, y en la montmorillonita, se corrobora el efecto positivo del empleo de los tres modificadores después del intercambio (figura 7.107), y en la hidrotalcita la independencia del calcinado previo de la nanoarcilla, y que el mejor resultado 349 °C se da con L9R5, es decir, modificando antes con el silano, y después con el mordiente (figura 7.108).

DoE para el incremento de la temperatura de degradación de la bio-resina

En ninguno de los apartados anteriores es posible diferenciar de forma clara los efectos o interacciones entre los factores de síntesis de los nanopigmentos en el refuerzo de la temperatura de degradación de la bioresina (RES-Td). Por ello se realiza el análisis de ambos diseños experimentales, con el fin de determinar si alguno de los factores de síntesis es clave para la mejora de las propiedades térmicas de la resina.

La respuesta a optimizar se ha vuelto a calcular como la diferencia entre la temperatura de degradación principal de la resina, y los valores obtenidos con los materiales compuestos generados. Los gradientes de temperatura para cada experimento

se listan en la [tabla 7.18](#), y se representan según las condiciones experimentales L8 y L9 en [figura 7.109](#) y [figura 7.110](#) respectivamente .

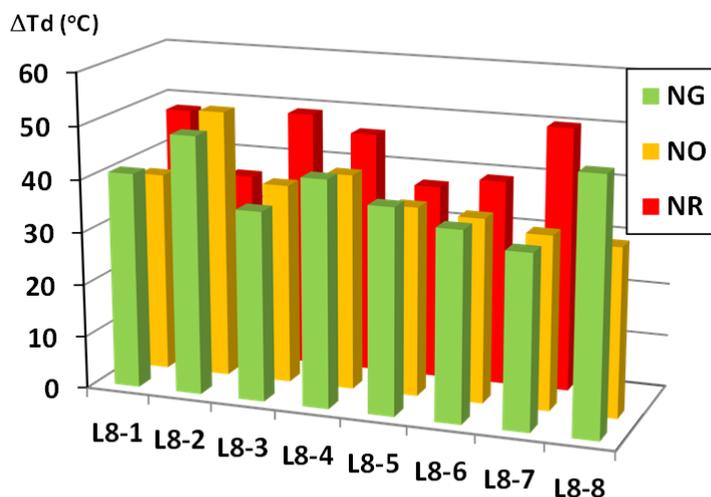


Figura 7.109: Representación del incremento de la temperatura de degradación Td, de la bioresina con los tres colorantes naturales NG, NO y NR, y los nanopigmentos sintetizados con éstos en las condiciones experimentales del L8.

En el ANOVA del L8, incluyendo tres bloques según el colorante, se observa en primer lugar, que no hay diferencias significativas entre los resultados obtenidos con el colorante verde (1), y el naranja (2) o el rojo (3). Por otro lado los intervalos entre los bloques del naranja y rojo están muy cerca de separarse, de forma que parece que con las muestras del colorante rojo se consiguen mayores temperatura de degradación que con el naranja ([figura 7.111](#)).

Del análisis en conjunto de los tres bloques del L8, resulta interesante observar que hay efecto en las interacciones AB (tensoactivo y mordiente) y AE (tensoactivo y silano). Ya sean o no significativas, se debe tener en cuenta que el efecto del tensoactivo es negativo cuando interacciona con los otros dos modificadores, sobretodo con el silano ([figura 7.112](#)).

El gráfico de Pareto del experimento L8 muestra como el factor principal en el efecto de la temperatura de degradación de la resina es la arcilla empleada, seguido del efecto negativo de la interacción entre el silano y el tensoactivo. El pH y el tensoactivo sólo quedan al borde de la significatividad, y ya queda como factor menos relevante el mordiente, que incluso se eliminó del análisis para verificar si se acercaban más el resto de factores e interacciones a la significatividad.

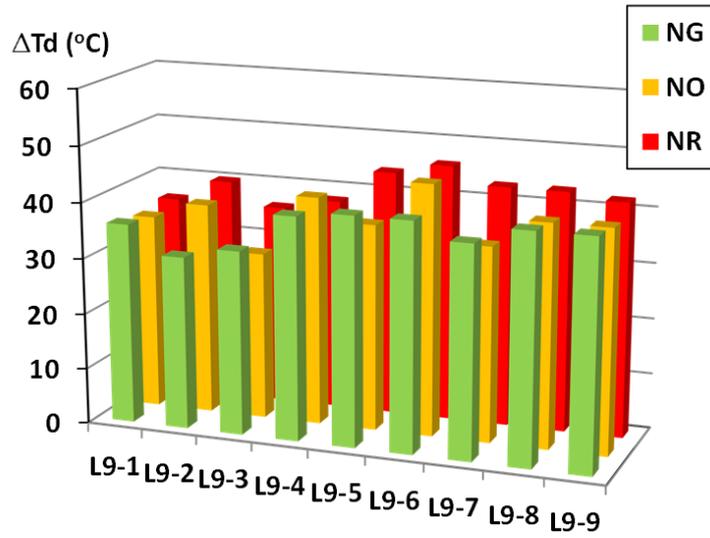


Figura 7.110: Representación del incremento de la temperatura de degradación Td, de la bioresina con los tres colorantes naturales NG, NO y NR, y los nanopigmentos sintetizados con éstos en las condiciones experimentales del L9.

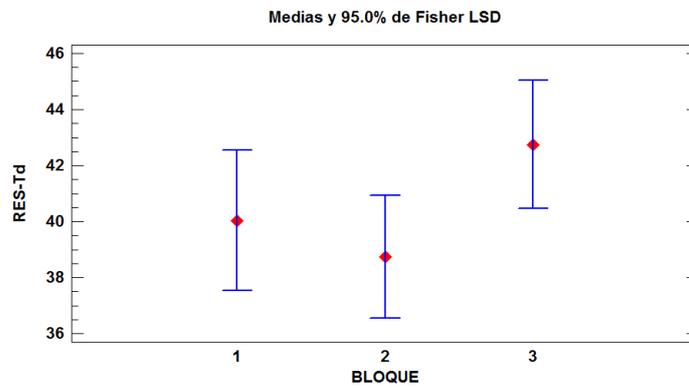


Figura 7.111: Gráfico de medias para determinar el efecto del colorante natural, en la temperatura de degradación de la bioresina, al ser modificada con los nanopigmentos del experimental L8. Los bloques 1, 2 y 3 corresponden a los colorantes naturales verde, naranja y rojo, respectivamente.

Tabla 7.18: Incremento de la primera temperatura de degradación de la resina epoxy biodegradable (305 °C), con la incorporación del 5% de los nanopigmentos según las diferentes condiciones de síntesis establecidas.

ΔT_d (°C), RES-					
L8G1	41	L8O1	38	L8R1	37
L8G2	49	L8O2	51	L8R2	48
L8G3	36	L8O3	38	L8R3	36
L8G4	43	L8O4	41	L8R4	49
L8G5	39	L8O5	36	L8R5	46
L8G6	36	L8O6	35	L8R6	37
L8G7	33	L8O7	33	L8R7	39
L8G8	48	L8O8	32	L8R8	50
L9G1	36	L9O1	35	L9R1	36
L9G2	31	L9O2	38	L9R2	40
L9G3	33	L9O3	30	L9R3	36
L9G4	40	L9O4	41	L9R4	38
L9G5	41	L9O5	37	L9R5	44
L9G6	41	L9O6	45	L9R6	46
L9G7	38	L9O7	35	L9R7	43
L9G8	41	L9O8	40	L9R8	43
L9G9	41	L9O9	40	L9R9	42

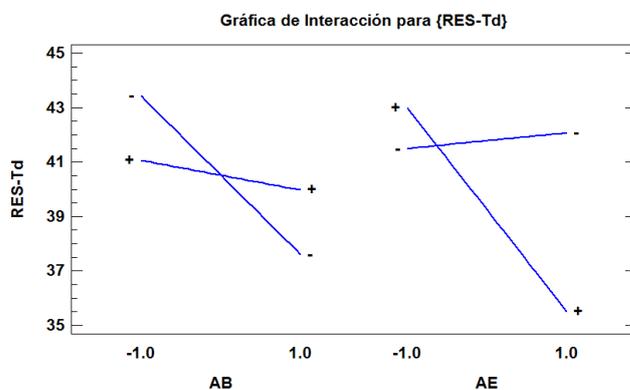


Figura 7.112: Gráfico para ver el efecto de las interacciones entre el tensioactivo y el mordiente (AB) o el signo (AE), independientemente del colorante empleado, para la temperatura de degradación de la resina modificada.

En el gráfico de Pareto se añade además la tabla resumen de optimización de la respuesta ΔT_d de la resina. Los valores óptimos para este experimental son el empleo de la hidrotalcita frente a la montmorillonita, en pH natural, y con el silano, sin emplear tensoactivo ni mordiente (figura 7.113).

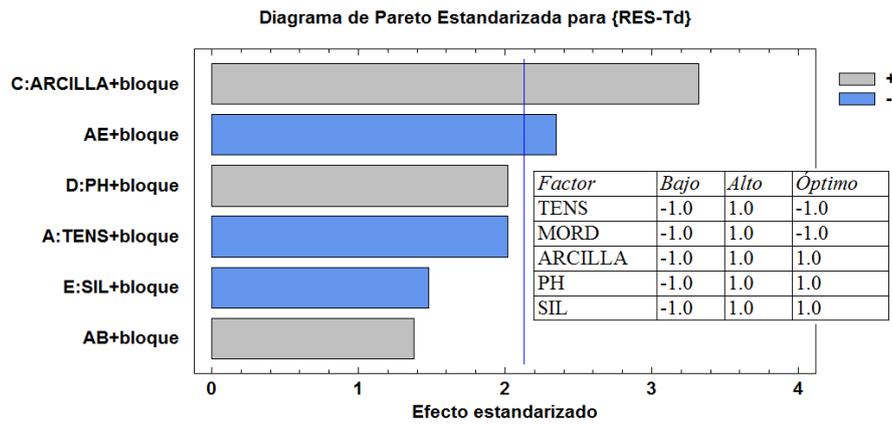


Figura 7.113: Gráfico de Pareto para maximizar la temperatura de degradación de la resina en función de los factores experimentales del L8, con los tres bloques de los colorantes naturales.

Al realizar el ANOVA con los resultados del experimental del L9, aparecen como significativos los factores del bloque de colorante, y la arcilla empleada. Además también aparece como significativo el empleo del mordiente, cosa que no ocurría en las condiciones experimentales del L8.

El efecto del tensoactivo y el silano no llegan a ser significativos, aunque se puede ver que la tendencia es que mejora el efecto sobre la respuesta al modificar después con el tensoactivo o silano, mientras que el efecto del mordiente es máximo cuando se modifica previamente la arcilla con éste. De nuevo aparece la hidrotalcita, calcinada previamente o no, como preferible para el aumento de la T_d , y en este caso sí que es evidente que las mejoras de las propiedades térmicas de la bio-resina dependen del colorante con el que se realice el nanopigmento, y que con el colorante rojo se alcanzan los mejores resultados, mientras que es independiente el efecto de si se emplea el naranja o el verde.

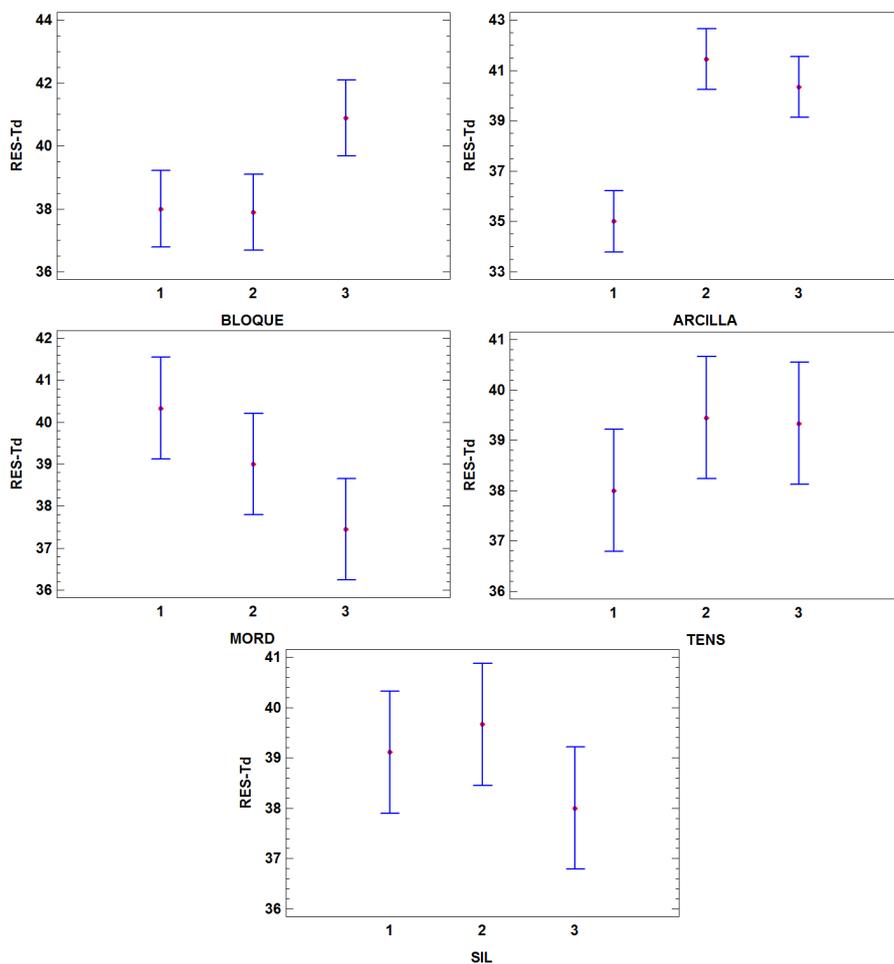


Figura 7.114: Gráfico de medias para determinar el efecto del colorante natural, en la temperatura de degradación de la bio-resina, al modificarla con los nanopigmentos del experimental L9. Los bloques 1, 2 y 3 corresponden a los colorantes naturales verde, naranja y rojo, respectivamente.

Conclusiones parciales del análisis térmico

Del análisis térmico de las muestras se ha extraído en primer lugar la conclusión de que se consiguen reforzar térmicamente los tres colorantes naturales empleados en todas las condiciones de síntesis establecidas. El colorante que más refuerzo presenta es el el naranja (NO), seguido del verde (NG) y finalmente el rojo (NR).

Independientemente del colorante empleado en la síntesis de los nanopigmentos, se aconsejaría el empleo de tensoactivo y silano, ya que tanto el efecto simple, como su interacción mejoran las propiedades térmicas del colorante natural intercalado. Además para garantizar el máximo retardo en la degradación del colorante, se debe realizar la síntesis en medio ácido. Por último el material de refuerzo de mayor rendimiento resulta ser la hidrotalcita, independientemente de si se calcina o no previamente a la síntesis.

En la bibliografía consultada, la mejora de las propiedades térmicas de resinas tipo epoxy depende del grado de exfoliación de las láminas de las nanoarcillas incorporadas, llegándose a superar sobre 10°C la temperatura de transición vítrea (Tg), y hasta 20°C la de degradación de la resina epoxy [165]. No se observan diferencias significativas con la incorporación de tensoactivos en la nanoarcilla [166]. Cuando los efectos de la mejora de las propiedades térmicas y mecánicas no son considerables, se debe a la falta de exfoliación del material inorgánico incorporado que actúa como endurecedor del sistema [167]. En este caso en la bioresina también se mejoran las propiedades térmicas con la incorporación de los nanopigmentos, independientemente del colorante natural empleado, aunque se refuerzan más las propiedades térmicas cuando se generan los materiales compuestos con la betanina (NR). En este caso el efecto de la interacción entre el tensoactivo y el silano es negativo, recomendándose el empleo del silano, en lugar del tensoactivo, después del intercambio con el colorante. El empleo del mordiente también resulta relevante, pero se obtienen mejores resultados cuando éste se emplea antes del intercambio de los colorantes.

Por último, los resultados con la hidrotalcita son también mejores para garantizar el retraso máximo de las temperaturas de degradación de la bioresina empleada, ya se parta de la hidrotalcita original, o de la calcinada.

7.3 Ensayos mecánicos

En esta sección se van a representar y comentar los resultados de los ensayos mecánicos que se han realizado a las probetas con los materiales compuestos obtenidos. En cada uno de ellos se establecerán las condiciones óptimas de síntesis para obtener las mejores propiedades mecánicas en cada caso.

7.3.1 Dureza

En primer lugar se analiza la dureza *Shore-d* de los bionanocompuestos. En todos los casos se realizaron doce mediciones por probeta, con el fin de promediar los resultados obtenidos, y compensar los efectos de las medidas en el centro y el borde de las probetas de ensayo. Los valores medios obtenidos y el error calculado en cada caso se ordenan en la [tabla 7.19](#).

Tabla 7.19: Promedio de la dureza Shore-d (X), y el error (e), para los materiales compuestos por la bioresina (RES), modificada con el 5% de montmorillonita (M), hidrotalcita (H), Colorante, o los nanopigmentos de los experimentales L8 y L9.

Experimental	NG		NO		NR	
	X	e	X	e	X	e
L8_1	63.75	8.60	71.83	7.12	76.33	11.42
L8_3	49.20	9.20	51.83	11.19	54.00	11.16
L8_6	65.20	11.60	66.08	10.78	81.83	9.30
L8_7	52.17	12.41	72.67	9.49	85.33	14.26
L8_2	54.08	12.16	65.17	9.44	66.08	16.43
L8_4	53.00	9.75	65.58	6.58	52.42	7.38
L8_5	56.33	16.30	58.58	10.42	50.92	7.88
L8_8	53.75	14.12	73.25	4.34	84.08	8.88
L9_1	72.58	3.13	70.08	5.10	74.92	1.75
L9_2	69.17	7.83	71.00	5.31	74.08	3.36
L9_3	62.33	12.05	72.58	2.45	75.50	1.84
L9_4	70.83	5.70	75.08	3.45	75.75	2.87
L9_5	72.25	6.39	65.83	8.77	73.17	4.40
L9_6	74.17	3.67	71.83	3.55	75.42	2.45
L9_7	72.33	4.64	72.08	5.15	74.42	2.62
L9_8	71.75	6.11	72.50	2.20	74.08	5.01
L9_9	74.58	3.18	75.17	1.78	67.58	7.61
Colorante	50.33	12.24	61.80	10.59	73.75	6.77
RES	57.00	8.41	57.00	8.41	57.00	8.41
RES_M	55.08	9.64	55.08	9.64	55.08	9.64
RES_H	55.42	7.22	55.42	7.22	55.42	7.22

Por otro lado se representan los valores promedio junto con el error calculado, para que resulten más sencillas las comparaciones. Empezando por los resultados con el colorante verde NG, y las probetas preparadas con montmorillonita, en los dos diseños experimentales L8 y L9, se observa que las muestras preparadas con los nanopigmentos del experimental L9, son algo más duras, que las preparadas con los del experimental L8. Aunque según el experimental L8, las muestras con los nanopigmentos preparados en pH natural son más duras que las preparadas en pH ácido, los valores más elevados de dureza se dan al realizar la preparación con las muestras sintetizadas en pH ácido, y empleando los tres modificadores antes o después del intercambio con el colorante. La muestra más blanda resulta ser la preparada con el 5% de colorante natural sin modificar (NG) (figura 7.115).

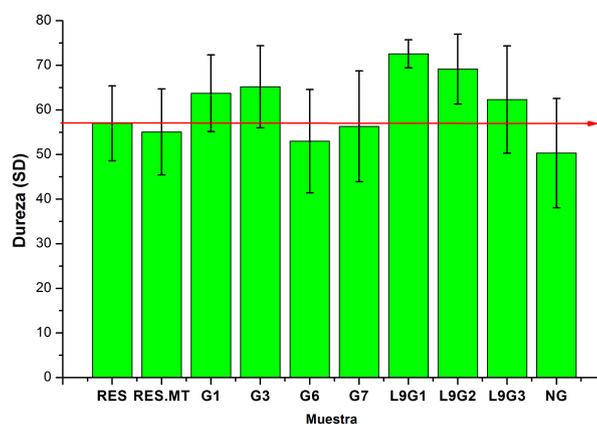


Figura 7.115: Representación de los valores promedio de la dureza *Shore-d* de la bioresina (RES), y los materiales generados con el 5% de montmorillonita (RES-M), los nanopigmentos del experimental L8[G1,G3,G6 y G7], los del experimental L9[G1-G3], y el colorante original verde (NG).

Algo similar ocurre cuando se observan los valores obtenidos con los materiales compuestos con el NG y la hidrotalcita. Con la arcilla sola, el colorante, y los nanopigmentos sintetizados en según el L8, no se aumenta la dureza de la resina, mientras que en todas las muestras modificadas con los nanopigmentos del L9 se obtienen valores de dureza superiores a los de la resina original (figura 7.115).

Con los nanopigmentos del naranja (NO) con montmorillonita los efectos son menos pronunciados y no se diferencian los resultados entre los experimentales L8 y L9. En todos los casos se dan valores de dureza promediada mayores que los de la resina, o la resina modificada con la montmorillonita. La muestra en la que menor es el efecto de la incorporación del nanopigmento, es la sintetizada en pH ácido combinando mordiente y silano (figura 7.117).

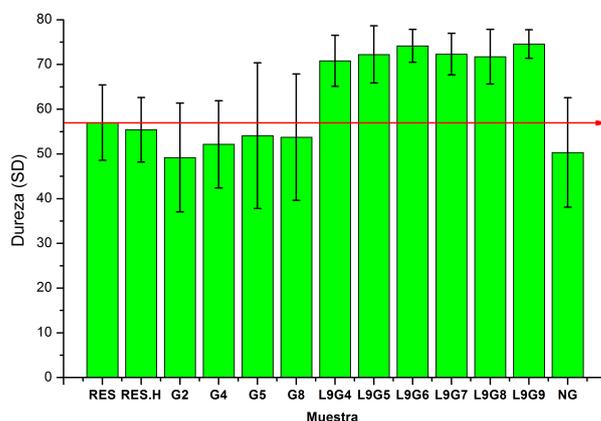


Figura 7.116: Representación de los valores promedio de la dureza *Shore-d* de la bioresina (RES), y los materiales generados con el 5% de hidrotalcita (RES-H), los nanopigmentos del experimental L8[G2,G4,G5 y G8], los del experimental L9[G4-G9], y el colorante original verde (NG).

Para los nanopigmentos procedentes de la hidrotalcita, los resultados son mejores que con la montmorillonita, y en la mayoría de los casos aumenta la dureza en los materiales compuestos. De nuevo se observa que no resulta fácil diferenciar los efectos entre los experimentales L8 y L9, ni entre las condiciones experimentales en cada uno de ellos (figura 7.118).

El análisis de los resultados con los bionanocompuestos generados a partir de los nanopigmentos con montmorillonita rojos revela que parece ser más regulars los resultados obtenidos con los nanopigmentos generados según el experimental L9 (figura 7.119). En estos se aumenta la dureza en todas las condiciones de síntesis establecidas, mientras que con los experimentales del L8, en condiciones de pH ácidas, el promedio de los resultados queda por debajo del de la bioresina sin modificar.

Queda el análisis de los materiales compuestos por los nanopigmentos con hidrotalcita, según los experimentales L8 y L9. En ambos casos se aumentan de forma significativa los valores de la dureza y continúan siendo más estables los resultados del experimental L9, que con el L8 (figura 7.120). Para poder determinar las condiciones experimentales óptimas será necesario recurrir al diseño de experimentos en ambos casos.

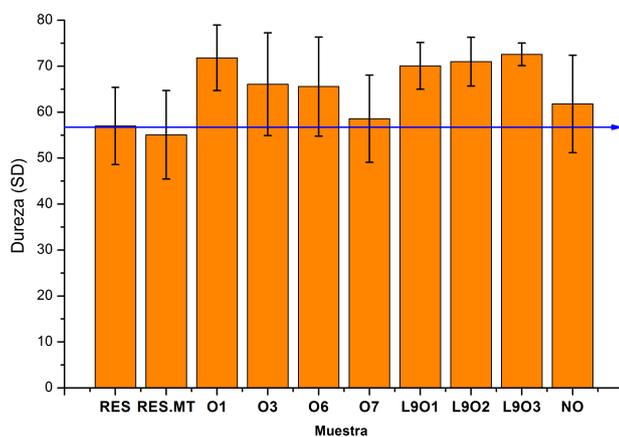


Figura 7.117: Representación de los valores promedio de la dureza *Shore-d* de la bioresina (RES), y los materiales generados con el 5% de montmorillonita (RES-M), los nanopigmentos del experimental L8[O1,O3,O6 y O7], los del experimental L9[O1-O3], y el colorante original naranja (NO).

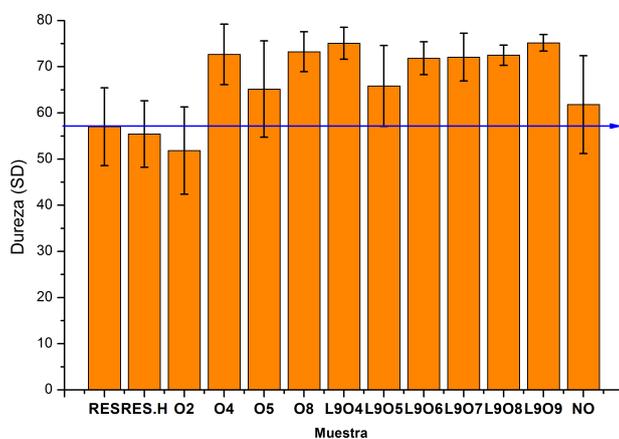


Figura 7.118: Representación de los valores promedio de la dureza *Shore-d* de la bioresina (RES), y los materiales generados con el 5% de hidrotalcita (RES-H), los nanopigmentos del experimental L8[O2,O4,O5 y O8], los del experimental L9[O4-O9], y el colorante original naranja (NO).

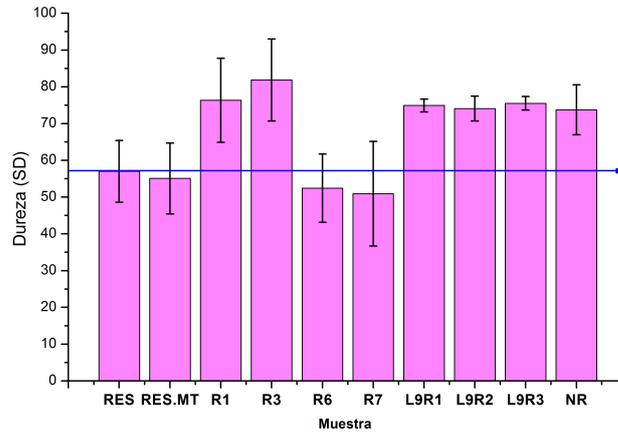


Figura 7.119: Representación de los valores promedio de la dureza *Shore-d* de la bioresina (RES), y los materiales generados con el 5% de montmorillonita (RES-M), los nanopigmentos del experimental L8[R1,R3,R6 y R7], los del experimental L9[R1-R3], y el colorante original naranja (NO).

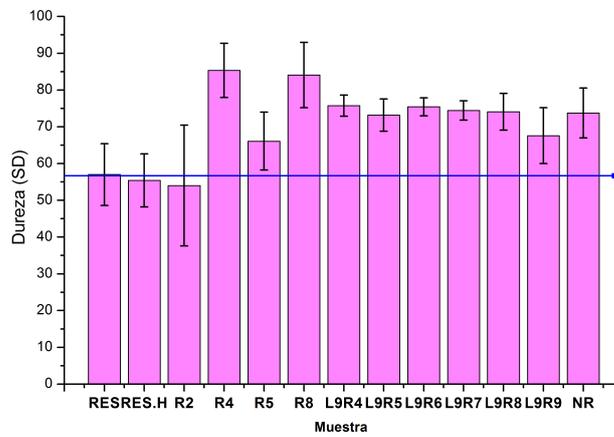


Figura 7.120: Representación de los valores promedio de la dureza *Shore-d* de la bioresina (RES), y los materiales generados con el 5% de hidrotalcita (RES-H), los nanopigmentos del experimental L8[R2,R4,R5 y R8], los del experimental L9[R4-R9], y el colorante original naranja (NO).

DoE para el análisis de los resultados de dureza

Se recurre al análisis de los diseños de experimentos, aplicando la respuesta de la dureza de las resinas. Se propone el ejemplo de maximizar la dureza, en ambos diseños experimentales. Se realizaron las pruebas de analizar los resultados por separado para las muestras de cada colorante, pero no se obtuvieron resultados significativos, por lo que se analizan los resultados en conjunto con los tres bloques, asignando al primero los datos de los nanopigmentos del NG, al segundo los del NO y al tercero los del NR.

El primer resultado interesante que deriva del análisis conjunto de los bloques en el L8 es que sí que hay diferencias entre las muestras preparadas con los nanopigmentos con diferentes colorantes naturales. Los resultados de dureza de las muestras rojas son superiores a los de las verdes, mientras que no se pueden establecer diferencias significativas entre las muestras naranjas con las verdes o rojas (figura 7.121).

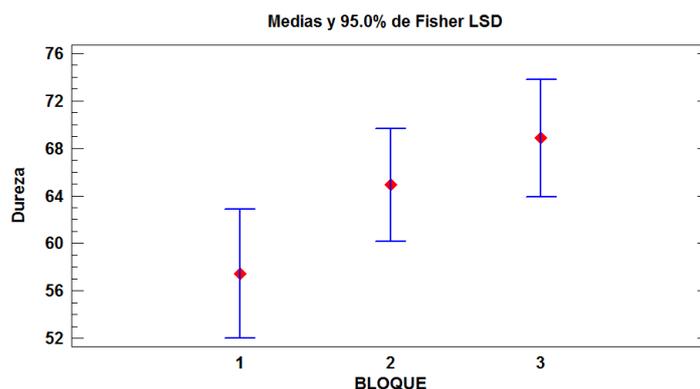


Figura 7.121: Gráfico de medias LSD para la respuesta de la dureza de los materiales compuestos, en tres bloques según el colorante empleado en la síntesis de los nanopigmentos; 1-NG, 2-NO y 3-NR.

Seguidamente se analizan los efectos de las interacciones entre el tensoactivo y el mordiente AB o el silano AE, y se observa que no hay efecto en la interacción entre el tensoactivo y el mordiente, mientras que sí que hay una ligera interacción entre el tensoactivo y el silano. Sin embargo como se observa en el gráfico de Pareto (figura 7.122), la interacción AE no sólo no es significativa, sino que si lo fuese sería negativa. El único factor que es claramente significativo en el efecto de la dureza resulta ser el mordiente. Por tanto la conclusión que se extrae del análisis del L8 es que para obtener materiales compuestos con la bioresina lo más duros posibles, con el 5% de nanopigmento, se debe emplear mordiente durante la síntesis.

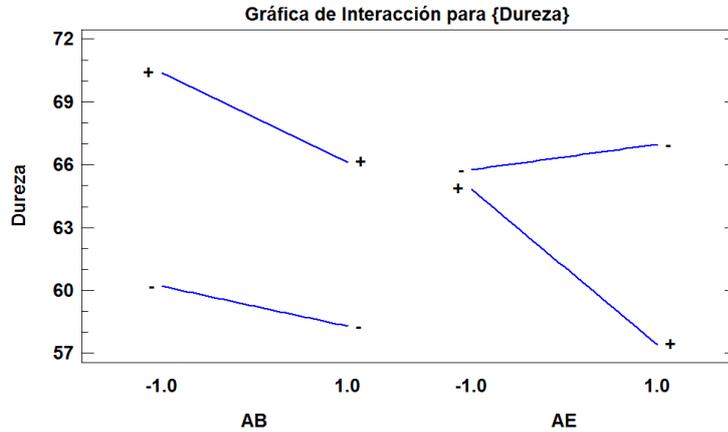


Figura 7.122: Gráfico de interacciones entre el tensoactivo y el mordiente (AB) o el silano (AE), para la respuesta de la dureza de los materiales compuestos, incluyendo los resultados con los tres colorantes naturales.

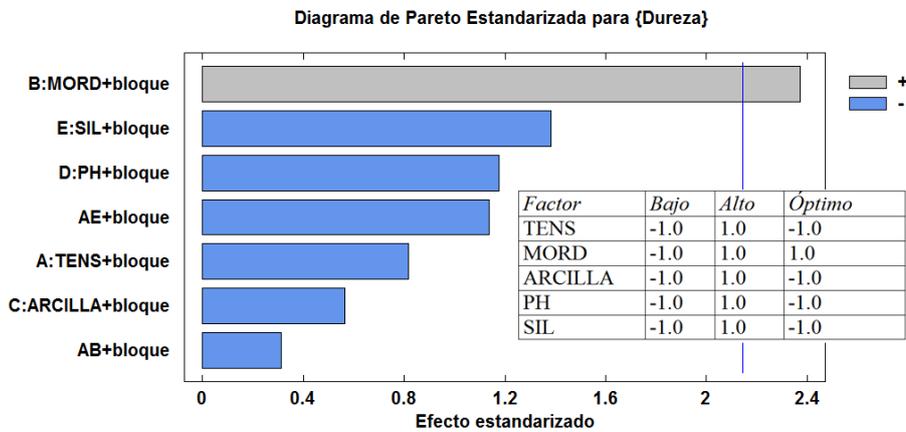


Figura 7.123: Gráfico de Pareto para la respuesta de la dureza de los materiales compuestos, incluyendo los resultados con los tres colorantes naturales.

Para finalizar el análisis se repite el proceso del análisis experimental con el L9. En este caso ni siquiera incluyendo los tres bloques en el análisis aparecen factores significativos, lo cual era de esperar al ver la similitud de los resultados obtenidos entre las muestras preparadas con estos nanopigmentos. Como se observa en la

tabla resumen ANOVA del L9 (figura 7.124), que incluye los tres bloques, todos los p-valores superan alpha, por lo que se acepta la hipótesis de que ningún factor es significativo en el efecto de la dureza de los materiales compuestos.

Análisis de Varianza para Dureza - Suma de Cuadrados Tipo III

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:BLOQUE	37.4727	2	18.7364	1.69	0.2150
B:ARCILLA	10.9725	2	5.48623	0.50	0.6179
C:TENS	11.5028	2	5.75138	0.52	0.6041
D:MORD	17.1436	2	8.57178	0.78	0.4771
E:SIL	3.86456	2	1.93228	0.17	0.8412
RESIDUOS	176.882	16	11.0551		
TOTAL (CORREGIDO)	257.838	26			

Figura 7.124: Gráfico de interacciones entre el tensoactivo y el mordiente (AB) o el silano (AE), para la respuesta de la dureza de los materiales compuestos, incluyendo los resultados con los tres colorantes naturales.

Conclusiones parciales para la dureza de los materiales compuestos

Por lo general se espera que con la incorporación de las cargas nanométricas, mejoren las propiedades mecánicas de la bioresina, Sin embargo otros trabajos han observado que con la incorporación de estos elementos rígidos se puede reducir la ductilidad de los polímeros, aumentando además la fragilidad del material cuanto peor sea la exfoliación de las láminas de la arcilla [168]. Esto explicaría que la dureza de los materiales compuestos por la bioresina y una carga del 5% de los nanopigmentos sintetizados es, en general, superior a la de la bioresina. Los resultados de las muestras preparadas, según las condiciones experimentales del L9 son mejores y más uniformes que los obtenidos con las muestras derivadas del experimental L8.

Tras realizar el análisis del DoE en ambos diseños, sólo se extraen diferencias significativas entre los factores experimentales del L8. Independientemente del colorante natural empleado en la síntesis, la dureza *Shore-d* de los materiales preparados con los nanopigmentos que incorporan mordiente es superior.

7.3.2 Charpy

Con los resultados de los ensayos del péndulo de Charpy se determina la resiliencia o la capacidad de absorción de energía en el impacto antes de la fractura de los materiales compuestos, y se compararán los resultados obtenidos con la resina curada en las mismas condiciones sin modificar.

Igual que en la dureza se realizan varios ensayos, en este caso cinco, con las probetas generadas en las mismas condiciones, y se calculan la media y el error cometido en cada uno de ellos. La [tabla 7.20](#) representa los resultados de tenacidad para cada uno de los ensayos realizados, y con estos resultados se realizarán los gráficos correspondientes, que faciliten la extracción de las conclusiones.

Tabla 7.20: Promedio de la tenacidad en $\text{Jcm}^{-2}(\bar{X})$, y el error (e), para los materiales compuestos por la bioresina (RES), modificada con el 5% de montmorillonita (M), hidrotalcita (H), Colorante, o los nanopigmentos de los experimentales L8 y L9.

Experimental	NG		NO		NR	
	\bar{X}	e	\bar{X}	e	\bar{X}	e
L8_1	0.14	0.07	0.13	0.05	0.09	0.03
L8_3	0.14	0.04	0.17	0.08	0.09	0.01
L8_6	0.18	0.06	0.13	0.07	0.10	0.05
L8_7	0.15	0.03	0.11	0.03	0.12	0.06
L8_2	0.13	0.04	0.10	0.09	0.07	0.06
L8_4	0.09	0.01	0.11	0.02	0.10	0.03
L8_5	0.10	0.07	0.12	0.08	0.10	0.04
L8_8	0.11	0.04	0.12	0.06	0.14	0.04
L9_1	0.37	0.05	0.53	0.05	1.34	0.01
L9_2	0.62	0.06	0.61	0.04	0.86	0.06
L9_3	0.49	0.07	0.80	0.08	1.47	0.08
L9_4	0.42	0.06	0.62	0.05	0.78	0.04
L9_5	0.46	0.06	0.37	0.04	0.68	0.02
L9_6	0.39	0.03	0.69	0.03	1.57	0.07
L9_7	0.23	0.02	0.24	0.01	0.19	0.03
L9_8	0.27	0.01	0.14	0.09	0.22	0.01
L9_9	0.25	0.03	0.28	0.01	0.19	0.07
Colorante	0.44	0.03	0.17	0.05	0.07	0.03
RES	0.70	0.07	0.70	0.07	0.70	0.07
RES_M	0.41	0.02	0.41	0.02	0.41	0.02
RES_H	0.27	0.03	0.27	0.03	0.27	0.03

Empezando como se acostumbra con el colorante verde, y el efecto de los nanopigmentos con montmorillonita, se puede verse como ha disminuido la tenacidad de la resina en todos los materiales compuestos generados, incluso con la incorporación

del colorante sin modificar. Los efectos son peores en las muestras preparadas con los nanopigmentos del experimental L8, y sólo cuando se incorpora el nanopigmento L9G2, en el que se incorporan los tres modificadores después del intercambio con el colorante, se alcanzan valores de resiliencia similares a los de la resina original. Esto implica que la dispersión y exfoliación de las láminas de la arcilla, así como el contacto entre las mismas y la matriz polimérica, se ven favorecidos, cuando el tensoactivo, mordiente y silano se incorporan tras el intercambio con la clorofila (figura 7.125).

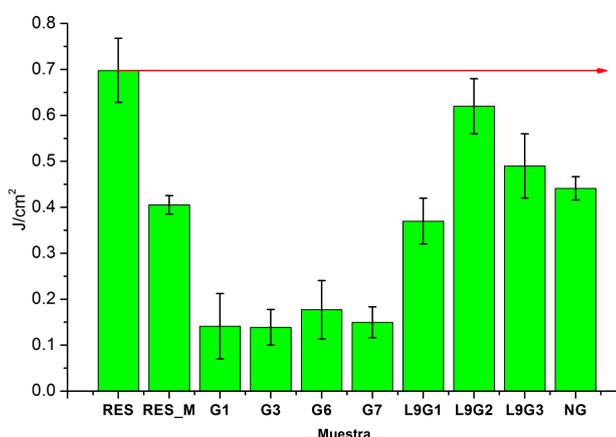


Figura 7.125: Representación de los valores promedio de la tenacidad (Jcm^{-2}) de la bioresina (RES), y los materiales generados con el 5% de montmorillonita (RES-M), los nanopigmentos del experimental L8[G1,G3,G6 y G7], los del experimental L9[G1-G3], y el colorante (NG).

Los resultados con las muestras verdes y los nanopigmentos de hidrotalcita son peores que con la montmorillonita, de forma que ninguno de los materiales compuestos generados a partir de estos nanopigmentos, alcanza los valores de tenacidad de la resina original, por lo que, como cabía esperar, el aumento de la dureza ha forzado un aumento consecuente de la fragilidad del material, perdiendo capacidad de absorción de energía con el impacto (figura 7.126).

Los materiales compuestos por los nanopigmentos con el β -caroteno y la montmorillonita tienen menor capacidad de absorción de la energía de impacto, excepto en las condiciones del experimental del L9 cuando no se emplea ningún modificador. Por tanto, tan sólo la modificación de la montmorillonita con el colorante NO es suficiente para mejorar la tenacidad del material resultante, cosa que no ocurre si se modifica la resina sólo con el propio β -caroteno (figura 7.127).

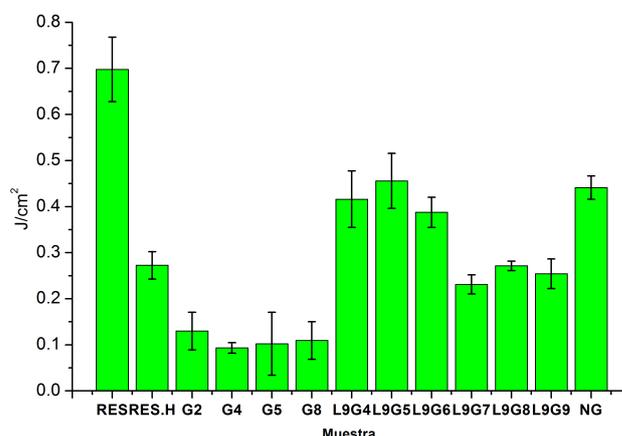


Figura 7.126: Representación de los valores promedio de la tenacidad (Jcm^{-2}) de la bioresina (RES), y los materiales generados con el 5% de hidrotalcita (RES-H), los nanopigmentos del experimental L8[G2,G4,G5 y G8], los del experimental L9[G4-G9], y el colorante (NG).

Al analizar los resultados de las muestras con el colorante NO, intercalado en hidrotalcita, en ningún caso se llega a obtener una tenacidad mayor que la de la resina de partida, pero en el caso L9O6, se alcanzan los valores prácticamente idénticos a los de la bioresina original. En estas condiciones no se emplea tensoactivo, pero sí que se emplean el mordiente antes, y el silano después del intercambio (figura 7.128). Destacar que en este caso con la incorporación del colorante natural sin intercalar en la resina, se evidencia la total incompatibilidad entre los materiales, y la concentración de las tensiones en el material al precipitar todo el colorante en el fondo de la probeta.

Con las muestras preparadas a partir de la betanina (NR), ocurre, como viene sucediendo, que las propiedades mecánicas son mejores que las de los materiales compuestos con los nanopigmentos derivados de los otros dos colorantes. Los materiales preparados con montmorillonita y los nanopigmentos del NR, preparados en las condiciones experimentales del L8 obtienen mucha menor tenacidad que en la bioresina original, pero en las condiciones experimentales del L9, casi se llega a doblar la capacidad de absorción del impacto cuando se emplean todos los modificadores antes, del intercambio, o cuando no se emplea ninguno. En este caso también destaca la incompatibilidad inicial del colorante rojo con la resina, que precipita en el fondo, provocando la caída en picado de la tenacidad del material (figura 7.129).

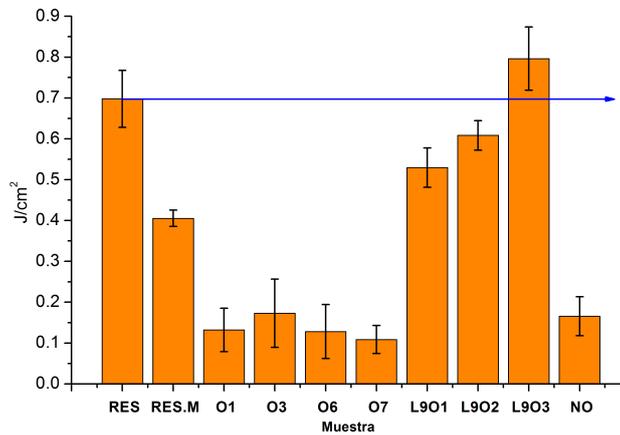


Figura 7.127: Representación de los valores promedio de la tenacidad (Jcm^{-2}) de la bioresina (RES), y los materiales generados con el 5% de montmorillonita (RES-M), los nanopigmentos del experimental L8[O1,O3,O6 y O7], los del experimental L9[O1-O3], y el colorante (NO).

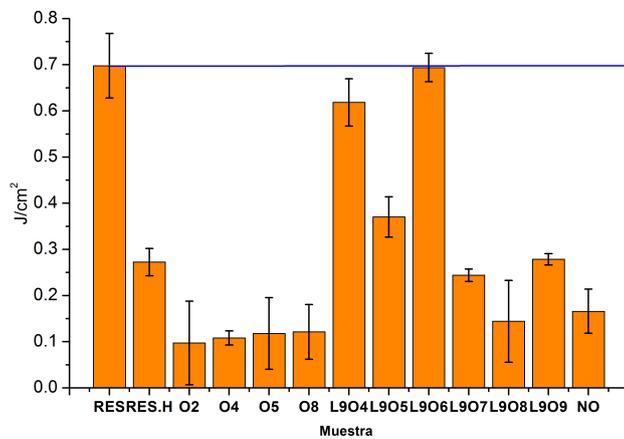


Figura 7.128: Representación de los valores promedio de la tenacidad (Jcm^{-2}) de la bioresina (RES), y los materiales generados con el 5% de hidrotalcita (RES-H), los nanopigmentos del experimental L8[O2,O4,O5 y O8], los del experimental L9[O4-O9], y el colorante (NO).

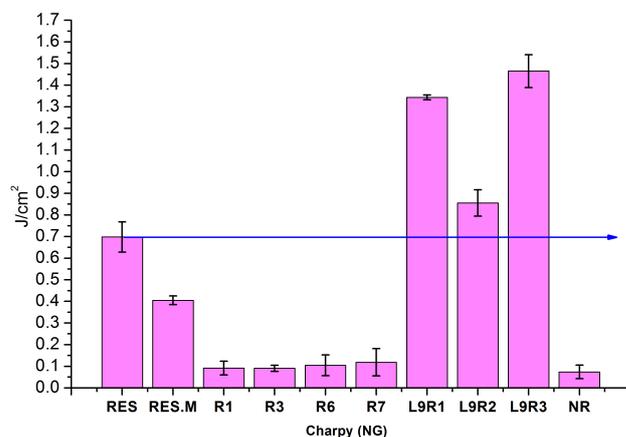


Figura 7.129: Representación de los valores promedio de la tenacidad (Jcm^{-2}) de la bioresina (RES), y los materiales generados con el 5% de montmorillonita (RES-M), los nanopigmentos del experimental L8[R1,R3,R6 y R7], los del experimental L9[R1-R3], y el colorante (NR).

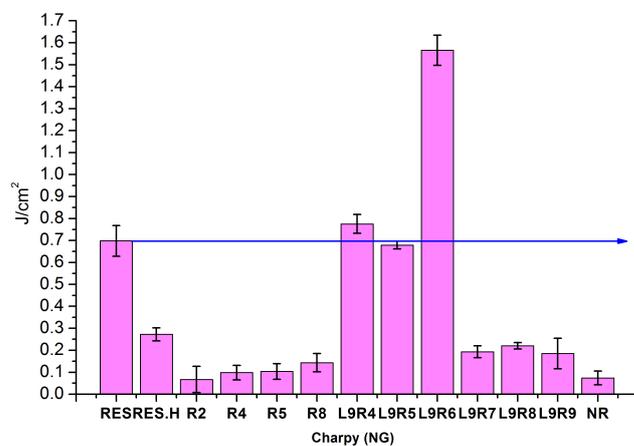


Figura 7.130: Representación de los valores promedio de la tenacidad (Jcm^{-2}) de la bioresina (RES), y los materiales generados con el 5% de hidrotalcita (RES-H), los nanopigmentos del experimental L8[R2,R4,R5 y R8], los del experimental L9[R4-R9], y el colorante (NR).

En el caso de las muestras modificadas con los nanopigmentos de la hidrotalcita con betanina, en un caso se llega a más del doble de la tenacidad L9R6, que como ocurría con el β -caroteno, mejora las propiedades del material compuesto cuando se emplean el mordiente antes, y el silano después, del intercambio. En estas condiciones la compatibilidad entre la resina y el nanopigmento son óptimas, permitiendo una movilidad de las dislocaciones adecuada para la absorción de la energía del impacto (figura 7.130).

DoE para el análisis del Charpy

Como ha ocurrido en anteriores resultados, la única forma de desvelar el efecto por separado de los factores que han intervenido en la síntesis de los nanopigmentos, es el análisis de los dos diseños experimentales planteados. No se pueden extraer conclusiones al realizar el análisis individual de los resultados por colorante, pero sí que aparecen factores significativos cuando se realiza el análisis conjunto de los tres bloques de resultados, asignado como siempre el 1 al NG, 2 al NO y 3 al NR.

El primer resultado al realizar el ANOVA, es que hay influencia del bloque analizado, de forma que como se observa en el gráfico de medias, la tenacidad de las muestras con el colorante verde, es superior al de las muestras con el colorante rojo, y los resultados de las muestras con el colorante naranja quedan en zona intermedia, y se solapan sus intervalos con los resultados de los otros dos bloques (figura 7.131).

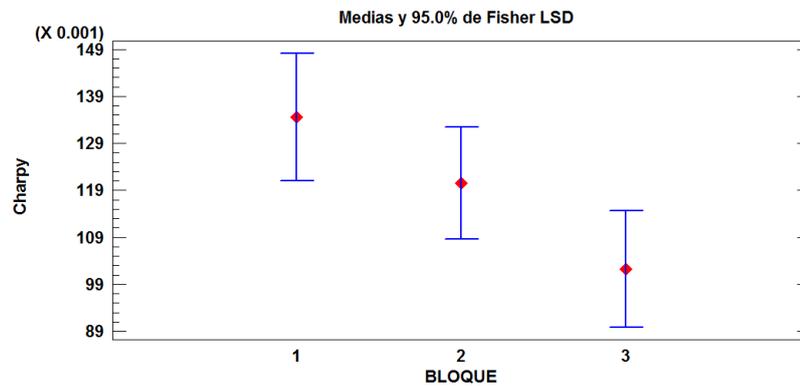


Figura 7.131: Gráfico de medias LSD para la respuesta de la tenacidad (Jcm^{-2}) de los materiales compuestos, en tres bloques según el colorante empleado en la síntesis de los nanopigmentos; 1-NG, 2-NO y 3-NR.

En este caso, en el L8 las interacciones no tienen efecto en el resultado medio de la tenacidad de los materiales compuestos y no son significativas, por lo que directamente se expone el gráfico de Pareto, en el que se observa que el único factor significativo para el resultado de este experimento es el pH. Si en una aplicación se requiere un material con gran capacidad de absorción de energía durante el impacto, se deben intercalar nanopigmentos preparados en pH ácido. Además aunque no llegan a ser significativos, se deben tener en cuenta los efectos positivos de la incorporación del tensoactivo y el silano (figura 7.132).

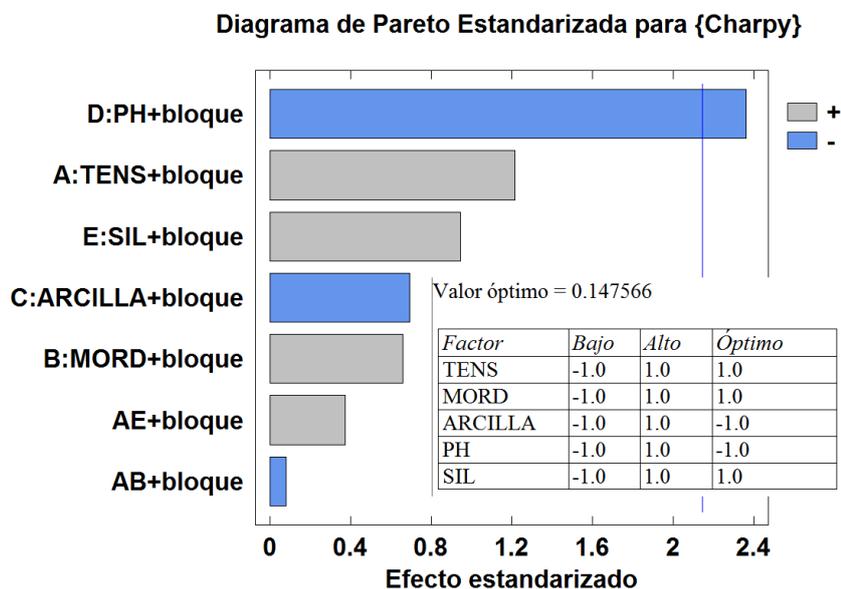


Figura 7.132: Gráfico de Pareto para la respuesta de la tenacidad (Jcm^{-2}) de los materiales compuestos, incluyendo los resultados con los tres colorantes naturales.

Por último del análisis experimental L9, se obtiene que de nuevo hay influencia de los bloques, y esta vez es el colorante NR, el que obtiene los valores de tenacidad más elevados, comparándolo con los demás bloques, mientras que entre el NO y NG no hay diferencias significativas. El resto de factores experimentales no son significativos, con excepción de la nanoarcilla empleada, y destaca que se diferencia la hidrotalcita calcinada, con respecto a la hidrotalcita sin calcinar previamente y la montmorillonita.

No hay diferencias significativas entre el uso de la hidrotalcita sin calcinar y la montmorillonita, pero sí que hay grandes diferencias al emplear los nanopigmentos sintetizados con la hidrotalcita calcinada de partida (figura 7.133). En este caso la tenacidad de los materiales es superior cuando se emplean la montmorillonita, o la hidrotalcita sin calcinar de partida, de forma que parece ser que las interacciones superficiales que se dan entre los compuestos orgánicos y la hidrotalcita, ayudan a mejorar el comportamiento del material compuesto. Mientras que si se dan en el espacio interlamilar de la arcilla al reconstruirla después del calcinado, como se ha visto en DRX y FTIR, los resultados en esta respuesta no serán tan elevados.

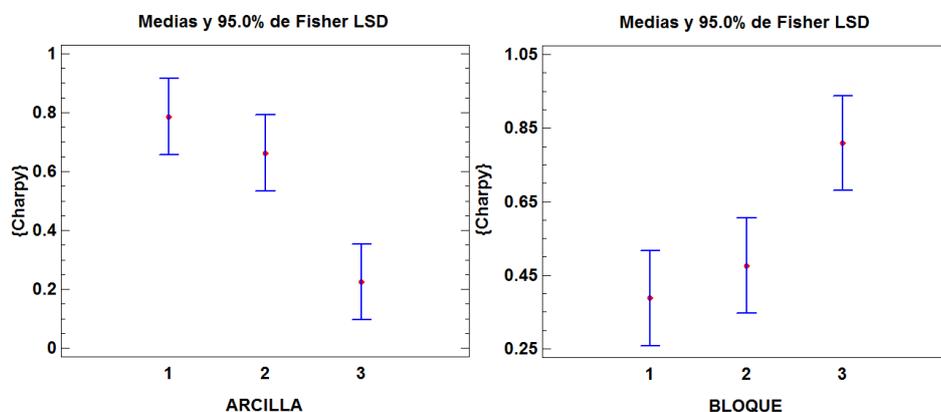


Figura 7.133: Gráficos de medias LSD para la respuesta de la tenacidad (Jcm^{-2}) de los materiales compuestos, incluyendo los resultados con los tres colorantes naturales, comparando los efectos del tipo de colorante (bloque) y la Arcilla empleados en los tres niveles establecidos.

Conclusiones parciales para la tenacidad de los materiales compuestos

Ocurre algo similar a lo que pasaba con la dureza, y los resultados de los materiales compuestos con los nanopigmentos sintetizados según el experimental L9 son mejores, que con el L8. Por tanto, de nuevo mejora la combinación del pH ácido, el medio de dispersión combinando agua y etanol (50/50), y el cambio del momento en el que se añaden los modificadores durante la síntesis.

No se mejoran los resultados mecánicos en este ensayo en la mayoría de los materiales curados, de forma que las ganancias en dureza, repercuten en una pérdida coherente de la capacidad de absorción del impacto de la resina. En cambio, sí que hay algunas muestras puntuales en las que se alcanzan los resultados de la resina original, e incluso se llegan a mejorar con la hidrotalcita, modificada antes con

el mordiente y después con el silano. Así que, el agente de acoplamiento, incorporado después en la hidrotalcita, mejora la unión entre nanopigmento y matriz polimérica.

Del análisis de los diseños de experimentos se extrae que, para garantizar los mejores resultados de tenacidad, se deben aplicar nanopigmentos sintetizados en pH ácido, con montmorillonita o hidrotalcita sin calcinado previo, y con el colorante rojo derivado de la remolacha. Los resultados para la tenacidad de la bioresina, o los nanocompuestos preparados la misma, están dentro del orden de magnitud de los resultados publicados, para materiales compuestos a partir de resinas epoxy exfoliados e intercalados. Un factor que no se ha llegado a estudiar en este trabajo es la concentración de la carga inorgánica (nanopigmentos) en la bioresina. El 5 % es una carga elevada, y aunque en algunos trabajos llegan a aumentar las propiedades mecánicas hasta con el 10 % de nanoarcilla [169], otros trabajos aseguran que el punto óptimo queda en torno al 2,5 % [170]. Esto quedará para optimizar en trabajos posteriores.

7.3.3 Flexión

Para terminar con el análisis de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos generados, se evalúan la resistencia máxima a la flexión (MPa), y la fuerza máxima soportada (N), que se recogen en [tabla 7.21](#), [tabla 7.22](#) y [tabla 7.23](#), divididas por en función de los colorantes presentes. En todos los casos se han ensayado cinco probetas, y se tabulan los resultados promediados, junto con el error calculado.

Para las comparaciones gráficas, se ha escogido la resistencia máxima (MPa) de cada material, y como se ha hecho en los casos anteriores se separan según la nanoarcilla del nanopigmento, y se empieza por las muestras con el colorante verde (NG).

Tabla 7.21: Resistencia (MPa) y fuerza (N) máximas a la flexión de la resina bio degradable (RES), modificada con el 5% de montmorillonita (M), hidrotalcita (H), y los nanopigmentos generados con el colorante verde en las condiciones experimentales del L8(G1 y G8), y las del L9G1-L9G9.

Experimento	Resistencia [Mpa]	e	Fuerza [N]	e
G1	25.40	5.62	53.50	3.16
G3	34.95	1.23	68.10	3.16
G6	41.45	8.96	83.55	8.09
G7	37.60	5.62	73.85	7.55
G2	40.35	3.34	84.15	6.85
G4	36.50	2.81	74.85	10.17
G5	33.55	9.88	70.65	9.33
G8	28.65	0.53	55.00	1.05
L9_G1	78.93	9.46	87.40	10.61
L9_G2	78.20	6.34	86.67	9.20
L9_G3	72.13	9.99	90.33	9.81
L9_G4	71.50	9.62	81.37	6.30
L9_G5	76.83	9.06	170.90	5.94
L9_G6	95.43	8.20	121.10	9.90
L9_G7	68.97	9.31	145.30	6.20
L9_G8	52.83	9.39	116.70	9.78
L9_G9	60.37	8.24	120.73	10.27
RES	74.00	1.41	142.15	10.90
RES_M	53.65	1.93	103.40	9.02
RES_H	47.50	1.05	104.65	2.28

Al representar los resultados de resistencia de los materiales compuestos preparados con los nanopigmentos del L8 con el NG y montmorillonita se observa que son peores que las de la propia resina. Por otro lado las muestras generadas con las muestras del L9 sí que alcanzan, e incluso superan el valor promedio de la resistencia obtenida para la resina original. Los mejores resultados se obtienen con la intervención de los tres modificadores, independientemente del orden en el que se intercambian.

En el caso del análisis de los resultados de las muestras con el NG e hidrotalcita, también se ve que las muestras preparadas con los nanopigmentos del L8 dan peores resultados que la propia resina, mientras que con las muestras del L9 se obtienen valores cercano e inclusive superiores a los de la resina. Esto es más acusado cuando el material de partida es la hidrotalcita sin el calcinado previo, y el máximo valor de resistencia se obtiene en las condiciones L9G6, donde se modifica previamente con mordiente, y después con silano.

Tabla 7.22: Resistencia a la flexión (MPa) y fuerza máxima (N) de los materiales compuestos preparados con el 5% de los nanopigmentos naranjas, según las condiciones experimentales L8(O1-O8) y L9O1-L9O9.

Experimento	Resistencia [Mpa]	e	Fuerza [N]	e
O1	24.43	10.45	49.57	4.06
O3	35.80	3.76	69.13	4.98
O6	53.93	10.44	45.53	10.95
O7	59.43	8.50	45.93	10.56
O2	34.47	4.26	71.60	9.15
O4	50.40	3.02	39.77	7.61
O5	45.03	3.65	43.00	7.34
O8	93.93	5.90	83.50	4.32
L9_O1	54.40	5.04	68.20	7.34
L9_O2	56.13	8.60	56.60	7.48
L9_O3	77.03	5.35	92.40	3.80
L9_O4	99.77	8.08	112.43	6.78
L9_O5	83.17	9.01	114.10	4.22
L9_O6	70.87	2.52	95.97	4.02
L9_O7	52.77	6.66	82.73	5.33
L9_O8	85.73	3.91	111.00	3.25
L9_O9	72.40	10.23	82.90	6.84

Con las muestras naranja, preparadas a partir de los nanopigmentos de montmorillonita, puede verse que tan sólo en una ocasión se alcanzan los valores de resistencia máxima de la resina original, y es con la muestra L9R4, que modifica primero la arcilla con tensoactivo y después con mordiente. Los resultados con L8 son peores que con los del L9, y además los valores más bajos de resistencia se encuentran en las muestras con nanopigmentos preparados en pH natural (figura 7.136).

Al realizar las comparaciones de las muestras naranjas con hidrotalcita se observan las mismas tendencias que con los resultados mecánicos anteriores. Son más bajos los valores de resistencia máxima con los nanopigmentos procedentes del L8, mientras que con los del L9 y la hidrotalcita sin calcinar, se superan en los tres casos los valores de resistencia máxima de la resina. Con la hidrotalcita calcinada los resultados son mejores cuando se modifica la arcilla con el mordiente antes o después del colorante. Además destaca que una de las muestras preparadas con el L8, la O8, alcanza valores similares a los de las muestras con L9, o la resina original. Esta excepción en el experimental corresponde a la única muestra preparada sólo con el mordiente en pH ácido (figura 7.137).

Tabla 7.23: Resistencia a la flexión (MPa) y fuerza máxima (N) de los materiales compuestos preparados con el 5% de los nanopigmentos rojos, según las condiciones experimentales L8(R1-R8) y L9R1-L9R9.

Experimento	Resistencia [Mpa]	e	Fuerza [N]	e
R1	25.33	9.60	49.03	2.82
R3	27.27	10.10	55.33	7.00
R6	30.57	2.61	59.73	7.41
R7	60.60	8.05	49.60	2.69
R2	26.07	5.17	52.67	4.70
R4	30.43	9.40	64.37	2.12
R5	32.87	6.33	67.23	8.25
R8	96.27	8.11	89.50	4.46
L9_R1	69.00	5.56	79.13	4.33
L9_R2	72.73	10.17	99.07	6.58
L9_R3	71.73	6.77	87.10	5.92
L9_R4	82.57	9.51	107.83	3.29
L9_R5	77.20	8.26	89.10	5.30
L9_R6	57.63	7.16	75.53	4.80
L9_R7	76.40	5.39	80.50	5.82
L9_R8	67.60	3.49	70.77	1.04
L9_R9	89.17	3.73	108.13	4.73

La resistencia a la flexión de los materiales compuestos por los nanopigmentos rojos con montmorillonita es inferior a la de la resina en todos los casos, aunque los resultados con los nanopigmentos del L9 están dentro del intervalo de los resultados de la resina original. La única muestra con los nanopigmentos del L8 que alcanza valores de resistencia similares a la resina sin modificar, es la R7, en la que se combinan el silano y mordiente en pH ácido (figura 7.138).

Con las muestras rojas preparadas a partir de los nanopigmentos de la hidrotalcita, ocurre algo muy similar a los demás casos, y es que se obtienen mejores resultados en el experimental L9, mientras con el L8 sólo una muestra es capaz de alcanzar los valores de resistencia de la resina, la R8. En este caso se realiza la síntesis en pH ácido y sólo se emplea el mordiente como modificador, por lo que se puede suponer que este factor será realmente significativo a la hora de reforzar los materiales compuestos frente a los esfuerzos de flexión.

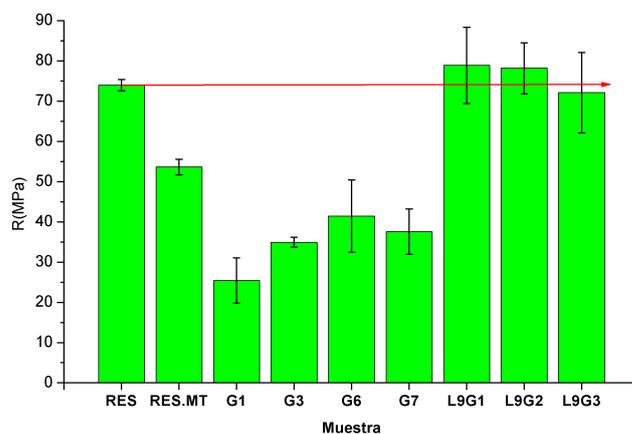


Figura 7.134: Representación de los valores promedio de la resistencia máxima a la flexión (MPa) de la bioresina (RES), y los materiales generados con el 5% de montmorillonita (RES-M), los nanopigmentos del experimental L8[G1,G3,G6 y G7], los del experimental L9[G1-G3].

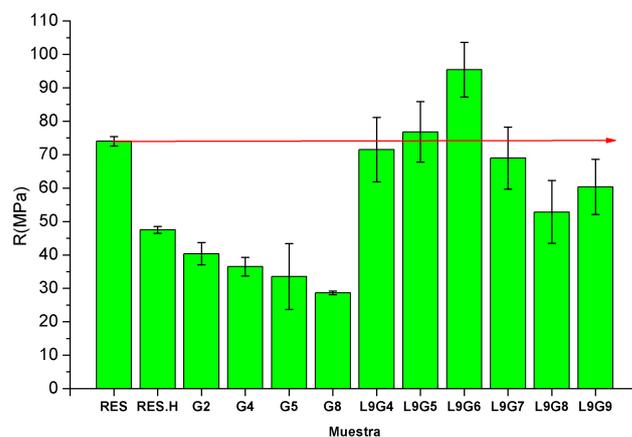


Figura 7.135: Representación de los valores promedio de la resistencia máxima a la flexión (MPa) de la bioresina (RES), y los materiales generados con el 5% de hidrotalcita (RES-H), los nanopigmentos del experimental L8[G2,G4,G5 y G8], los del experimental L9[G4-G9].

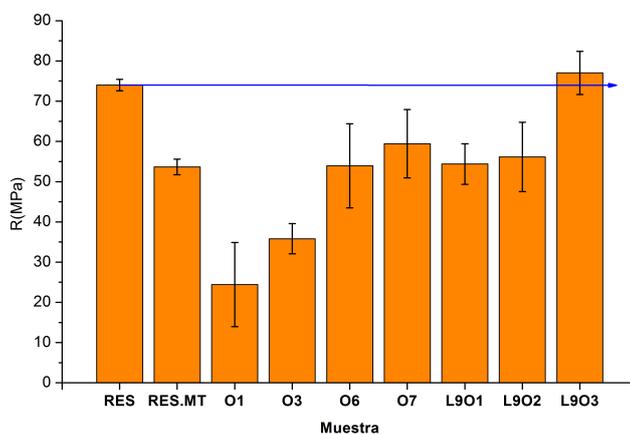


Figura 7.136: Representación de los valores promedio de la resistencia máxima a la flexión (MPa) de la bioresina (RES), y los materiales generados con el 5% de montmorillonita (RES-M), los nanopigmentos del experimental L8[O1,O3,O6 y O7], los del experimental L9[O1-O3].

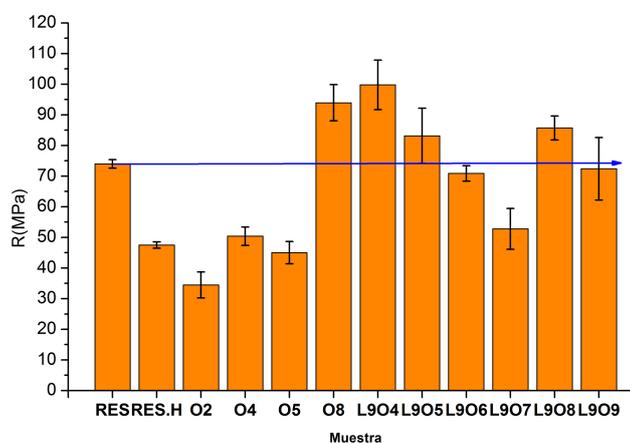


Figura 7.137: Representación de los valores promedio de la resistencia máxima a la flexión (MPa) de la bioresina (RES), y los materiales generados con el 5% de hidrotalcita (RES-H), los nanopigmentos del experimental L8[O2,O4,O5 y O8], los del experimental L9[O4-O9].

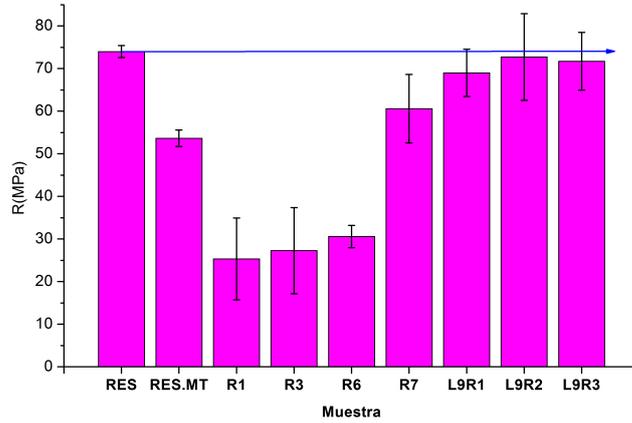


Figura 7.138: Representación de los valores promedio de la resistencia máxima a la flexión (MPa) de la bioresina (RES), y los materiales generados con el 5% de montmorillonita (RES-M), los nanopigmentos del experimental L8[R1,R3,R6 y R7], los del experimental L9[R1-R3].

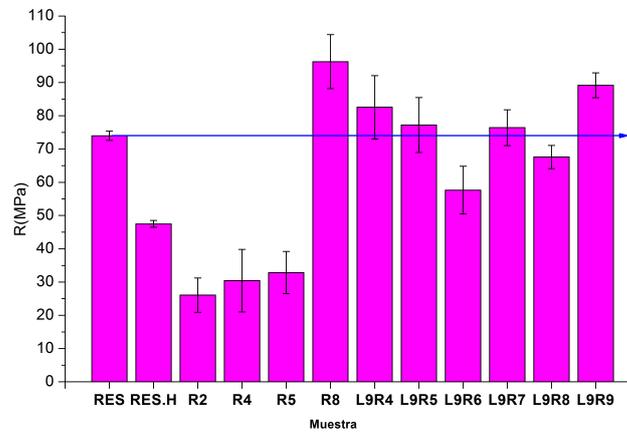


Figura 7.139: Representación de los valores promedio de la resistencia máxima a la flexión (MPa) de la bioresina (RES), y los materiales generados con el 5% de hidrotalcita (RES-H), los nanopigmentos del experimental L8[R2,R4,R5 y R8], los del experimental L9[R4-R9].

DoE para la resistencia a la flexión

La única forma de revelar la significación de los parámetros escogidos en cada uno de los diseños experimentales es realizando el análisis pertinente en cada uno de ellos. Se analizan simultáneamente las muestras preparadas con los tres colorantes naturales, separando por bloques: NG(1), NO(2) y NR(3).

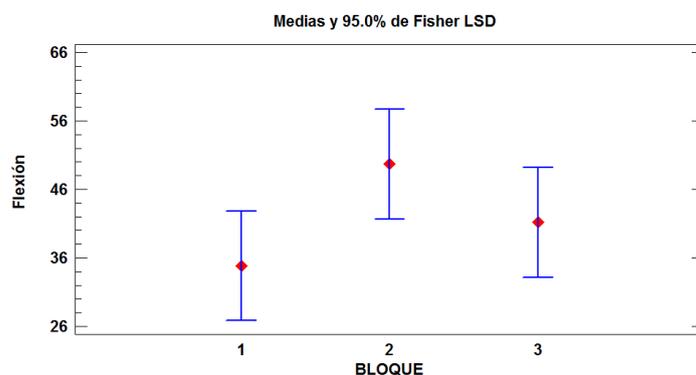


Figura 7.140: Gráfico de medias LSD para la respuesta de la resistencia máxima a la flexión (MPa) de los materiales compuestos, en tres bloques según el colorante empleado en la síntesis de los nanopigmentos; 1-NG, 2-NO y 3-NR.

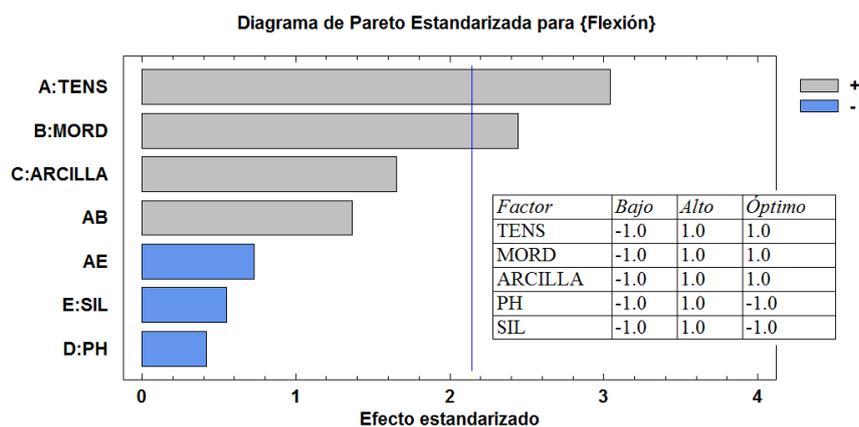


Figura 7.141: Gráfico de Pareto para la respuesta de la resistencia máxima a la flexión (MPa) de los materiales compuestos, incluyendo los resultados con los tres colorantes naturales.

Análisis de Varianza para ADD - Suma de Cuadrados Tipo III

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:BLOQUE	8.33221	2	4.1661	0.02	0.9780
B:ARCILLA	557.842	2	278.921	1.49	0.2554
C:TENS	16.19	2	8.095	0.04	0.9578
D:MORD	141.377	2	70.6886	0.38	0.6917
E:SIL	151.93	2	75.965	0.41	0.6734
RESIDUOS	2998.29	16	187.393		
TOTAL (CORREGIDO)	3873.96	26			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

Figura 7.142: Tabla ANOVA para la respuesta de la resistencia máxima a la flexión (MPa) de los materiales compuestos, incluyendo los resultados con los tres colorantes naturales, en el experimental L9.

En el experimental L8, el gráfico de medias LSD, revela que en este caso la resistencia a la flexión máxima obtenida es independiente del colorante empleado durante el análisis, ya que se solapan los intervalos obtenidos entre los tres bloques. El único en el que casi se obtienen diferencias significativas, es entre las muestras con el verde y el naranja, de forma que las muestras con el β -caroteno, parece que obtienen resultados algo mayores de resistencia (figura 7.140).

Las interacciones entre el tensoactivo y el mordiente (AB) o el silano (AE) no son significativas para esta respuesta, aunque sí que lo son por separado los factores simples del tensoactivo y mordiente. En ambos casos el efecto de la adición de estos modificadores es positivo a la hora de aumentar la resistencia a la flexión de los materiales compuestos generados. La arcilla es el tercer factor en orden de relevancia, y aunque no es significativa, queda muy cerca de serlo, y el resultado es más favorable cuando se realiza la síntesis con hidrotalcita.

Para finalizar, del análisis experimental del L9 el p-valor en la tabla resumen ANOVA es en todos los casos superior a alpha (0.05), por tanto no se pueden extraer más conclusiones en este diseño experimental. Esto se debe a que los resultados son tan similares en todos los experimentos que ninguno de los factores, incluyendo el bloque, aparecen como significativos (figura 7.142).

Conclusiones parciales de flexión

En la bibliografía consultada, se ha observado que la resistencia a la flexión (MPa) de una resina epoxy, pasa de 70 MPa hasta 50 MPa, con la incorporación de montmorillonita en determinadas condiciones, de forma que la capacidad de soportar los esfuerzos de los nanocompuestos disminuyen con el incremento de la carga inorgánica. El descenso de las propiedades mecánicas se relaciona directamente con el aumento de la viscosidad de la resina en preparación que dificulta la liberación del aire incorporado en la dispersión de la nanoarcilla, sobretodo a elevadas concentraciones de carga, y la mala dispersión de las partículas del material inorgánico en la matriz polimérica generando agregados que actúan como concentradores de tensiones. Además se ha observado que el tipo de tensoactivo empleado para modificar la montmorillonita juega un papel insignificante en los resultados mecánicos obtenidos [171]. Algo similar ocurre en la mayoría de las muestras ensayadas en este trabajo, en las que empeoran las propiedades mecánicas analizadas, aumentando la fragilidad de la bioresina.

Por tanto se puede concluir que, en general, no hay una gran mejora de las propiedades de flexión con la incorporación en la bioresina de los nanocompuestos, y que en algunos casos incluso se empeoran estas propiedades. En este caso la interacción entre el tensoactivo y el silano es positiva aunque no significativa, y es negativa la del tensoactivo y el silano, pero no influyen ni el efecto de esta interacción ni el del silano individualmente.

Para garantizar la preservación del comportamiento mecánico a la flexión de la bioresina, debe incorporarse en la síntesis de los nanopigmentos el mordiente y el tensoactivo, y preferiblemente la síntesis se realizará en condiciones de pH ácidas. Además los nanopigmentos con hidrotalcita, en lugar de la montmorillonita, garantizarán también los máximos resultados en cuanto a resistencia a la flexión de los materiales compuestos que se generen.

7.4 Caracterización colorimétrica

En esta sección se procede a la caracterización del color de todas muestras generadas durante el trabajo. Se tomarán como referencia las muestras preparadas con la matriz polimérica y los colorantes naturales sin intercalar en las nanoarcillas, aunque hay que destacar ya que la falta de compatibilidad entre estos colorantes y la bioresina, produce muestras con falta de homogeneidad. Los análisis se dividen en dos subsecciones; en la primera se describirá el color de las muestras preparadas con el 5% de los colorantes naturales y los nanopigmentos sintetizados; mientras que en la segunda parte se obtendrán los atributos de poder de coloración, y transparencia de los nanopigmentos, a partir del cálculo previo de las constantes ópticas $k(\lambda)$ y $s(\lambda)$.

7.4.1 CIELAB

Muestras con el colorante verde

En todos los apartados de esta sección se procederá mostrando en primer lugar los espectros de reflectancia $\rho(\lambda)$ de cada uno de los bionanocompuestos generados, seguidamente se realizará una valoración visual de la homogeneidad de las muestras, y a continuación se representarán los diagramas cromáticos CIE- a^*b^* y CIE- $C_{ab}^*L^*$.

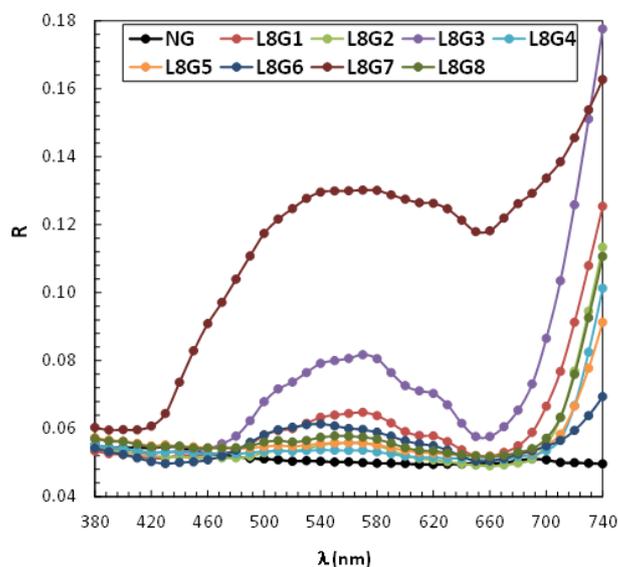


Figura 7.143: Espectros de reflectancia $\rho(\lambda)$, de las muestras de bionanocompuestos al 5% de carga del colorante natural NG, y los nanopigmentos preparados con éste según las condiciones experimentales L8 (G1-G8).

Manteniendo el orden establecido a lo largo de la memoria, se empieza la descripción de los materiales compuestos generados según el experimental L8 a partir del colorante verde (NG). En la gráfica donde se representan los espectros de reflectancia de las muestras preparadas con los nanopigmentos preparados según las condiciones experimentales del L8 (G1-G8), se observa que hay claras diferencias tanto en la intensidad, como en la forma de los espectros en función de las condiciones de síntesis. La muestra más oscura será la preparada con el 5% del colorante original, y la más clara la G7, sintetizada con mordiente y silano, en pH ácido y con montmorillonita (figura 7.143).



Figura 7.144: Fotografía de las resinas curadas con el 5% del colorante natural NG, y los materiales compuestos generados a partir de los experimentales L8 y L9.

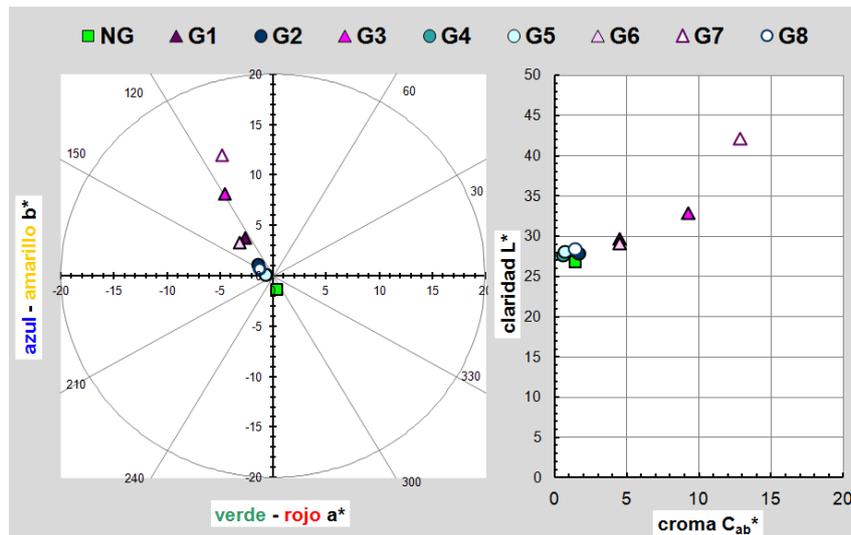


Figura 7.145: Representación gráfica CIELAB de los materiales compuestos generados a partir del colorante verde (NG) y de los nanopigmentos del experimental L8, iluminante patrón CIE D65 y observador patrón CIE-1964 XYZ. Izquierda: diagrama de cromía CIE- a^*b^* ; derecha: diagrama CIE- $C_{ab}^*L^*$.

La evaluación visual de las muestras, revela la falta de uniformidad en la dispersión del nanopigmento G7 comentado, y también en general la formación mayor de agregados con el colorante natural, y los nanopigmentos generados a partir de montmorillonita (figura 7.144).

Tabla 7.24: Valores calculados en el espacio CIELAB bajo iluminante patrón CIE D65 y observador patrón CIE-1964 XYZ, de los materiales compuestos por los nanopigmentos del L8 y los de la muestra de resina con el colorante sólo NG. Diferencias de color ΔE_{ab}^* de las muestras tomando como referencia la resina con el colorante NG.

REF	L*	a*	b*	C* _{ab}	h _{ab} (deg)	$\Delta E_{ab}^*(NG)$
NG	26.81	0.31	-1.39	1.42	282.51	-
G1	29.69	-2.59	3.76	4.57	124.58	6.58
G2	27.81	-1.39	1.06	1.74	142.68	3.14
G3*	32.94	-4.57	8.09	9.29	119.49	12.30
G4	27.59	-0.65	0.07	0.65	173.68	1.91
G5	28.07	-0.72	0.09	0.73	172.69	2.20
G6	29.07	-3.17	3.29	4.57	133.97	6.26
G7	42.13	-4.84	11.93	12.87	112.08	20.94
G8	28.44	-1.28	0.72	1.47	150.47	3.10

* Candidato más interesante por obtener un verde más claro y colorido. Si por el contrario se busca imitar el efecto con el colorante NG, entonces se interesarán las muestras con hidrotalcita.

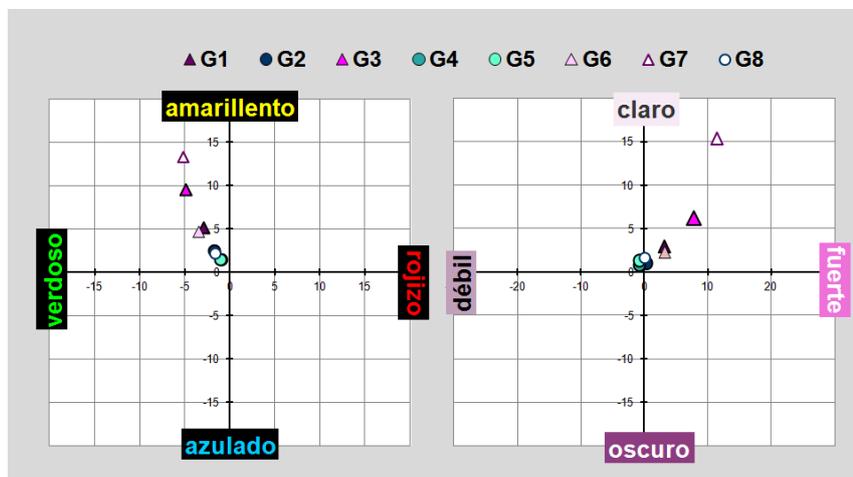


Figura 7.146: Representación gráfica CIELAB de las diferencias parciales de color de los materiales compuestos por los nanopigmentos del L8 con respecto a la muestra de resina con el colorante solo NG, bajo iluminante CIE D65 y observador patrón CIE-1964 XYZ. Izquierda: diagrama $\Delta a^*-\Delta b^*$; derecha: diagrama $\Delta C_{ab}^*-\Delta L^*$.

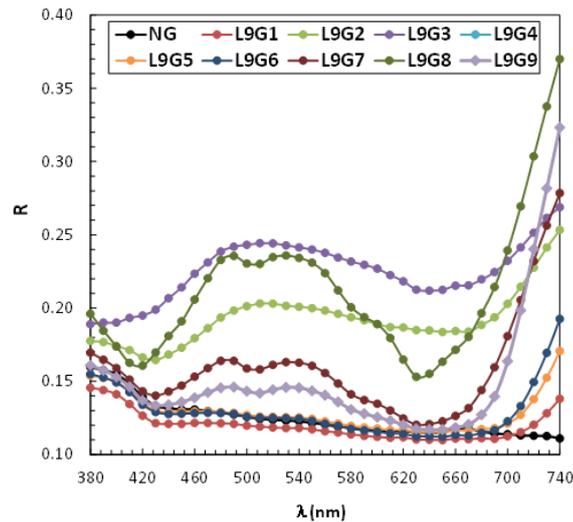


Figura 7.147: Espectros de reflectancia $\rho(\lambda)$, de los bionanocompuestos al 5 % de carga del colorante natural NG, y los nanopigmentos según las condiciones experimentales L9 (G1-G9).

En la representación de los diagramas cromáticos (figura 7.145), puede verse que las únicas muestras que se diferencian del resto y de la referencia, con respecto al tono, la claridad y la saturación, son las G3 y G7, sintetizadas ambas con montmorillonita, pero en la G3 se emplea tensoactivo, y no se modifica el pH, y en la G7 no hay tensoactivo y se modifica el pH. En ambos casos se ha comentado el problema de uniformidad de las muestras debido a la generación de agregados en la bioresina.

Con la finalidad de cuantificar las diferencias color, entre las muestras de los materiales compuestos por los nanopigmentos y la referencia adoptada como la muestra de resina con la misma proporción de colorante NG sin modificar, se calculan las diferencias de color como ΔE_{ab}^* , que se listan en la tabla 7.24, y se representan las diferencias de color relativas.

Como se observaba todas las muestras tienen diferencias de color dentro del rango de la percepción. En general son todas más amarillentas, claras y saturadas que la referencia, aunque las diferencias más acusadas se dan en G3 y G7 (figura 7.146). La contribución por atributos a estas diferencias de color son por orden de mayor a menor $\Delta L^* > \Delta C_{ab}^* > \Delta H_{ab}^*$. Esto significa que las diferencias de color entre las muestras preparadas con los nanopigmentos y el colorante NG, son principalmente de claridad, seguidas de el colorido y por último de tono.

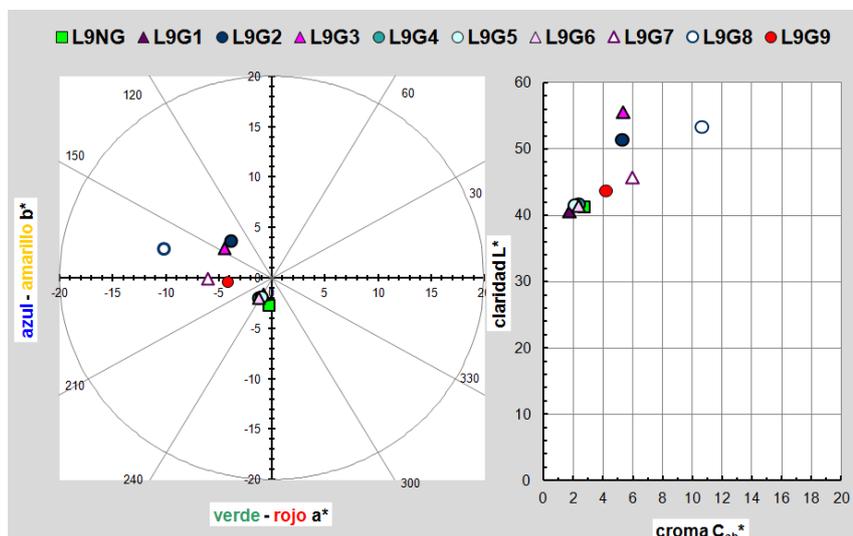


Figura 7.148: Representación gráfica CIELAB de los materiales compuestos generados a partir del colorante verde (NG) y de los nanopigmentos del experimental L8, iluminante patrón CIE D65 y observador patrón CIE-1964 XYZ. Izquierda: diagrama de croma CIE- a^*b^* ; derecha: diagrama CIE- $C_{ab}^*L^*$.

Siguiendo el mismo procedimiento se realizan los cálculos y las comparativas para las muestras verdes, esta vez derivadas del experimental L9. En este caso también se mantiene constante el 5% de materia colorante, ya sea nanopigmento, o el colorante natural solo.

Los espectros de reflectancia de las muestras difieren en cuanto a intensidad y forma, lo cual dará lugar a las diferencias en el color percibido de las mismas, y se observa que en este caso la muestra más clara será la L9G3, que se sintetiza con montmorillonita y sin modificadores. Esto confirma la valoración visual (figura 7.144), donde esta muestra, y las L9G1 y L9G2, presentan evidentes problemas de falta de dispersión y homogeneidad.

Al representar las muestras en los diagramas CIELAB, se observa que esta vez las diferencias entre las muestras parecen mayores a los de las muestras del L8. Todas las preparadas con HC son más claras y amarillentas que las demás, en concreto destaca la L9G8, en la que se incorpora en tensoactivo después y el mordiente antes (figura 7.148).

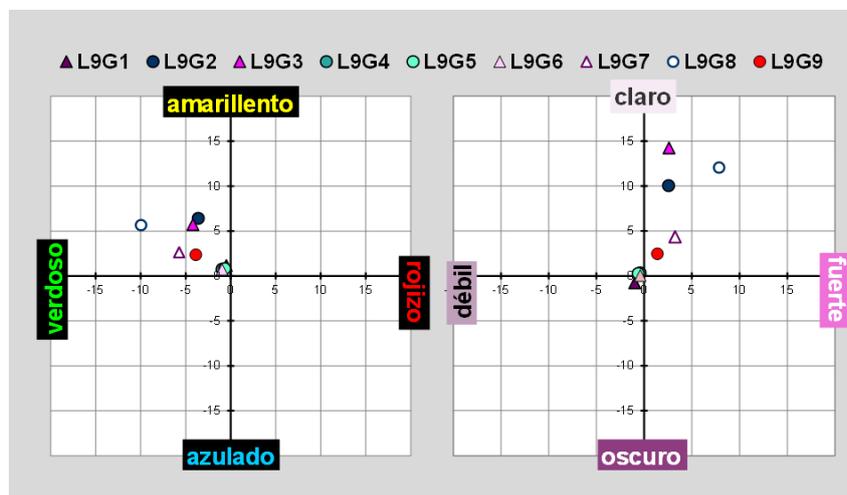


Figura 7.149: Representación gráfica de las diferencias parciales de color de los materiales compuestos por los nanopigmentos del L9 con respecto a la muestra de resina con el colorante sólo NG, en el espacio CIELAB bajo iluminante D65 y observador patrón CIE-1964 XYZ. Izquierda: diagrama $\Delta a^* - \Delta b^*$; derecha: diagrama $\Delta C_{ab}^* - \Delta L^*$.

Así que en este caso igual que con las muestras del L8, la tendencia de las muestras con los nanopigmentos es la de ir a tonalidades más amarillentas y colores más claros. Esto es lógico puesto que la concentración real de colorante en las muestras con nanopigmentos es menor, que en la muestra con el colorante sólo. Por ello es relevante que en algunos casos se consiga imitar el color de la referencia (figura 7.149).

Las únicas muestras con diferencias de color con respecto a la referencia por debajo de 2 unidades de ΔE_{ab}^* , son las sintetizadas con hidrotalcita sin calcinado previo. La muestra con más diferencias es la L9G8, con 16.61 unidades de ΔE_{ab}^* . Cuando no se emplea ningún modificador, o al emplear los tres en conjunto después del colorante en la montmorillonita, las diferencias de color ascienden por encima de las 10 unidades de ΔE_{ab}^* (tabla 7.25). En estas muestras la contribución por atributos a estas diferencias de color son por orden de mayor a menor $\Delta L^* > \Delta H_{ab}^* > \Delta C_{ab}^*$.

Tabla 7.25: Valores calculados en el espacio CIELAB, bajo iluminante patrón CIE D65 y observador patrón CIE-1964 XYZ, de los materiales compuestos por los nanopigmentos del L9 y los de la muestra de resina con el colorante sólo NG. Diferencias de color ΔE_{ab}^* de las muestras tomando como referencia la resina con el colorante NG.

REF	L*	a*	b*	C* _{ab}	h _{ab} (deg)	ΔE_{ab}^* (NG)
L9NG	41.35	-0.28	-2.76	2.77	264.13	-
L9G1	40.57	-0.78	-1.60	1.78	244.09	1.48
L9G2	51.39	-3.88	3.65	5.33	136.76	12.45
L9G3	55.59	-4.48	2.96	5.38	146.55	15.91
L9G4	41.69	-1.24	-1.99	2.35	238.12	1.27
L9G5	41.62	-0.95	-1.93	2.15	243.94	1.09
L9G6	41.39	-1.24	-2.03	2.38	238.52	1.20
L9G7	45.70	-6.01	-0.12	6.01	181.19	7.66
L9G8*	53.40	-10.23	2.89	10.63	164.20	16.61
L9G9	43.81	-4.15	-0.39	4.17	185.41	5.16

*Candidato más interesante a nivel de color por uniformidad, tonalidad, y tener mayor colorido con diferencia.

Muestras con el colorante naranja

Se procede al análisis del color de las muestras preparadas con el colorante NO. En este caso cabe destacar que con el experimental L8, se realizan las medidas con el máximo de concentración al 10%. Con las muestras del L9, se decidió no alcanzar estos máximos y preparar todas las muestras como máximo al 5%, como con todos los verdes.

Los espectros de reflectancia representados revelan cambios significativos en cuanto a la forma de la muestra tomada como referencia, con el colorante NO, y el resto de muestras con los nanopigmentos. Cabe esperar encontrar diferencias significativas en cuanto a tono, croma y claridad (figura 7.150).

Como se puede ver en las fotografías de la figura 7.151 en este caso van a aparecer diferencias de color muy significativas en todas las muestras. También se producen fenómenos de irregularidades, y precipitación, empezando por el del propio colorante que es totalmente incompatible con la bioresina seleccionada.

Representando los diagramas CIELAB, se verifican estas variaciones en la tonalidad, croma y saturación de las muestras. La más saturada y oscura es la tomada como referencia, aunque hay que destacar la falta de compatibilidad del colorante con la bioresina que produce la precipitación de todo el colorante. La muestra que

obtiene un color más similar será la O3, en la que se emplea montmorillonita con los tres modificadores, sin modificar el pH de la síntesis.

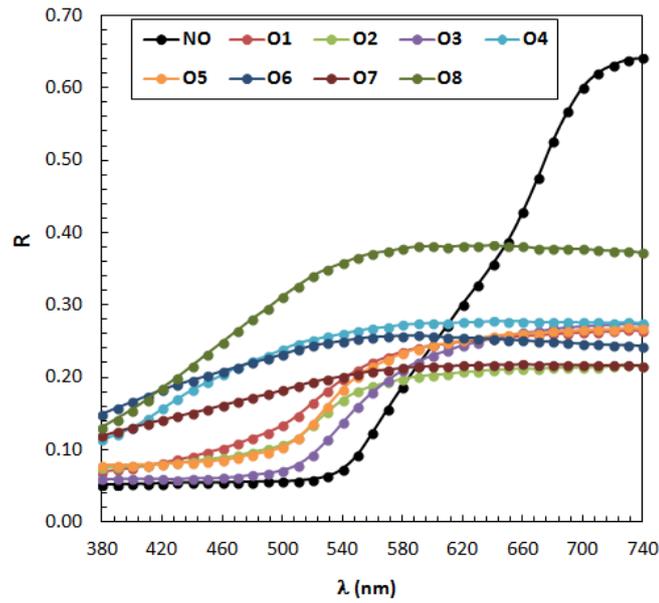


Figura 7.150: Espectros de reflectancia $\rho(\lambda)$, de las muestras de bionanocompuestos al 10% de carga del colorante natural NO, y los nanopigmentos preparados con éste según las condiciones experimentales L8 (O1-O8).



Figura 7.151: Fotografía de las resinas curadas con el 10% arriba (L8) y 5% bajo (L9) del colorante natural NO, y los materiales compuestos generados a partir de los experimentales L8 y L9, respectivamente.

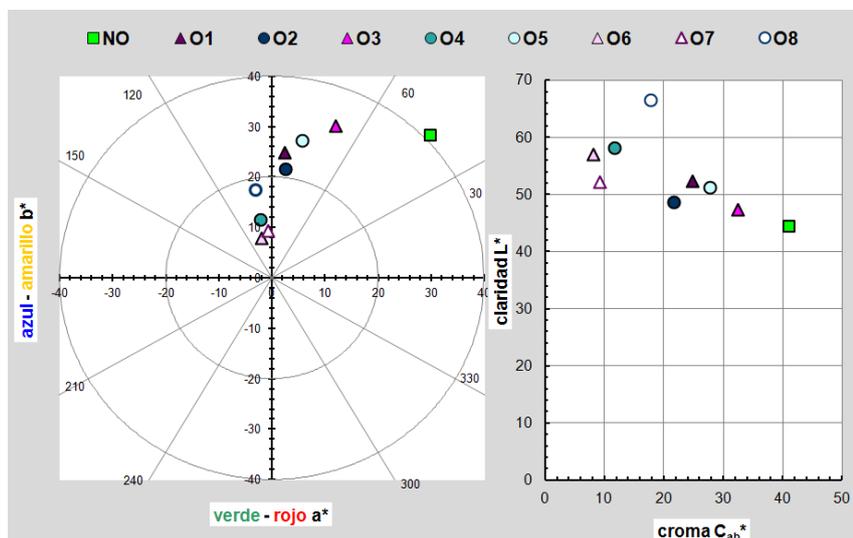


Figura 7.152: Representación gráfica CIELAB de los materiales compuestos generados a partir del colorante NO y de los nanopigmentos del experimental L8, iluminante patrón CIE D65 y observador patrón CIE-1964 XYZ. Izquierda: diagrama de croma CIE- a^*b^* ; derecha: diagrama CIE- $C_{ab}^*L^*$.

Para determinar con mayor claridad las diferencias relativas entre las muestras con los nanopigmentos y la muestra con el colorante NO, se representan las diferencias en el espacio CIELAB (figura 7.153). En este caso la variabilidad del tono es más acusada que en las muestras anteriores. En este caso las muestras giran hacia tonos verdosos en función de las condiciones de síntesis. Las muestras O6 y O7, con los nanopigmentos de montmorillonita en pH ácido, son totalmente verdes. La muestra con hidrotalcita O4 también tiene una tonalidad más verdosa, aunque en este caso también es mucho más clara que la referencia quedando una muestra entre amarillenta y blanca. La muestra con el tono más similar a la referencia es la O3 en la que intervienen los tres modificadores en la montmorillonita en pH natural.

En todas las muestras el colorido es más débil que con la referencia, y además son más claras. La precipitación se da también en las muestras verdosas O6 y O7. Con todas las muestras de la hidrotalcita es posible obtener materiales compuestos prácticamente uniformes.

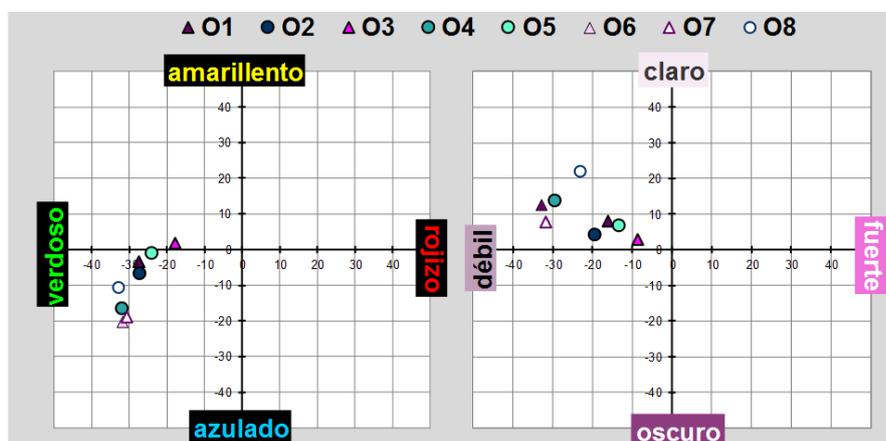


Figura 7.153: Representación gráfica de las diferencias parciales de color de los materiales compuestos por los nanopigmentos del L8 con respecto a la muestra de resina con el colorante original NO, en el espacio CIELAB bajo iluminante CIE D65 y observador patrón CIE-1964 XYZ. Izquierda: diagrama $\Delta a^*-\Delta b^*$; derecha: diagrama $\Delta C_{ab}^*-\Delta L^*$.

Tabla 7.26: Valores calculados en el espacio CIELAB bajo iluminante patrón CIE D65 y observador patrón CIE-1964 XYZ, de los materiales compuestos por los nanopigmentos del L8 y los de la muestra de resina con el colorante sólo NO. Diferencias de color ΔE_{ab}^* de las muestras tomando como referencia la resina con el colorante NO.

REF	L*	a*	b*	C* _{ab}	h _{ab} (deg)	$\Delta E_{ab}^*(NO)$
NO	44.38	29.83	28.20	41.05	43.40	-
O1	52.32	2.38	24.75	24.87	84.52	28.79
O2	48.56	2.70	21.53	21.70	82.85	28.25
O3*	47.36	12.07	30.09	32.42	68.13	18.10
O4	58.17	-2.02	11.51	11.68	99.96	38.52
O5*	51.15	5.81	27.13	27.74	77.90	24.97
O6	57.06	-1.97	7.93	8.17	103.92	39.78
O7	52.16	-0.72	9.27	9.30	94.41	36.77
O8	66.44	-3.06	17.60	17.86	99.87	41.00

*Candidatos más interesantes por uniformidad tonalidad y colorido.

Por estos fenómenos descritos las diferencias de color de los materiales compuestos obtenidos con respecto a la referencias son muy grandes variando entre 20-40 unidades de ΔE_{ab}^* (tabla 7.26). La muestra en la que más diferencia se obtiene es la O8 seguida de la O4, obteniéndose muestras claras con un colorido débil. En estas dos muestras el denominador común es la presencia del mordiente, por lo

que este modificador, ya sea en pH ácido o natural, influye de forma negativa en el rendimiento del color del material compuesto. La contribución a las diferencias de color obtenidas es por relevancia $\Delta H^*_{ab} > \Delta C^*_{ab} > \Delta L^*$. A la hora de emplear este colorante natural en forma de nanopigmento, se deberá tener especial atención en la variación del tono que se produce en función de las condiciones de síntesis.

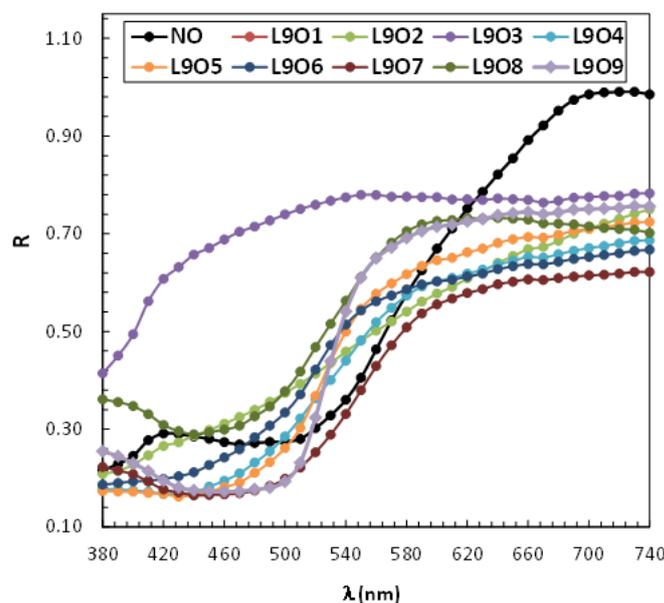


Figura 7.154: Espectros de reflectancia $\rho(\lambda)$, de las muestras de bionanocompuestos al 5% de carga del colorante natural NO, y los nanopigmentos preparados con éste según las condiciones experimentales L9 (O1-O8).

Las muestras con el L9, se curaron con menor cantidad de materia colorante (5%), y con la mitad del espesor que las muestras del L8. Los espectros de las muestras con los nanopigmentos están en este caso más cerca del de la muestra con el colorante original, pero siguen habiendo diferencias importantes en cuanto a la forma e intensidad de las curvas representadas (figura 7.154).

En la fotografía figura 7.151 se puede ver mejor la falta de compatibilidad del colorante con la bioresina, y que los nanopigmentos con montmorillonita también acusan esta formación de agregados sobretodo si no se emplean los modificadores. Con la hidrotalcita las muestras se ven muy uniformes en todos los casos, aunque en apariencia la más interesante por su naranja intenso, es la L9O7, en la que se modifica la HC con tensoactivo antes y con silano después del colorante.

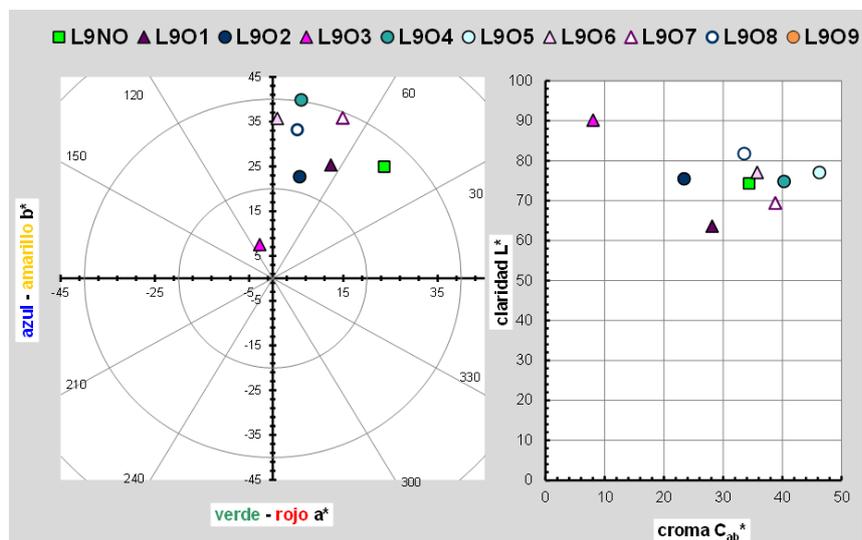


Figura 7.155: Representación gráfica CIELAB de los materiales compuestos generados a partir del colorante NO y de los nanopigmentos del experimental L9, iluminante patrón CIE D65 y observador patrón CIE-1964 XYZ. Izquierda: diagrama de croma CIE- a^*b^* ; derecha: diagrama CIE- $C_{ab}^*L^*$.

Tabla 7.27: Valores calculados en el espacio CIELAB bajo iluminante patrón CIE D65 y observador patrón CIE-1964 XYZ, de los materiales compuestos por los nanopigmentos del L9 y los de la muestra de resina con el colorante sólo NO. Diferencias de color ΔE_{ab}^* de las muestras tomando como referencia la resina con el colorante NO.

REF	L^*	a^*	b^*	C_{ab}^*	h_{ab} (deg)	$\Delta E_{ab}^*(NO)$
L9NO	69.60	25.34	16.75	30.37	33.47	-
L9O1	60.26	14.69	20.58	25.28	54.49	14.68
L9O2	72.99	7.23	22.42	23.56	72.12	19.27
L9O3	89.78	-2.92	10.80	11.19	105.14	35.23
L9O4	70.94	12.87	36.85	39.03	70.74	23.68
L9O5	72.62	15.17	41.19	43.89	69.79	26.64
L9O6	73.94	7.57	34.92	35.73	77.77	25.78
L9O7*	64.73	22.37	27.12	35.16	50.48	11.84
L9O8	78.19	13.50	27.26	30.42	63.66	18.01
L9O9	73.48	23.90	39.58	46.24	58.87	23.20

*Candidato más interesante por uniformidad, tonalidad y colorido.

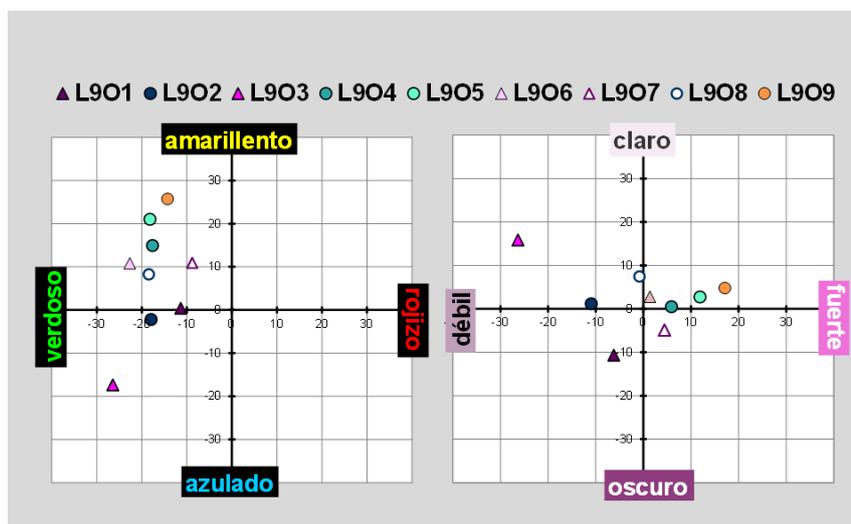


Figura 7.156: Representación gráfica de las diferencias parciales de color de los materiales compuestos por los nanopigmentos del L9 con respecto a la muestra de resina con el colorante sólo NO, en el espacio CIELAB bajo iluminante CIE D65 y observador patrón CIE-1964 XYZ. Izquierda: diagrama $\Delta a^*-\Delta b^*$; derecha: diagrama $\Delta C_{ab}^*-\Delta L^*$.

El diagrama CIELAB puede verse que en este caso la muestra de referencia ya no es la más colorida, como ocurría en los experimentales L8, y que todas las muestras con H o HC, son tanto o más coloridas y tienen tonalidades similares. Sólo el tono de la muestra L901 gira hacia tonos más verdosos (figura 7.155).

La mayoría de las muestras son más amarillentas que la referencia, y también resultan algo más verdosas, sobretodo la L903 con hidrotalcita y sin los modificadores. Esta misma muestra es mucho más clara y menos saturada que la referencia, quedando casi blanca. Por tanto en pH ácido y sin modificadores, no puede garantizarse la fijación del colorante en las nanoarcillas y se anula la capacidad de coloración del β -caroteno.

Una diferencia importante con respecto a las muestras del L8, es que al 5 % no son todas las muestras más claras y menos saturadas que la referencia. Sólo las tres con montmorillonita tienen una saturación de color más baja. Entre éstas la L901 es más oscura y la L902 es de las muestras más similares a la del NO. Por tanto el empleo de los modificadores antes o después, proporciona colores con croma medio-alto, al fijarse el colorante en las nanoarcillas.

Todas las muestras con hidrotalcita tienen colores más saturados con excepción de la L9O8, en la que se modifica antes con el mordiente. La muestra con el color más oscuro es la L9O7 modificada antes con el tensoactivo y después con el silano. Por último la más saturada es la L9O9, modificada con el silano antes, y el mordiente después del colorante. En ambos casos (L9O7 y L9O9) se emplea hidrotalcita calcinada, y por tanto en esta arcilla es mejor el empleo del mordiente pero después del intercambio del colorante (figura 7.156).

En este caso se da un mínimo de diferencia de color entre las muestras con los nanopigmentos y la muestra con NO, alrededor de las 11 unidades de ΔE_{ab}^* en la muestra L9O7 (tabla 7.27). Las diferencias de color se deben de nuevo en general al tono: $\Delta H_{ab}^* > \Delta C_{ab}^* > \Delta L^*$.

Muestras con el colorante rojo

Las valoraciones con el colorante NR se realizan siguiendo el mismo patrón. Las muestras con los nanopigmentos del L8 se prepararon al 10 %, y las de los nanopigmentos del L9 al 5 %. Los espectros de las muestras del experimental L8, cambian en cuanto a forma e intensidad, y las muestras que más se asemejan en la forma a la del colorante solo, son R4 y R8 que tienen en común la hidrotalcita y el mordiente (figura 7.159).

Como puede verse en la fotografía de la figura 7.158 en la mayoría de los casos se obtienen colores apagados, pardos. Sólo en tres de las muestras se obtienen tonos rojizos. Además en este caso vuelve a darse una incompatibilidad clara entre el colorante y la resina, y se forman agregados que impiden una coloración homogénea. Estos fenómenos se analizan a continuación en el espacio CIELAB.

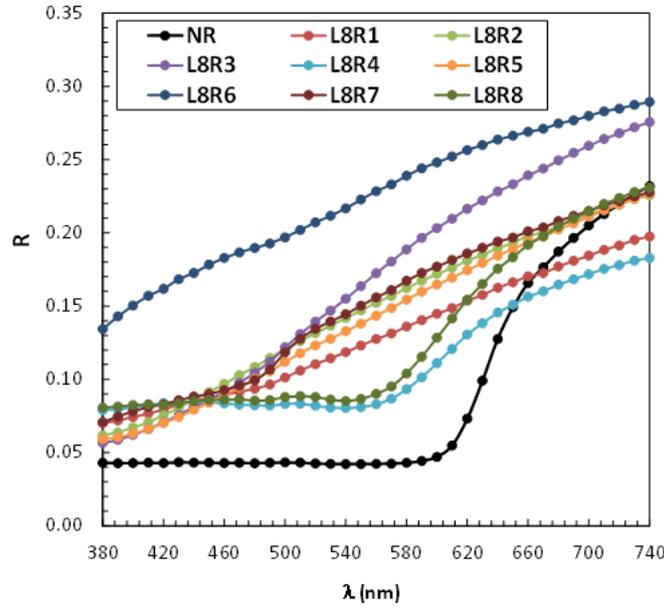


Figura 7.157: Espectros de reflectancia $\rho(\lambda)$, de las muestras de bionanocompuestos al 10% de carga del colorante natural NR, y los nanopigmentos preparados con éste según las condiciones experimentales L8(R1-R8).

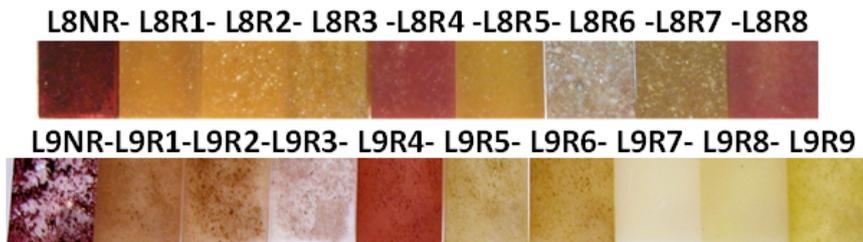


Figura 7.158: Fotografía de las resinas curadas con el 10% arriba (L8) y 5% bajo (L9) del colorante natural NR, y los materiales compuestos generados a partir de los experimentales L8 y L9, respectivamente.

Tomando las muestras como si fuesen sólidas, de nuevo se representan en el espacio CIELAB, y se observa que las diferencias espectrales, se traducen en diferencias notables en el color percibido entre las muestras. Las únicas muestras que tienen una tonalidad puramente roja son la referencia NR, y las de los experimentales

R4 y R8, el resto son pardos. La muestra más clara es la R6 que se preparó con montmorillonita a pH ácido, y sin modificadores (figura 7.159).

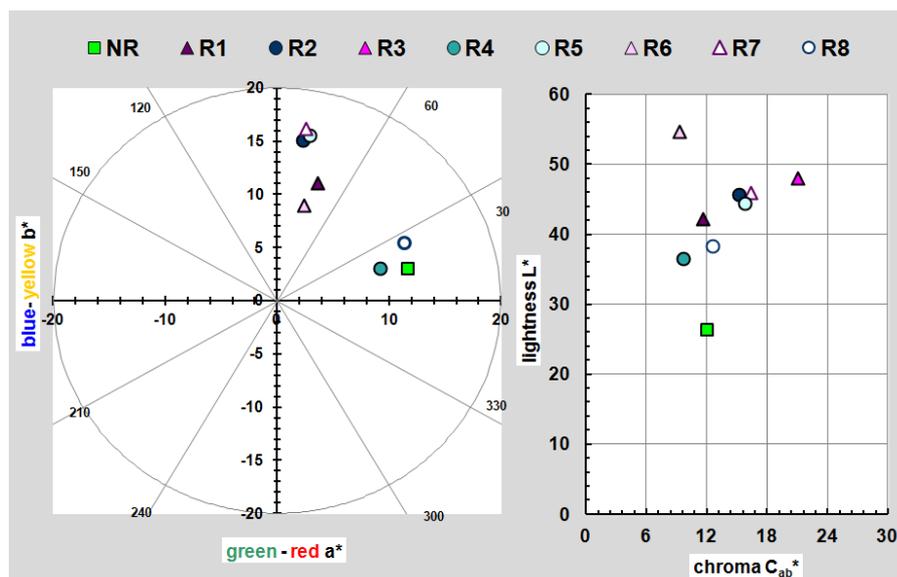


Figura 7.159: Representación gráfica CIELAB de los materiales compuestos generados a partir del colorante NR y de los nanopigmentos del experimental L8, iluminante patrón CIE D65 y observador patrón CIE-1964 XYZ. Izquierda: diagrama de cromía CIE-a*b*; derecha: diagrama CIE-C_{ab}*L*.

En las muestras R4 y R8 no se observan variaciones significativas en cuanto al tono de la referencia aunque ambas son ligeramente más claras que esta. En las dos se obtienen diferencias de color por encima de 10 unidades de ΔE_{ab}^* (tabla 7.28), pero la compatibilidad con la resina es evidente y se obtienen colores uniformes, cosa que no ocurre con la muestra tomada como referencia NR. En este caso las diferencias de color se deben principalmente a la claridad, y en cuanto a tono son prácticamente iguales que la referencia: $\Delta L^* > \Delta C_{ab}^* > \Delta H_{ab}^*$ (figura 7.160).

Las muestras preparadas al 5% con el L9 muestran una tendencia similar a las anteriores, de forma que obtienen colores mucho más anaranjados y amarillentos en casi todas las muestras.

A nivel espectral se puede ver que la forma de las curvas cambia totalmente con respecto a la que se ha tomado como referencia, y que la intensidad en algunas es muy superior, lo cual se traducirá en diferencias de claridad (figura 7.161).

Tabla 7.28: Valores calculados en el espacio CIELAB bajo iluminante patrón CIE D65 y observador patrón CIE-1964 XYZ, de los materiales compuestos por los nanopigmentos del L8 y los de la muestra de resina con el colorante sólo NR. Diferencias de color ΔE_{ab}^* de las muestras tomando como referencia la resina con el colorante NR.

REF	L*	a*	b*	C* _{ab}	h _{ab} (deg)	ΔE_{ab}^* (NR)
NR	26.41	11.66	3.02	12.04	14.52	-
R1	42.17	3.66	11.08	11.66	71.73	19.43
R2	45.61	2.34	15.01	15.19	81.14	24.48
R3	48.05	4.25	20.66	21.09	78.37	28.88
R4*	36.47	9.22	2.96	9.68	17.83	10.35
R5	44.48	2.97	15.49	15.77	79.14	23.61
R6	54.65	2.43	8.95	9.27	74.80	30.29
R7	46.01	2.63	16.18	16.39	80.76	25.27
R8*	38.25	11.32	5.46	12.57	25.74	12.10

*Candidatos más interesantes por uniformidad tonalidad y colorido.

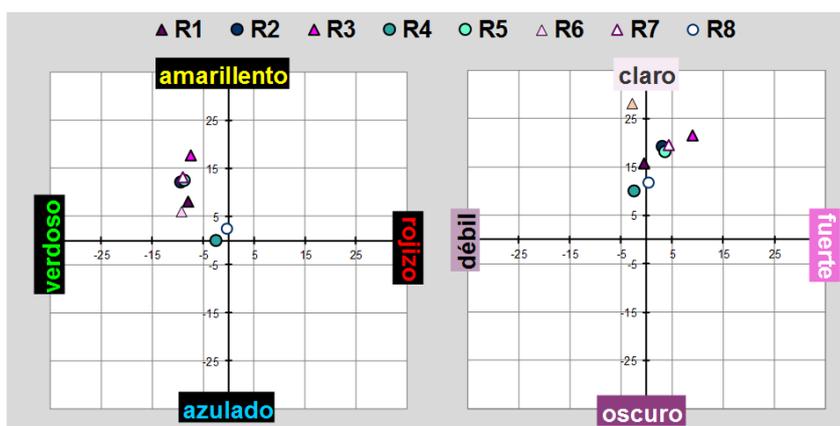


Figura 7.160: Representación gráfica de las diferencias parciales de color de los materiales compuestos por los nanopigmentos del L8 con respecto a la muestra de resina con el colorante original NR, en el espacio CIELAB bajo iluminante D65 y observador patrón CIE-1931 XYZ. Izquierda: diagrama $\Delta a^*-\Delta b^*$; derecha: diagrama $\Delta C_{ab}^*-\Delta L^*$.

Observando la fotografía anterior (figura 7.158), se evidencia la falta de compatibilidad entre el colorante NR, y la bioresina, dejando muchas zonas sin color. Aunque se tomen todas las muestras como sólidas para describir el color, la más interesante y sobre la que se centrará el análisis es la L9R4, en la que se realizó la síntesis con hidrotalcita sin calcinar, con el mordiente después del colorante.

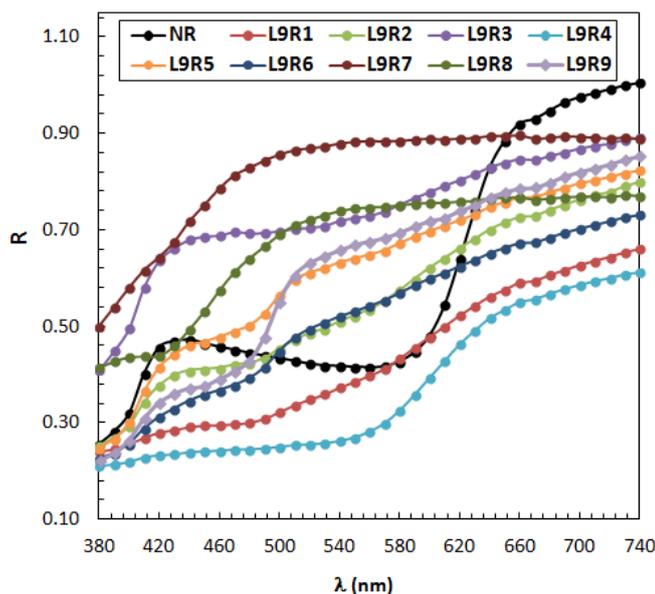


Figura 7.161: Espectros de reflectancia $\rho(\lambda)$, de las muestras de bionanocompuestos al 5 % de carga del colorante natural NR, y los nanopigmentos preparados con éste según las condiciones experimentales L9 (R1-R9).

En el espacio CIELAB, sólo tienen una tonalidad rojiza las muestras L9NR, y L9R4. Esta última comentada además es la más oscura de todas. El resto son pardas o amarillas, como se pudo comprobar visualmente (figura 7.162). Por otro lado destaca que en estas muestras, en la mayoría los colores que se obtienen están más saturados que los de la referencia, aunque excepto L9R4 y L9R1, el resto son todos más claros (figura 7.163).

Las diferencias de color que se calcula a partir de los valores de L^* , a^* y b^* , son del mismo orden de magnitud que con el L8, siendo la muestra L9R1 la que menor diferencia obtiene con 13.91 unidades de ΔE_{ab}^* . La muestra más interesante a nivel de color, por la obtención de un rojo saturado y uniforme, L9R4 también es muy diferente a la del colorante solo, con 15.38 unidades de ΔE_{ab}^* (tabla 7.29). Las diferencias entre la muestra destacada L9R4 y la referencia L9NR son principalmente por claridad y en este caso, al contrario que en las muestras del L8, la referencia es más clara que la muestra L9R4 uniformemente dispersada: $\Delta L^* > \Delta C_{ab}^* > \Delta H_{ab}^*$.

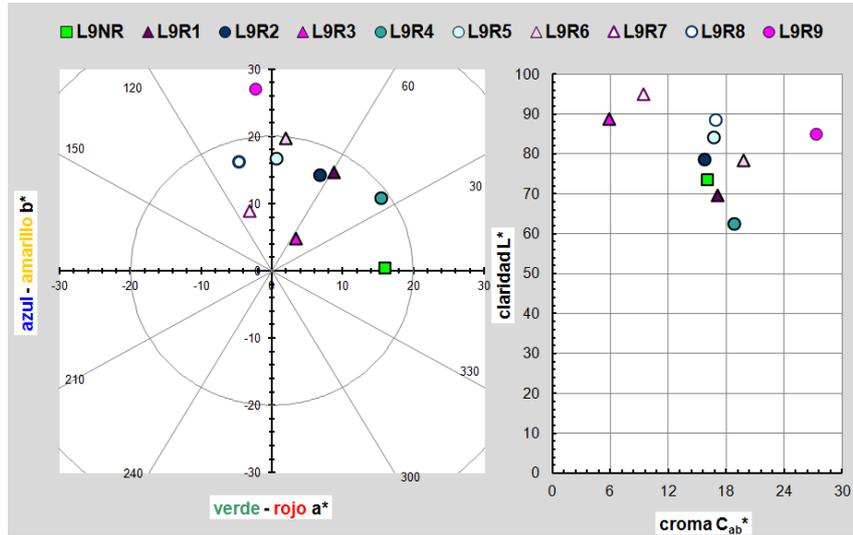


Figura 7.162: Representación gráfica CIELAB de los materiales compuestos generados a partir del colorante NR y de los nanopigmentos del experimental L9, iluminante patrón CIE D65 y observador patrón CIE-1964 XYZ. Izquierda: diagrama de cromía CIE- a^*b^* ; derecha: diagrama CIE- $C_{ab}^*L^*$.

Tabla 7.29: Valores calculados en el espacio CIELAB bajo iluminante patrón CIE D65 y observador patrón CIE-1964 XYZ, de los materiales compuestos por los nanopigmentos del L9 y los de la muestra de resina con el colorante sólo NR. Diferencias de color ΔE_{ab}^* de las muestras tomando como referencia la resina con el colorante NR.

REF	L^*	a^*	b^*	C_{ab}^*	h_{ab} (deg)	$\Delta E_{ab}^*(NR)$
L9NR	72.27	6.91	-0.47	6.93	356.12	-
L9R1	67.63	8.47	12.60	15.18	56.09	13.95
L9R2	76.77	6.09	13.95	15.22	66.39	15.13
L9R3	88.00	1.53	6.42	6.60	76.58	18.00
L9R4*	60.24	11.63	7.87	14.04	34.07	15.38
L9R5	82.78	1.00	18.72	18.75	86.93	22.67
L9R6	76.46	2.81	20.79	20.98	82.29	22.06
L9R7	94.64	-4.14	13.38	14.01	107.19	28.54
L9R8	87.77	-4.42	20.79	21.26	102.00	28.65
L9R9	83.06	0.47	28.57	28.58	89.06	31.65

*Candidato más interesante por uniformidad tonalidad y colorido.

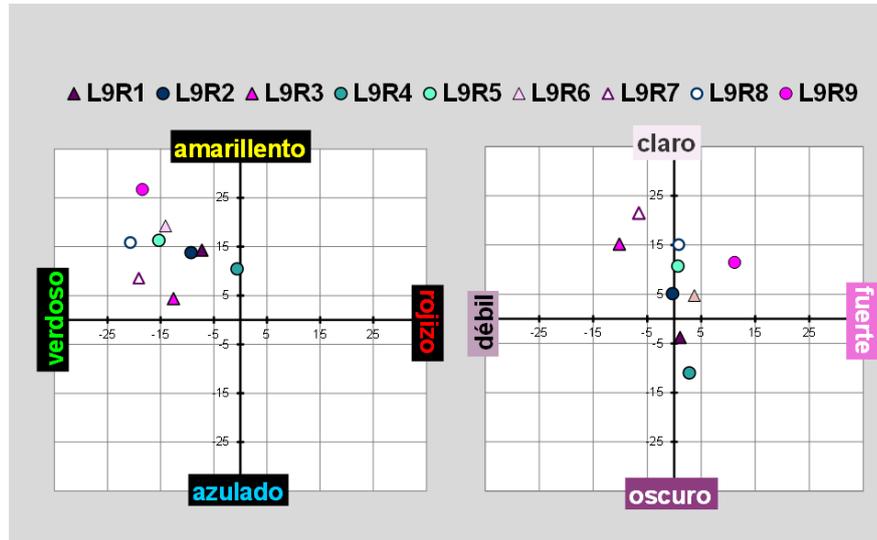


Figura 7.163: Representación gráfica de las diferencias parciales de color de los materiales compuestos por los nanopigmentos del L9 con respecto a la muestra de resina con el colorante sólo NR, en el espacio CIELAB bajo iluminante D65 y observador patrón CIE-1931 XYZ. Izquierda: diagrama $\Delta a^* - \Delta b^*$; derecha: diagrama $\Delta C_{ab}^* - \Delta L^*$.

Conclusiones parciales de CIELAB

El objetivo en esta sección no es imitar el color en todos los casos de la muestra tomada como referencia con el colorante natural, sino describir los cambios ocurridos en cuanto al color percibido al intercambiar los colorantes con las nanoarcillas, y detectar los problemas por falta de homogeneidad y los de destrucción de la materia colorante. Se destacan los casos en los que la dispersión en la bioresina se consigue con éxito, obteniendo colores uniformes, y aquellos en los que además se obtienen colores similares a los que se obtendrían con los colorantes naturales originales.

Con la clorofila las muestras con hidrotalcita son más oscuras que las de la muestra con el colorante original. En las muestras con los nanopigmentos del L9, hay casos en los que se obtienen colores mucho más amarillentas y claros. Esto ocurre si no se modifica la montmorillonita, o si se emplea la hidrotalcita calcinada modificada con el tensoactivo. En el resto de casos la tonalidad, y croma son muy parecidas a los de la referencia. Por tanto se consigue imitar el color de la muestra con el colorante, mejorando además la uniformidad y compatibilidad de la clorofila con la bioresina. La falta de homogeneidad en estas muestras tan oscuras sólo se evidencia en las

muestras L9G2, L9G3, L8G7 con montmorillonita, por la formación de agregados, y L9G8 con la hidrotalcita calcinada, por la aparición de partículas blancas.

Con los colorantes naranja y rojo las diferencias de color con respecto a la referencia se disparan. En el menor de los casos se obtienen ΔE_{ab}^* alrededor de 10. En ambos casos hay condiciones en las que cambia totalmente la tonalidad del colorante, o incluso llega a destruirse la capacidad de coloración.

Las condiciones en las que se obtienen colores más fuertes y anaranjados para el β -caroteno son L8O3, L8O5 y L9O7, siendo muestras homogéneas y que tienen en común la interacción del tensoactivo y el silano en las tres clases de nanoarcilla (M, H y HC). Cuando se encuentra la presencia del mordiente se pierde intensidad en la coloración de los materiales.

Con el NR, ocurre lo contrario que con el β -caroteno, de forma que la presencia del mordiente es la que conlleva a la obtención de muestras rojizas, y con colores intensos y uniformes, garantizando la compatibilidad de nanopigmento y bioresina. Esto se manifiesta en la tonalidad rosada y fuerte de las muestras L8R4, L8R8 y L9R4, en todos los casos con hidrotalcita sin calcinar. En este caso la hidrotalcita calcinada de partida, no consigue obtener muestras con color rojo en ninguna de las condiciones experimentales.

7.4.2 Rendimiento de color

A partir de las reflectancias espectrales de las muestras se calcularon los coeficientes de Kubelka-Munk, y con ellos se realizó el cálculo de las propiedades de los materiales colorantes caracterizados, como su transparencia, o poder de coloración. Estas variables resultan útiles para comparar el rendimiento colorimétrico de las resinas con los diferentes materiales colorantes.

Se han calculado los siguientes atributos para los materiales coloreados con el menor porcentaje de materia colorante 1%, con el fin de evitar al máximo la generación de agregados y con ellos, colores no uniformes:

- Transparencia (T)
- Poder de coloración (ϕ)
- Poder de coloración · Transparencia (L)
- Grado de transparencia y poder de coloración (G)

Se muestran los valores obtenidos de los atributos calculados en tablas ([tabla 7.30](#) y [tabla 7.31](#)), y se representan gráficamente los valores del grado de transparencia y poder de coloración (G), para cada una de las muestras ([figura 7.164](#) y [figura 7.165](#)). En la mayoría de los casos los valores de los cuatro atributos disminuyen en las muestras con los nanopigmentos, hecho que se puede explicar por la diferencia de concentración real de materia colorante en el sistema, o por la mala dispersión de los tres colorantes en la bio-resina, y la formación de agregados.

En las gráficas puede verse que el grado de coloración por transparencia de los bionanocompuestos generados disminuye con el espesor de las muestras. En este caso las muestras del experimental L8, se curaron con el doble de material que las del experimental L9, con lo que la opacidad de las muestras del L8 es superior, explicando este efecto. Lo que se hará a continuación es comparar el efecto de los factores de síntesis en cada experimental, con el fin de explicar las diferencias entre los valores obtenidos para cada atributo en ambos experimentales.

Tabla 7.30: Valores calculados de Transparencia (T), poder de coloración (ϕ), poder de coloración*Transparencia (L) y grado de poder de coloración*Transparencia(G), para los materiales compuestos por la bioresina con el 1% de los colorantes naturales NG, NO, y NR, y las muestras preparadas con los nanopigmentos del experimental L8[1-8]

1 %	T	L	ϕ	G
L8NG	0.8104	2.9395	3.6273	0.8710
L8G1	0.3755	0.6437	1.7146	0.6608
L8G2	0.1630	0.5991	3.6743	0.6487
L8G3	0.0176	0.4832	27.3902	0.6122
L8G4	0.0063	0.5206	82.3798	0.6249
L8G5	0.0593	0.4870	8.2095	0.6135
L8G6	0.2553	0.5782	2.2646	0.6428
L8G7	1.6557	0.6863	0.4145	0.6715
L8G8	0.0163	0.4410	26.9880	0.5965
L8NO	0.7791	1.8475	2.3713	0.8186
L8O1	1.2659	0.4227	0.3338	0.5892
L8O2	0.6703	0.3879	0.5786	0.5745
L8O3	0.5469	0.4982	0.9109	0.6174
L8O4	0.4791	0.2821	0.5887	0.5202
L8O5	0.5812	0.5289	0.9101	0.6276
L8O6	0.9745	0.0625	0.6416	0.2966
L8O7	0.1866	0.1235	0.6619	0.3886
L8O8	0.4621	0.2863	0.6197	0.5228
L8NR	1.4369	0.2345	0.1632	0.4894
L8R1	1.3083	0.2896	0.2213	0.5247
L8R2	0.8626	0.3526	0.4087	0.5582
L8R3	0.9475	0.4012	0.4235	0.5803
L8R4	0.8631	0.3808	0.4411	0.5713
L8R5	0.9605	0.3390	0.3529	0.5515
L8R6	0.3259	0.1403	0.4305	0.4077
L8R7	0.9918	0.3691	0.3721	0.5660
L8R8	0.8224	0.4056	0.4932	0.5822

Se analizan en primer lugar los resultados de maximizar las cuatro respuestas, con los factores del experimental L8. En todos los casos se ha supuesto que el resultado óptimo de la variable es el máximo, aunque esto dependería siempre de la aplicación final del material estudiado. Por ejemplo empezando por analizar la transparencia de los materiales incluyendo los resultados de los tres bloques, si se buscara obtener las muestras lo más transparentes posible, la arcilla sería el factor más influyente, y el mejor resultado se obtiene con la montmorillonita (figura 7.166).

Tabla 7.31: Valores calculados de Transparencia (T), poder de coloración (ϕ), poder de coloración*Transparencia (L) y grado de poder de coloración*Transparencia(G), para los materiales compuestos por la bioresina con el 1% de los colorantes naturales NG, NO, y NR, y las muestras preparadas con los nanopigmentos del experimental L9[1-9]

1 %	T	L	ϕ	G
L9NG	0.0635	0.5175	8.1504	0.6239
L9G1	0.1466	0.4296	2.9300	0.5921
L9G2	0.7193	0.0958	0.1331	0.3522
L9G3	0.7018	0.0681	0.0970	0.3071
L9G4	0.0494	0.4147	8.3906	0.5860
L9G5	0.0152	0.4613	30.4458	0.6043
L9G6	0.0330	0.3804	11.5317	0.5712
L9G7	0.0839	0.3110	3.7064	0.5368
L9G8	0.0738	0.2735	3.7033	0.5150
L9G9	0.0694	0.3608	5.1989	0.5621
L9NO	3.6549	0.0053	0.0015	0.0979
L9O1	0.5212	0.0434	0.0833	0.2545
L9O2	0.7786	0.0017	0.0022	0.0572
L9O3	0.5814	0.0000	0.0000	0.0004
L9O4	0.6385	0.0223	0.0350	0.1901
L9O5	0.7430	0.0063	0.0084	0.1058
L9O6	0.6817	0.0042	0.0062	0.0876
L9O7	0.5052	0.0440	0.0870	0.2558
L9O8	0.1766	0.0607	0.3436	0.2929
L9O9	0.4114	0.0660	0.1603	0.3032
L9NR	0.8293	0.0000	0.0000	0.0009
L9R1	0.5590	0.0079	0.0142	0.1182
L9R2	0.8043	0.0001	0.0001	0.0132
L9R3	0.5261	0.0000	0.0000	0.0003
L9R4	0.6850	0.0015	0.0022	0.0538
L9R5	0.9346	0.0000	0.0000	0.0005
L9R6	0.6405	0.0035	0.0055	0.0806
L9R7	0.1004	0.0091	0.0903	0.1259
L9R8	0.1347	0.0085	0.0630	0.1221
L9R9	0.8154	0.0005	0.0006	0.0303

En el gráfico de pareto que ninguno de los factores es significativo, pero la arcilla y la interacción entre el tensoactivo y el mordiente AB quedan muy cerca de serlo. Se realizaron pruebas eliminando los efectos simples menos importantes, y se anotan los p-valores obtenidos en rojo en el gráfico. Así la arcilla y la interacción AB son significativas.

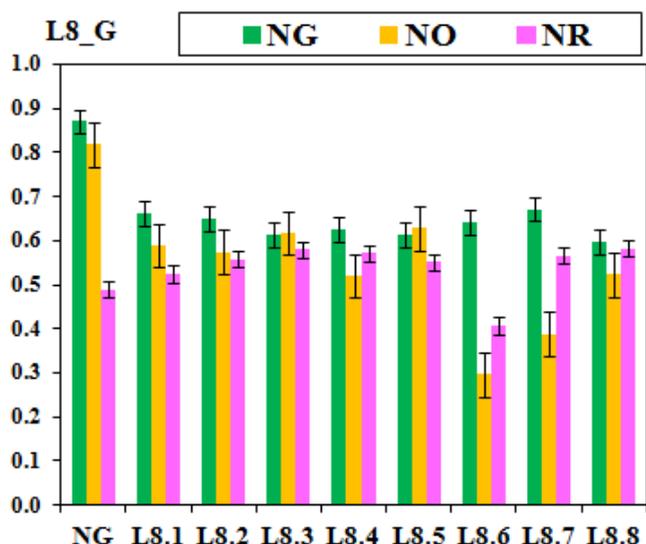


Figura 7.164: Representación gráfica del grado de transparencia y poder de coloración (G), para cada una de las muestras en función del colorante (NG, NO y NR), y de las condiciones del experimental L8(1-8).

Los efectos de las interacciones son relevantes en la respuesta de la transparencia, y como puede verse en el gráfico de las interacciones (figura 7.167) el tensoactivo y el mordiente deben estar en conjunto, si se pretende obtener el máximo valor de transparencia, y lo mismo ocurre con la interacción menos significativa entre el tensoactivo y el silano AE.

Para la respuesta del poder de coloración de las muestras ϕ , en el gráfico de pareto no aparece ningún factor como significativo, y en este caso, no se consigue que ninguno de los factores alcance la significación. El factor con más peso sería el mordiente aun sin ser significativo (figura 7.168).

En el gráfico de interacciones se observa que no hay interacción entre el tensoactivo y el silano AE, y si que hay ligera interacción entre el mordiente y el tensoactivo AB, que actúa de forma negativa en estas valoraciones (figura 7.169). Los efectos de los factores en el poder de coloración por la transparencia (L) del material no son significativos. (figura 7.170). Por ello, aunque sí que se observa que hay interacción de nuevo entre el tensoactivo y el mordiente, o el silano (figura 7.171), estas interacciones no llegan a ser relevantes en esta respuesta.

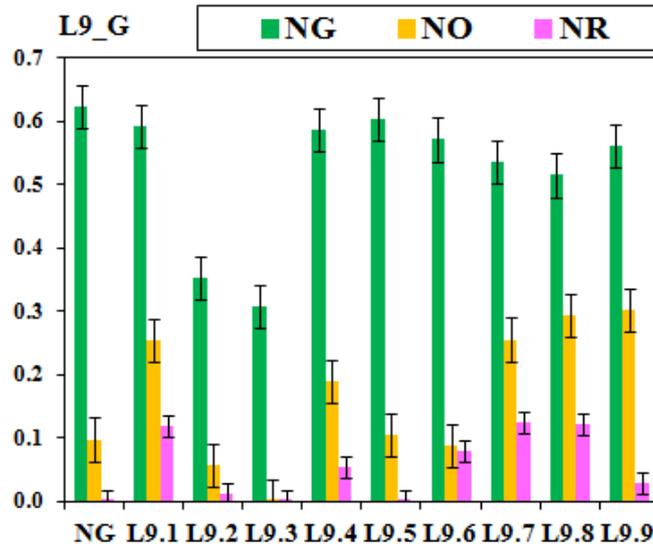


Figura 7.165: Representación gráfica del grado de transparencia y poder de coloración (G), para cada una de las muestras en función del colorante (NG, NO y NR), y de las condiciones del experimental L9(1-9).

Sin embargo en el grado de poder de coloración por la transparencia (G) se ve más afectado por los factores y los niveles empleados, quedando al borde de la significación la interacción entre el tensoactivo y el silano AE, como efecto más relevante, seguido del empleo del tensoactivo. En este caso la interacción actúa de forma negativa, por lo que si se pretende obtener el mayor grado de poder de coloración a igual transparencia en esta bioresina, se deben emplear nanopigmentos con tensoactivo o silano, pero no combinarlos ambos. El efecto es ligeramente superior si está el silano, sin el tensoactivo.

Por último se evalúan en conjunto los efectos de los colorantes naturales (bloque). Como se observa en todos los casos hay diferencias significativas entre al menos uno de los colorantes y el resto (figura 7.174).

Las muestras con el colorante NR, son las que mayor transparencia consiguen a diferencia de las del NG, mientras que las del colorante NO quedan entre los resultados de ambos colorantes sin que se puedan asegurar las diferencias entre las respuestas medias.

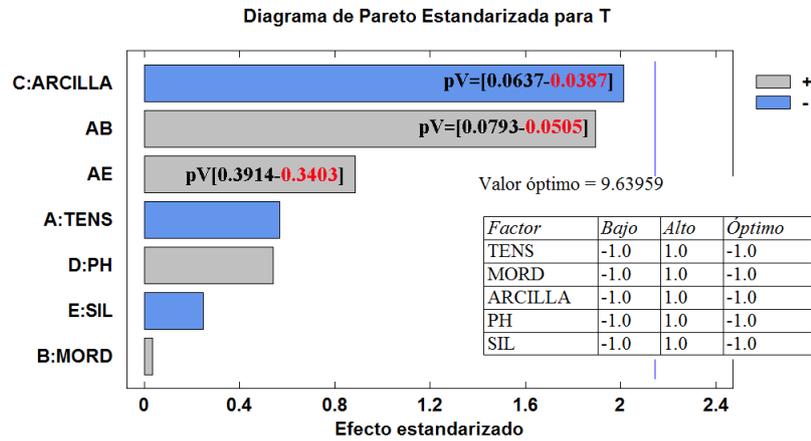


Figura 7.166: Gráfico de Pareto para la evaluación de la significatividad de los factores del experimental L8, con el objetivo de maximizar la respuesta tomada como la transparencia (T) de los materiales, incluyendo los resultados de los nanopigmentos con los tres colorantes naturales.

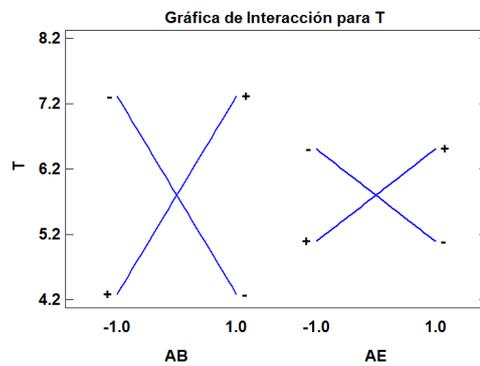


Figura 7.167: Gráfico del efecto de las interacciones entre el tensoactivo y el mordiente AB, o el silano AE, en la respuesta tomada como la transparencia (T) de los materiales, incluyendo los resultados de los nanopigmentos con los tres colorantes naturales.

Por otro lado para el resto de variables calculadas, como el poder de coloración, o las variables calculadas a partir de este, se obtienen los resultados máximos con las muestras del NG. No se encuentran diferencias significativas entre aplicar las muestras con el NO o el NR.

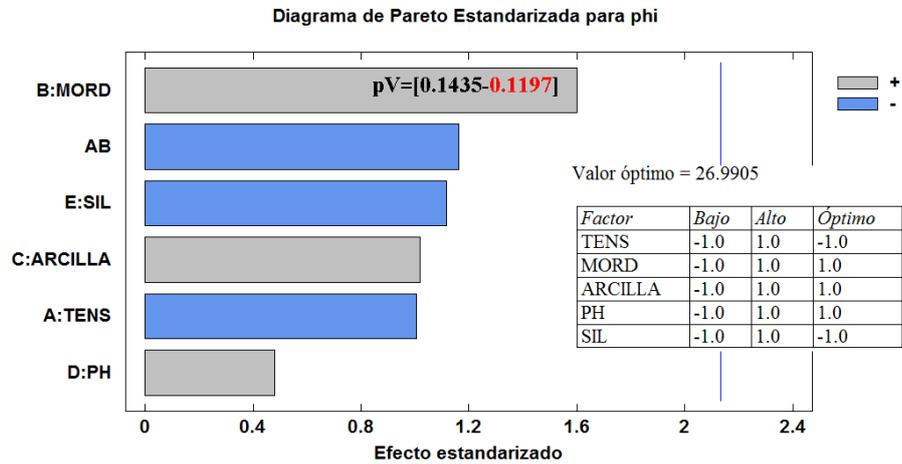


Figura 7.168: Gráfico de Pareto para la evaluación de la significatividad de los factores del experimental L8, con el objetivo de maximizar la respuesta tomada como el poder de coloración (ϕ) de los materiales, incluyendo los resultados de los nanopigmentos con los tres colorantes naturales.

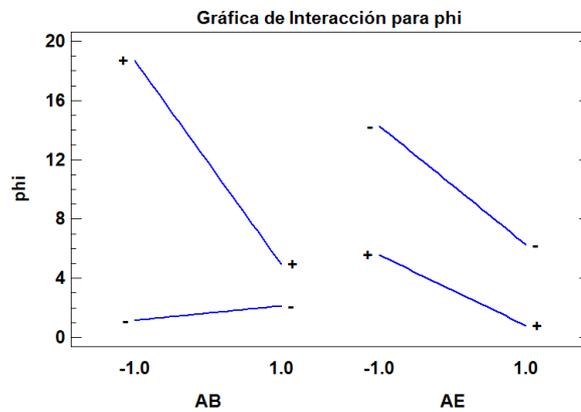


Figura 7.169: Gráfico del efecto de las interacciones entre el tensoactivo y el mordiente AB, o el silano AE, en la respuesta tomada como el poder de coloración (ϕ) de los materiales, incluyendo los resultados de los nanopigmentos con los tres colorantes naturales.

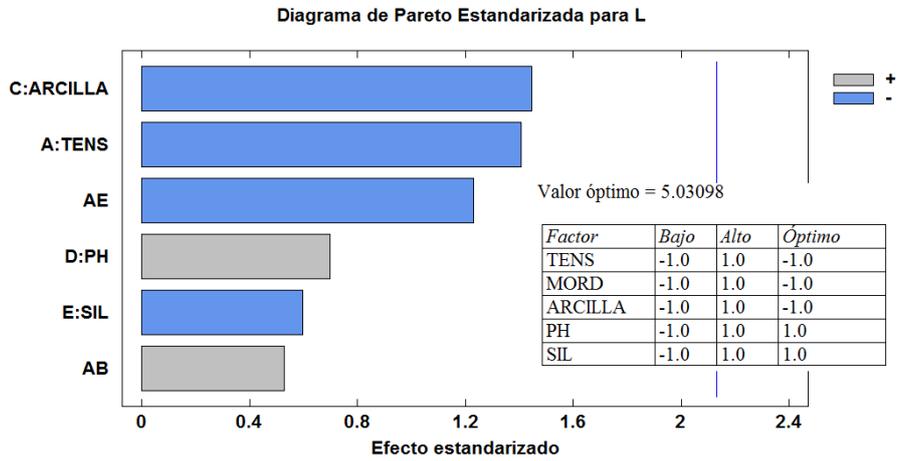


Figura 7.170: Gráfico de Pareto para la evaluación de la significatividad de los factores del experimental L8, con el objetivo de maximizar la respuesta tomada como el poder de coloración por transparencia (L) de los materiales, incluyendo los resultados de los nanopigmentos con los tres colorantes naturales.

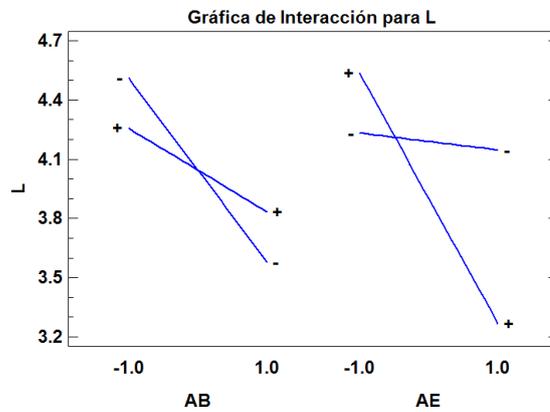


Figura 7.171: Gráfico del efecto de las interacciones entre el tensoactivo y el mordiente AB, o el silano AE, en la respuesta tomada como el poder de coloración por transparencia (L) de los materiales, incluyendo los resultados de los nanopigmentos con los tres colorantes naturales.

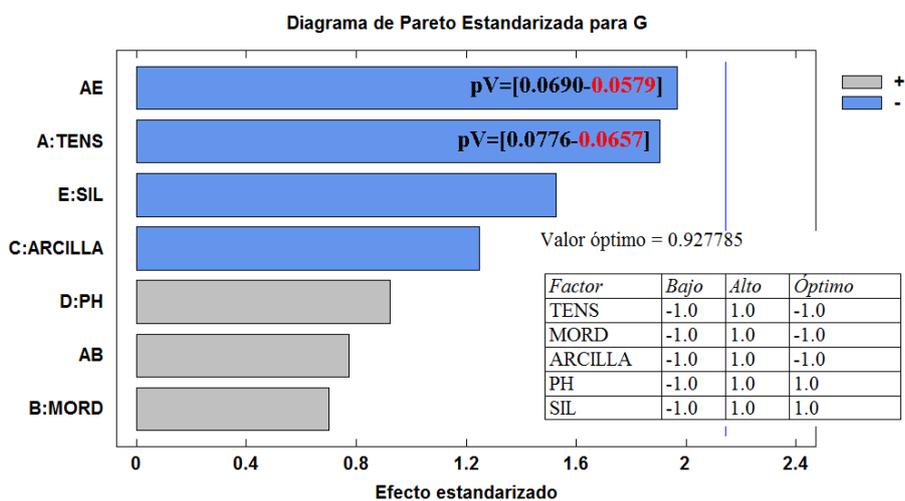


Figura 7.172: Gráfico de Pareto para la evaluación de la significatividad de los factores del experimental L8, con el objetivo de maximizar la respuesta tomada como el grado de poder de coloración por transparencia (G) de los materiales, incluyendo los resultados de los nanopigmentos con los tres colorantes naturales.

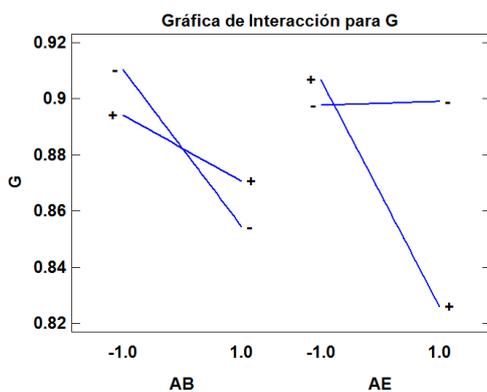


Figura 7.173: Gráfico del efecto de las interacciones entre el tensioactivo y el mordiente AB, o el silano AE, en la respuesta tomada como el grado de poder de coloración por transparencia (G) de los materiales, incluyendo los resultados de los nanopigmentos con los tres colorantes naturales.

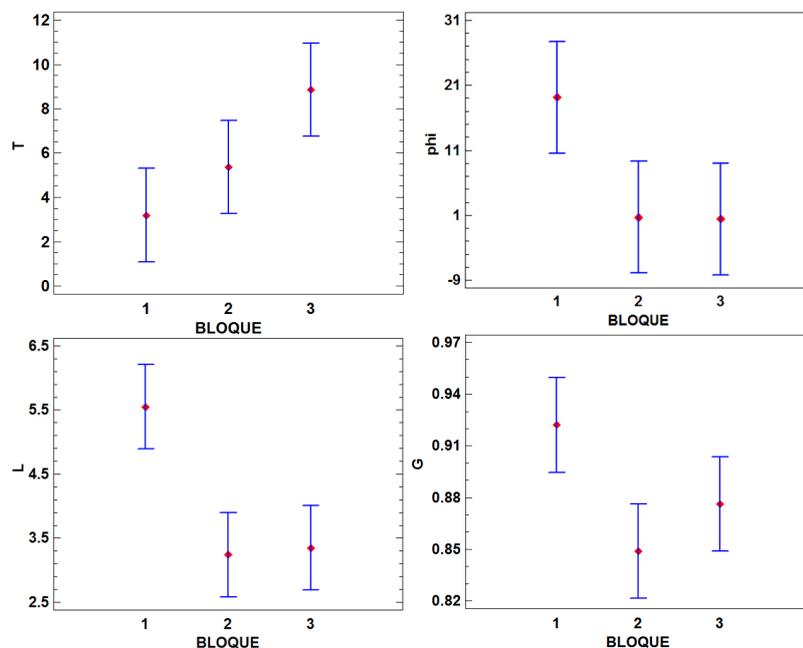


Figura 7.174: Gráfico del efecto de los bloques considerados en función del colorante natural: 1-NG, 2-NO, 3-NR, en las respuestas medias de las variables:transparencia (T), poder de coloración ϕ , poder de coloración por transparencia (L) y grado de poder de coloración por transparencia (G).

Se procede con la evaluación de los efectos del momento de adición de los modificadores, o del calcinado previo de la hidrotalcita (L9). Primero se evalúan los efectos en la transparencia de los materiales. En este caso el efecto sobre el valor medio de T es significativo con el empleo del mordiente, la arcilla y el colorante natural (bloque).

Para maximizar la transparencia o bien no se debe emplear el mordiente, o debe intercalarse en la arcilla después del colorante. En cuanto a la nanoarcilla, el empleo de la montmorillonita garantiza el mayor valor de transparencia, mientras que no habría suficiente diferencia entre los valores de transparencia de las muestras con hidrotalcita sin calcinar y montmorillonita (figura 7.175).

Con el poder de coloración ϕ , sólo es significativa la arcilla, y el colorante natural, mientras que no se observan diferencias lo suficientemente importantes entre el empleo de los modificadores antes o después del colorante.

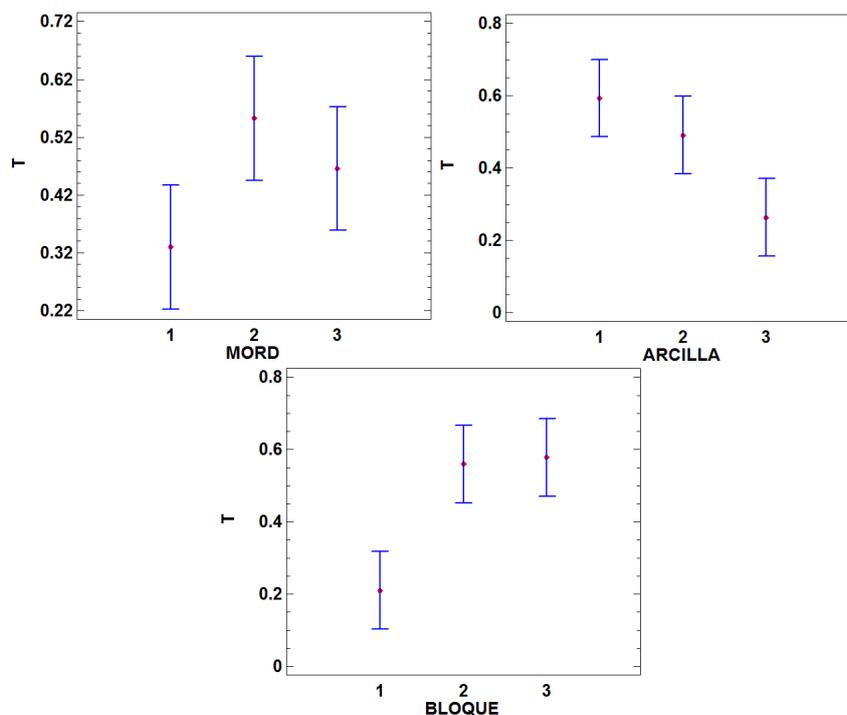


Figura 7.175: Gráfico del efecto en el valor medio de la transparencia de los materiales (T) en función de los factores: BLOQUE [1-NG, 2-NO, 3-NR], ARCILLA [1-montmorillonita, 2-hidrotalcita y 3-hidrotalcita calcinada], y MORDIENTE [1-Antes, 2-después, 3-sin].

La única arcilla en la que obtienen materiales con poder de coloración superior con respecto a las otras es la hidrotalcita sin calcinar, y el colorante con el que se obtienen los valores máximos es la clorofila (NG) (figura 7.176). Esta misma tendencia ocurre con el valor del rendimiento por transparencia de los materiales compuestos (L), acentuándose más la diferencia entre los resultados con el colorante NG del resto (figura 7.177).

Para finalizar, se observa que la variable en la que más factores muestran un efecto significativo en su valor medio, es el grado del poder de coloración por transparencia (G). En este caso excepto con el silanos, todos los factores tienen al menos un nivel, en el que la respuesta es significativamente distinta a otro, aunque como queda muy cercano de ser significativo el efecto en el silano, este también se incluye en la figura con el resto de gráficos.

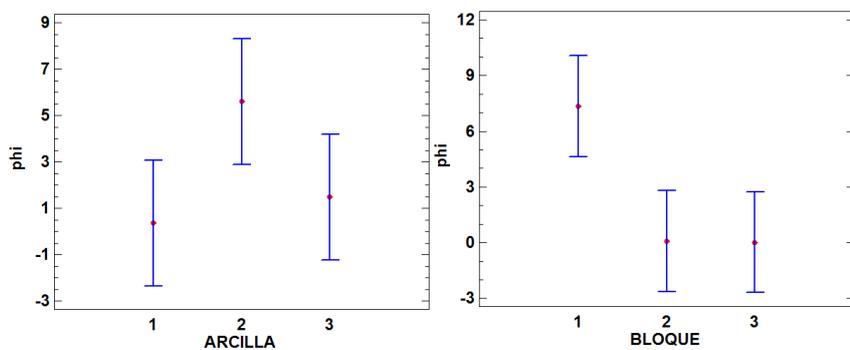


Figura 7.176: Gráfico del efecto en el valor medio del poder de coloración (ϕ) de los materiales en función de los factores: BLOQUE [1-NG, 2-NO, 3-NR] y ARCILLA [1-montmorillonita, 2-hidrotalcita y 3-hidrotalcita calcinada].

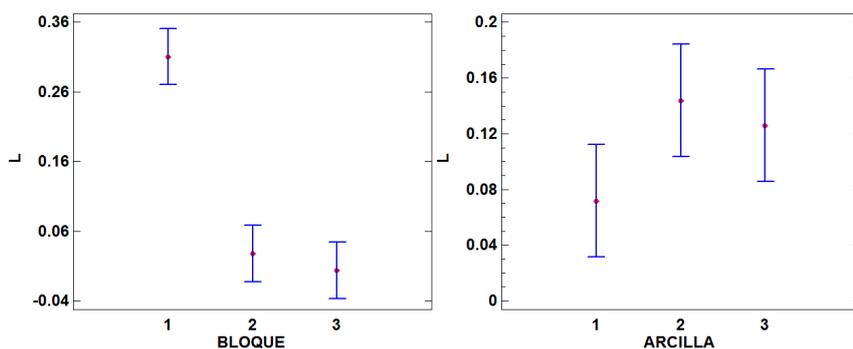


Figura 7.177: Gráfico del efecto en el valor medio del poder de coloración por transparencia (L) de los materiales en función de los factores: BLOQUE [1-NG, 2-NO, 3-NR] y ARCILLA [1-montmorillonita, 2-hidrotalcita y 3-hidrotalcita calcinada].

Siempre que se desee conseguir muestras con un elevado grado de poder de coloración independientemente de la transparencia, se deben emplear los tres modificadores del experimental L9, y además hacerlo antes del intercambio del colorante. Además es mejor emplear hidrotalcita calcinada, que hacerlos con la hidrotalcita sin calcinar, y la que peores resultados obtendría sería la montmorillonita. En este caso es el que más diferencias se obtienen entre los colorantes naturales, de modo que no sólo se puede decir que el rendimiento de las muestras con el verde es superior, sino que en este caso además, el de las muestras con el naranja, es superior al de las muestras con el rojo (figura 7.178).

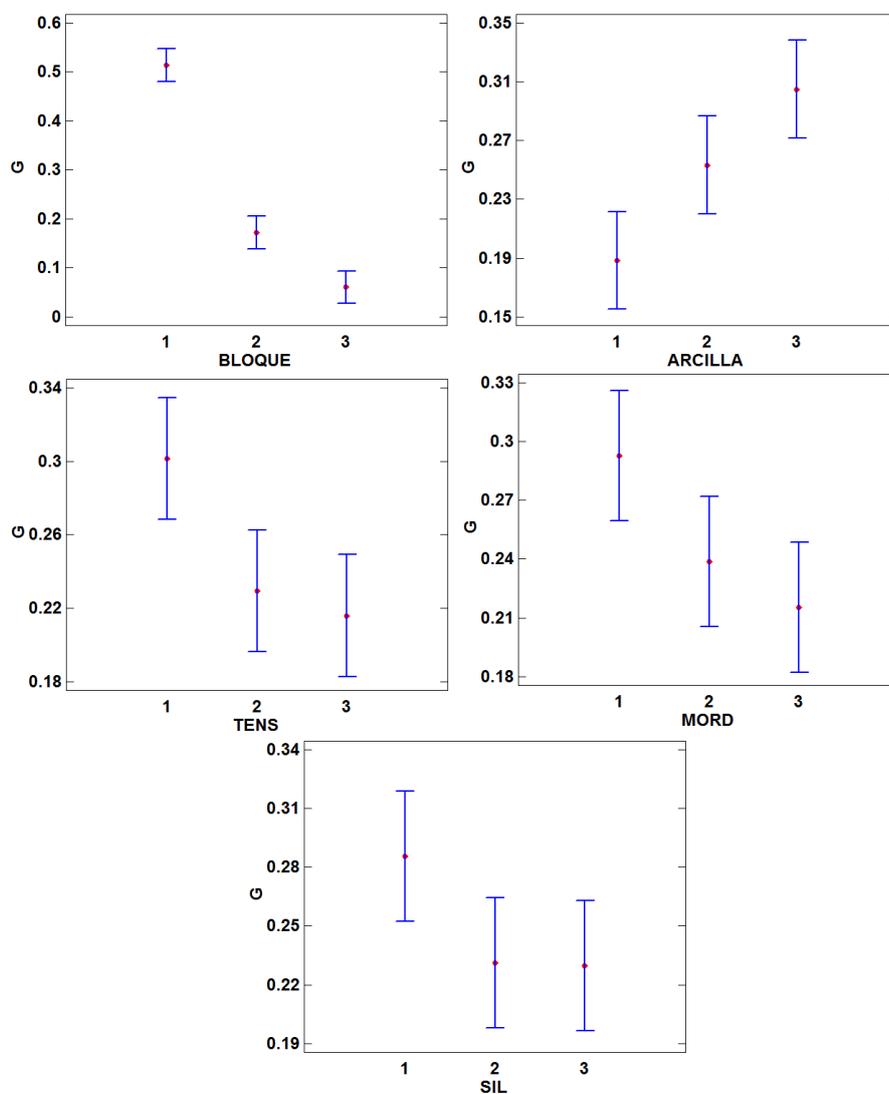


Figura 7.178: Gráfico del efecto en el valor medio del grado de poder de coloración por transparencia (G) de los materiales en función de los factores: BLOQUE [1-NG, 2-NO, 3-NR], ARCILLA [1-montmorillonita, 2-hidrotalcita y 3-hidrotalcita calcinada], los tres modificadores MORD, TENS y SIL [1-Antes, 2-después, 3-sin].

Antes de resumir las conclusiones parciales en este apartado, se estima conveniente aportar una fotografía con los candidatos más interesantes a nivel colorimétrico. En la [figura 7.179](#) se dispone el trío de muestras ordenadas por concentración, de los candidatos considerados más interesantes entre los nanopigmentos sintetizados en cada experimental, L8 y L9. Puede verse que resultará interesante estudiar el descenso de la concentración de nanopigmento en las muestras con el colorante NG, y por el contrario estudiar el incremento de concentración de los nanopigmentos con NO y NR, así como mejorar el sistema de dispersión de los nanopigmentos para evitar por completo la formación de agregados en la bioresina.

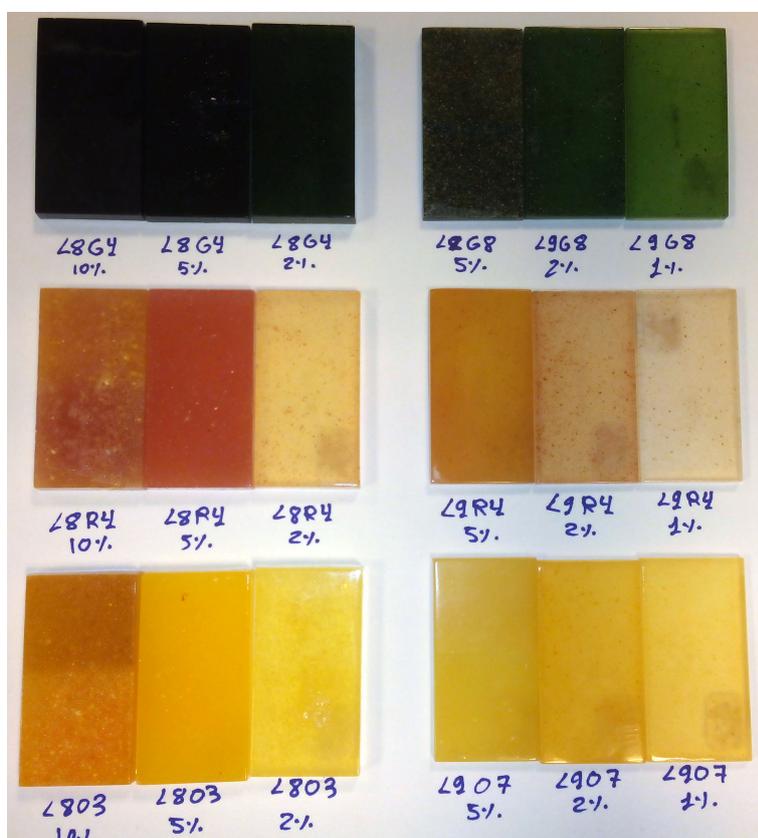


Figura 7.179: Fotografía de las muestras ordenadas por concentración, de los candidatos considerados más interesantes entre los nanopigmentos sintetizados en cada experimental, L8 y L9.

Conclusiones parciales del rendimiento colorimétrico

En los diseños experimentales se evalúan las variables calculadas a partir de los coeficientes $k(\lambda)$ y $s(\lambda)$, y lo primero que se concluye es que si se necesitan muestras con elevada transparencia, el colorante seleccionado debe ser el NR o el NO, mientras que si prima el poder de coloración de las muestras, la selección del colorante debe ser el NG.

Independientemente del colorante natural seleccionado, el efecto de las interacciones entre los modificadores es significativo en la mayoría de los casos analizados. Para obtener muestras más transparentes interesa incorporar simultáneamente el tensoactivo con el mordiente, y aunque no sea significativa, la interacción con el silano también tiene efectos positivos. Por otro lado la interacción entre el tensoactivo y el silano tiene efectos negativos en el grado del poder de coloración (G).

Para la transparencia de las muestras en general, la montmorillonita parece la arcilla más adecuada, pero no es real porque el efecto lo producen los aglomerados que se producen en casi todas las muestras con esta nanoarcilla, dejando zonas libres de nanopigmento en la bioresina, y dando falsos resultados de transparencia. Además la hidrotalcita con la que sí se consiguen muestras homogéneas en la mayoría de los casos, es la mejor selección para el grado del poder de coloración de las muestras.

El momento de incorporación de los tres modificadores es significativo, de modo que el mordiente debe incorporarse después, o no incorporarse para que las muestras sean más transparentes, mientras que este y los otros dos modificadores deben estar presentes e incorporarse antes que el colorante natural, para garantizar el máximo poder de coloración de las muestras a igual transparencia.

7.5 Solidez del color

En este apartado se va a analizar el comportamiento al envejecimiento acelerado por radiación UV-VIS del color de los materiales compuestos, y los resultados de las migraciones de color con el frote en húmedo de todas las muestras preparadas, con la finalidad de corroborar el refuerzo de los tres colorantes orgánicos escogidos, y a su vez, determinar las condiciones de síntesis de los nanopigmentos que optimicen los resultados de estos ensayos de solidez.

7.5.1 Degradación por radiación UV-VIS

Para este ensayo se empleó una cámara de envejecimiento acelerado por radiación UV-VIS, SolarBox 1500e y en la [figura 7.180](#) se observa el espectro de irradianza de la lámpara de Xenon empleada, realizándose el ensayo con el filtro “*SX05 Outdoor UV filter*”. El envejecimiento acelerado se ha controlado mediante la medición periódica de la reflectancia de todas las muestras introducidas en la cámara climática. En ambos ensayos se escogieron las muestras con mayor concentración de las materias colorantes, es decir al 10 % con el NG y los nanopigmentos realizados con éste según las condiciones experimentales del L8, y el resto de muestras de ambos experimentales al 5 %.

Se realizaron medidas de las zonas expuestas o destapadas, y las zonas tapadas con cartón cubierto de papel de aluminio, para ver el efecto del calor y la humedad en el mismo test. Las muestras se midieron con el mismo espectrofotómetro de esfera integradora empleado para la caracterización colorimétrica, antes de introducir las en la cámara climática (t_0), seguidamente se fueron sacando a distintos intervalos de tiempo (t_i) y midiendo de nuevo con el espectrofotómetro en las zonas tapadas y destapadas de cada muestra. Los ensayos se dieron por terminados cuando visualmente se apreciaba una clara diferencia de color por degradación en la zona destapada de las tres muestras con los colorantes naturales originales.

Se muestran las fotografías tomadas al final del ensayo de las muestras con los colorantes naturales, y los nanopigmentos de los experimentales L8 y L9 ([figura 7.181](#) y [figura 7.182](#)) y ya se pueden apreciar las diferencias de color entre las zonas tapadas y destapadas de la mayoría de las muestras. Las diferencias de color se relacionarán directamente con la degradación del colorante.

Con las reflectancias de las muestras medidas en diferentes tiempos de ensayo (t_i vs. t_0), se realizaron los cálculos de las diferencias de color relativas a las mismas muestras al inicio del ensayo. De este modo las muestras que obtengan mayor diferencia de color en cada instante medido, son aquellas que mayor degradación del colorante incorporado están sufriendo.

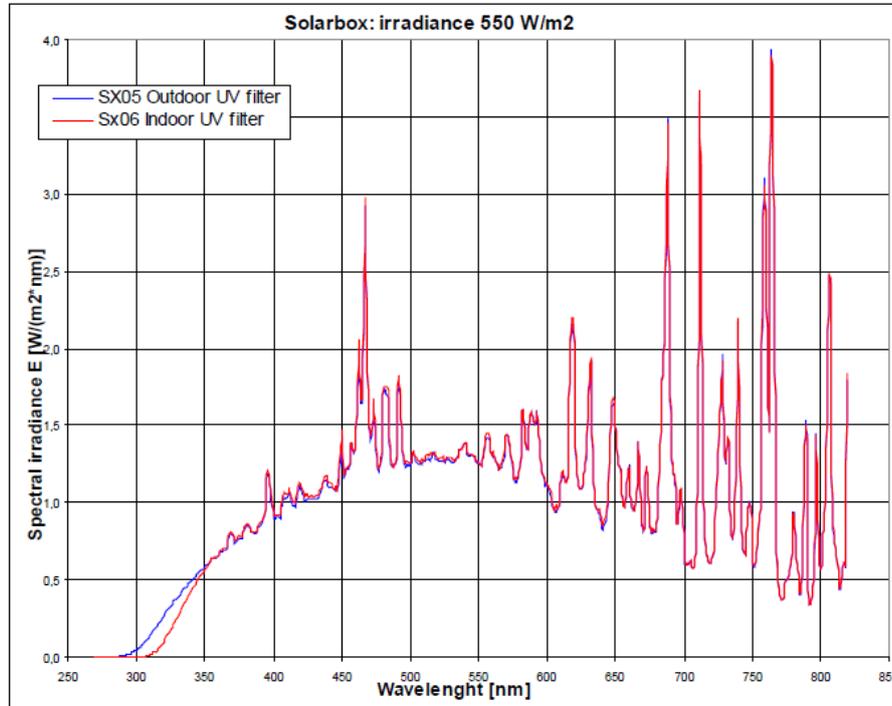


Figura 7.180: Irradianza espectral $E(\text{Wm}^2 \cdot \text{nm})$ de la lámpara de Xenon con filtros para simulación de exposición interior y exterior a la radiación solar.

Los cálculos de las diferencias de color ΔE_{ab}^* en el espacio CIELAB se normalizaron en función de la concentración en gramos de colorante en cada muestra ($\Delta E_{ab}^*(\text{g.colorante})$).

Las primeras muestras a analizar son las del NG con los nanopigmentos del L8. En la muestra en la que se incorpora el colorante original se alcanzan degradaciones de color elevadas, tanto en la zona cubierta como en la expuesta. Desde la primera medida a los 30 min, las diferencias de color en esta muestra con respecto a la misma a t_0 superan las dos unidades de ΔE_{ab}^* . Al finalizar el ensayo la diferencia de color de la parte tapada es superior a 18 unidades de ΔE_{ab}^* , y la de la zona destapada supera las 24 unidades ΔE_{ab}^* (figura 7.183). En cambio, en las muestras con los nanopigmentos las diferencias de color quedan entre 3 y 4 unidades de ΔE_{ab}^* en la zona destapada, y por debajo de dos unidades de ΔE_{ab}^* en la zona tapada.



Figura 7.181: Fotografía de las muestras al finalizar el ensayo de envejecimiento acelerado en la cámara climática SolarBox1500e para las muestras de resina con los tres colorantes naturales NG, NR y NO, y los nanopigmentos sintetizados en las condiciones del experimental L8 (al 5 % para NG, y 10 % con NO y NR).

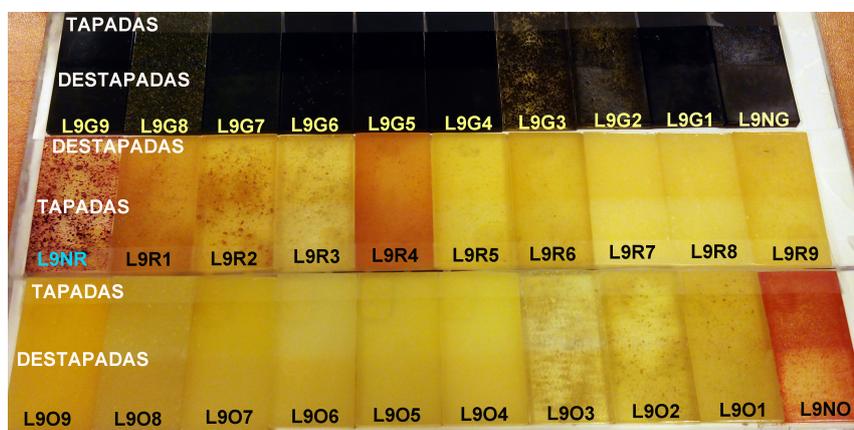


Figura 7.182: Fotografía de las muestras al finalizar el ensayo de envejecimiento acelerado en la cámara climática SolarBox1500e para las muestras de resina con los tres colorantes naturales NG, NR y NO, y los nanopigmentos sintetizados en las condiciones del experimental L9 (todas al 5 %).

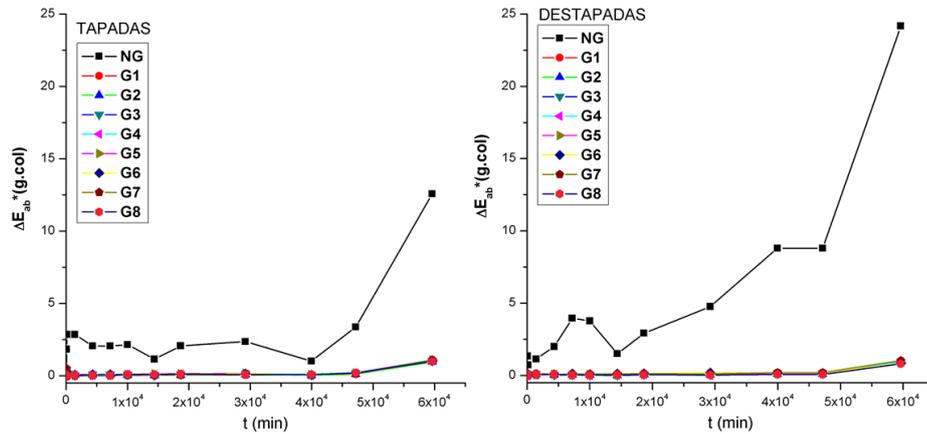


Figura 7.183: Diferencias de color de los materiales (ΔE_{ab}^* (g.colorante)) compuestos con el 5% del colorante natural NG y los nanopigmentos preparados en función de las condiciones experimentales del L8, para las medidas tomadas durante el ensayo, en las zonas TAPADAS y DESTAPADAS.

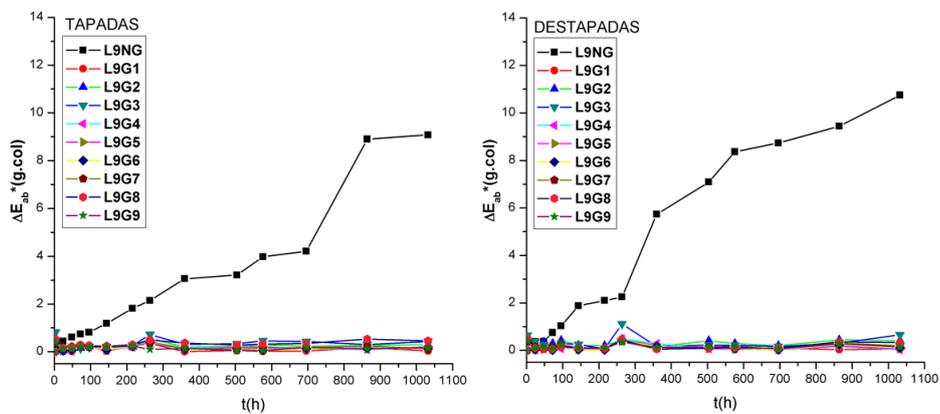


Figura 7.184: Diferencias de color de los materiales (ΔE_{ab}^* (g.colorante)) compuestos con el 5% del colorante natural NG y los nanopigmentos preparados en función de las condiciones experimentales del L9, para las medidas tomadas durante el ensayo, en las zonas TAPADAS y DESTAPADAS.

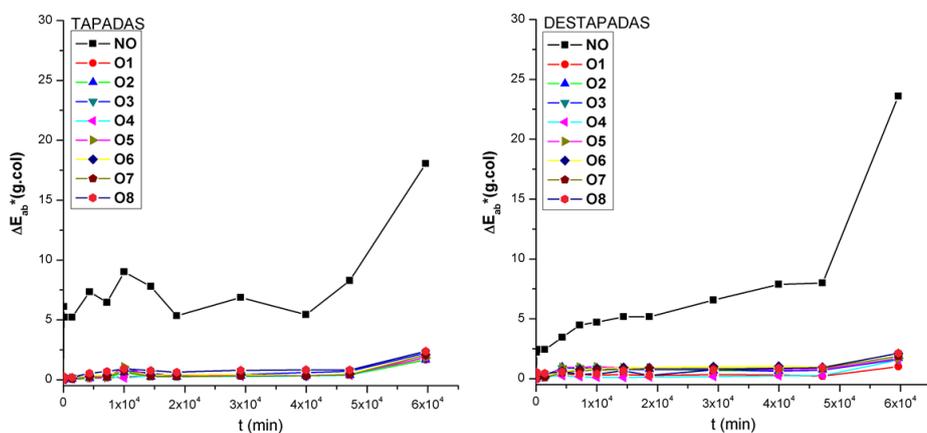


Figura 7.185: Diferencias de color de los materiales (ΔE_{ab}^* (g.colorante)) compuestos con el 10% del colorante natural NO y los nanopigmentos preparados en función de las condiciones experimentales del L8, para las medidas tomadas durante el ensayo, en las zonas TAPADAS y DESTAPADAS.

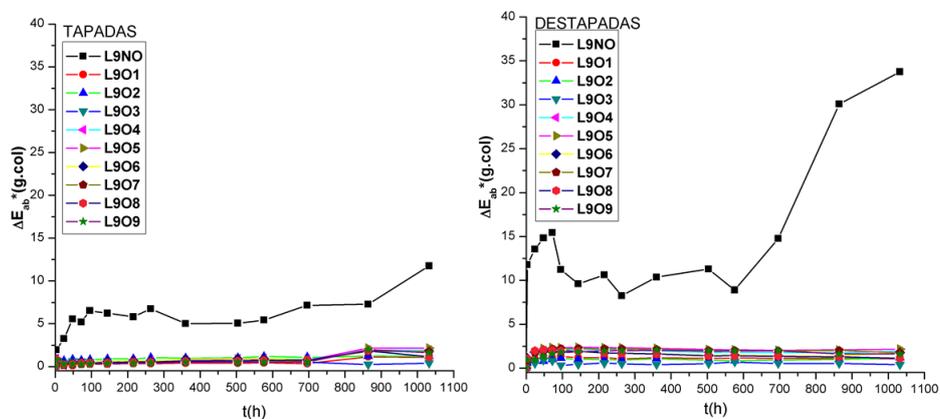


Figura 7.186: Diferencias de color de los materiales (ΔE_{ab}^* (g.colorante)) compuestos con el 5% del colorante natural NO y los nanopigmentos preparados en función de las condiciones experimentales del L9, para las medidas tomadas durante el ensayo, en las zonas TAPADAS y DESTAPADAS.

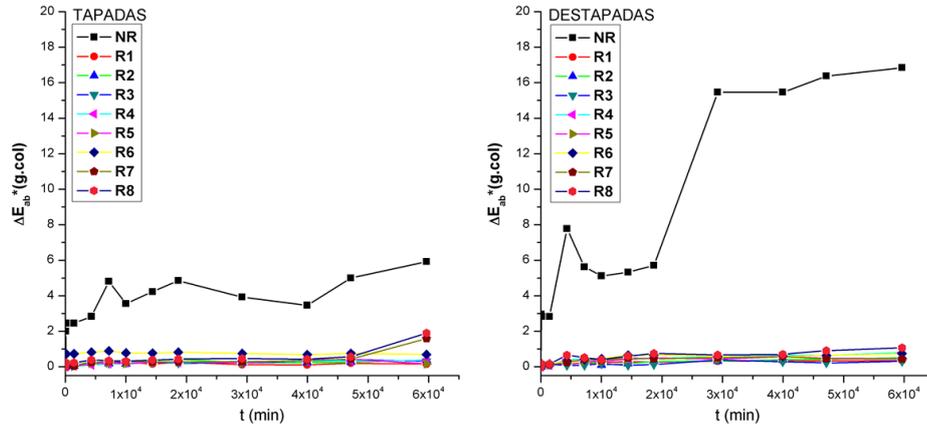


Figura 7.187: Diferencias de color de los materiales (ΔE_{ab}^* (g.colorante)) compuestos con el 10% del colorante natural NR y los nanopigmentos preparados en función de las condiciones experimentales del L8, para las medidas tomadas durante el ensayo, en las zonas TAPADAS y DESTAPADAS.

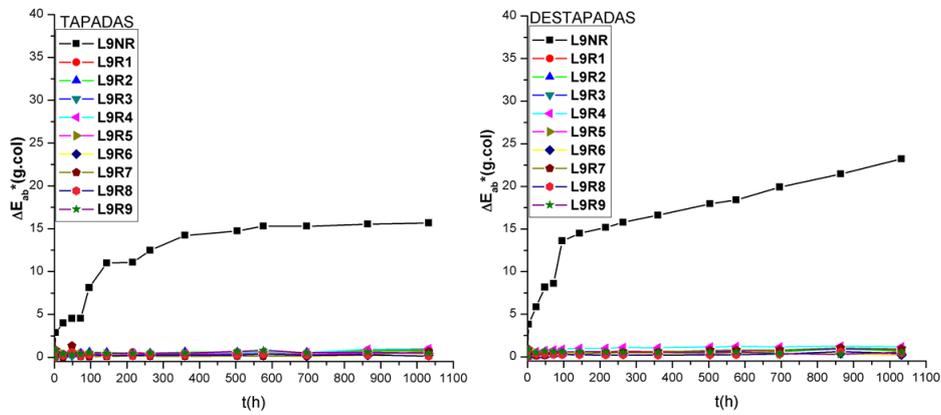


Figura 7.188: Diferencias de color de los materiales (ΔE_{ab}^* (g.colorante)) compuestos con el 5% del colorante natural NR y los nanopigmentos preparados en función de las condiciones experimentales del L9, para las medidas tomadas durante el ensayo, en las zonas TAPADAS y DESTAPADAS.

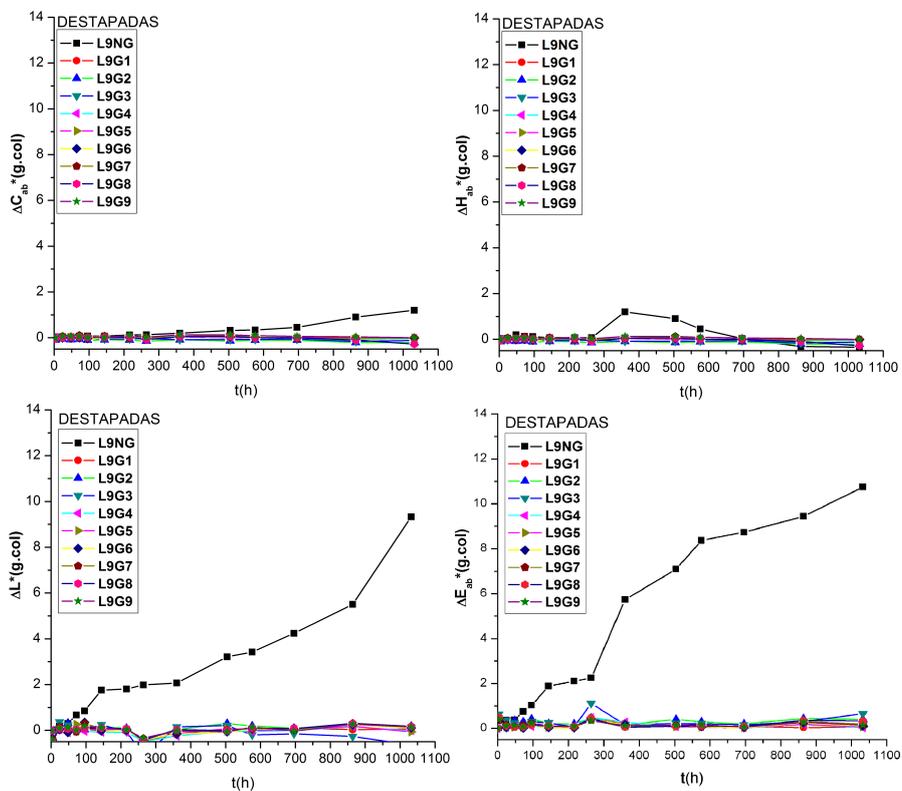


Figura 7.189: Representación de ΔL^* , ΔC_{ab}^* , ΔH_{ab} , y ΔE_{ab}^* con el tiempo de los ensayos de envejecimiento por radiación UV-VIS, de las muestras al 5% con el NG, y los nanopigmentos según las condiciones del L9.

Algo muy similar ocurre con las muestras de NG generadas según el experimental L9. Al finalizar los 43 días de ensayo la magnitud de las diferencias de color por gramo de colorante de las muestras con los nanopigmentos es muy inferior al de las de la muestra con el colorante natural original, que alcanza más de 14 unidades de ΔE_{ab}^* (g.colorante).

Con las muestras naranjas la muestra con el colorante original NO se degrada más que las muestras con los nanopigmentos derivados del mismo independientemente del experimental L8 ó L9. En ambos casos, los ΔE_{ab}^* (g.colorante) alcanzan valores superiores a 10 tanto en la zona cubierta como en la descubierta con el colorante natural, mientras que no se superan las tres unidades en ninguna de las muestras con los nanopigmentos (figura 7.185).

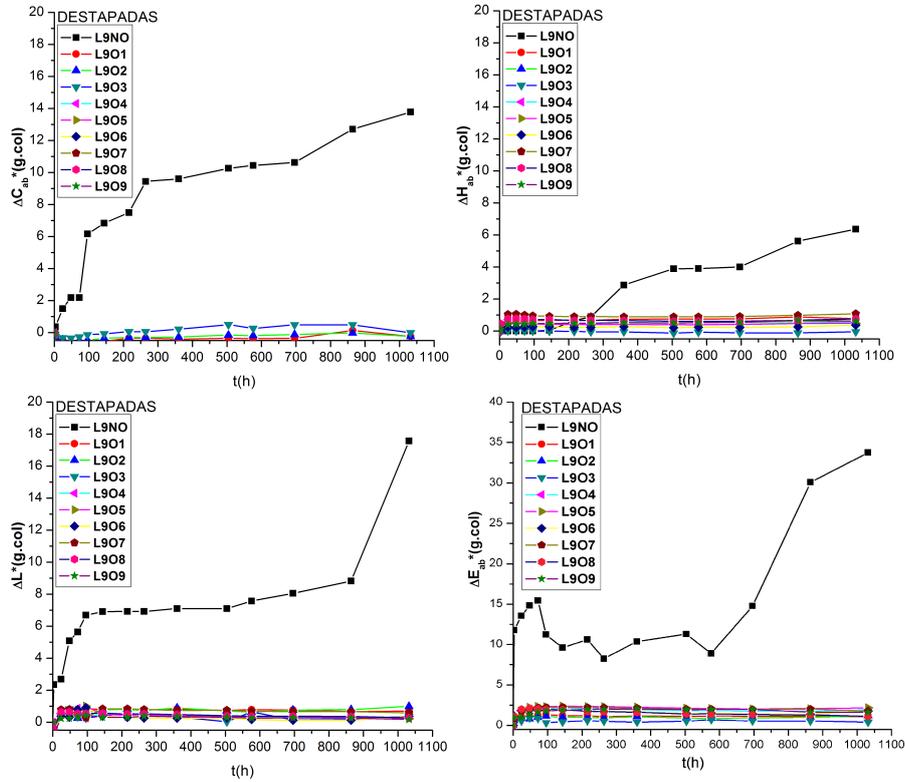


Figura 7.190: Representación de ΔL^* , ΔC_{ab}^* , ΔH_{ab} , y ΔE_{ab}^* con el tiempo de los ensayos de envejecimiento por radiación UV-VIS, de las muestras al 5 % con el NO, y los nanopigmentos según las condiciones del L9.

Las diferencias más acusadas se dan con las muestras del L9. En este caso la diferencia de color que se obtiene en la zona descubierta de la muestra con el colorante supera las 34 unidades de ΔE_{ab}^* (g.colorante), mientras que las diferencias de color de las muestras con los nanopigmentos siguen por debajo de cuatro (figura 7.186).

En los resultados con las muestras del L8 con NR se observa que la magnitud de las diferencias entre los resultados del colorante sólo y los nanopigmentos se mantienen en la zona destapada, pero se reducen ligeramente con respecto a lo visto en los otros dos colorantes en la zona tapada. La máxima degradación del color de la muestra con el NR al final del ensayo alcanza 6 unidades de ΔE_{ab}^* (g.colorante), mientras que en la zona destapada se superan las 17 unidades de ΔE_{ab}^* (g.colorante) (figura 7.187).

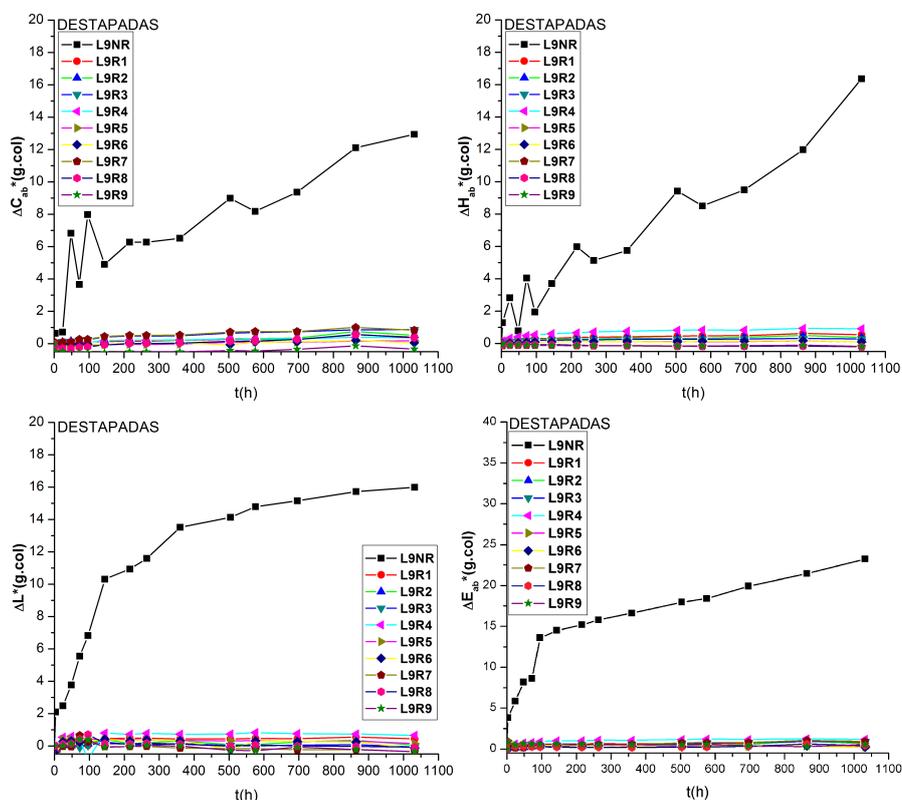


Figura 7.191: Representación de ΔL^* , ΔC_{ab}^* , ΔH_{ab} , y ΔE_{ab}^* con el tiempo de los ensayos de envejecimiento por radiación UV-VIS, de las muestras al 5% con el NR, y los nanopigmentos según las condiciones del L9.

En cambio con los resultados del experimental L9, y las muestras rojas generadas, la magnitud de la diferencia de color de la zona cubierta es superior, y se alcanzan 15 unidades de ΔE_{ab}^* (g.colorante). En la zona destapada se llegan casi a 25 unidades de ΔE_{ab}^* (g.colorante) con el colorante sólo y en todos los nanopigmentos se quedan por debajo de 3 unidades de ΔE_{ab}^* (g.colorante) (figura 7.188).

Seguidamente se decide corroborar a que se deben en mayor parte las diferencias de color obtenidas por cada muestra, representándose los valores de ΔL^* , ΔC_{ab}^* y ΔH_{ab}^* con el tiempo. En este caso se representan los incrementos obtenidos con las muestras del experimental L9, ya que éstas se prepararon todas con el 5% de materia colorante y se consiguieron por lo general, muestras más homogéneas que con las del L8. También se ha optado por representar los casos en los que

se observan los valores más elevados de ΔE_{ab}^* (g.colorante), es decir, los de las muestras que se ensayaron destapadas.

Observando el comportamiento de las muestras del NG, puede verse que no hay apenas diferencias de tono y croma en las muestras, y que las diferencias de color obtenidas se deben casi exclusivamente a diferencias de claridad. De haber ciertos incrementos en el croma o el tono de las muestras, sólo se observan en la muestra con el colorante original NG, mientras que con los nanopigmentos la estabilidad es evidente en todas las condiciones experimentales.

Con las muestras del NO si que aparece degradación relevante debida al tono e incluso al croma, que es tanto o más relevante que la de la claridad. Igual que en el caso de los verdes este fenómeno se observa sólo en la muestra con el colorante original NO. En la última medida $\Delta L^* > \Delta C_{ab}^*$, pero desde las 200 h hasta las 1000 h, $\Delta C_{ab}^* > \Delta L^*$.

Finalmente, el colorante que demuestra menor estabilidad cuando se incorpora sólo en la bioresina es el rojo NR, degradándose casi tanto en cuanto al tono, croma, y claridad al finalizar el ensayo. Por lo general el efecto más destacado es el ΔL^* , seguido del ΔH_{ab}^* y el ΔC_{ab}^* . La estabilidad del NR cuando se incorpora en todas las condiciones experimentales es muy elevada.

DoE para degradación por radiación UV-VIS

Para poder diferenciar entre las condiciones de ensayo establecidas, es necesario realizar el análisis de cada diseño. La respuesta es la ΔE_{ab}^* (g.colorante) entre las muestras antes y al finalizar el ensayo de envejecimiento con radiación UV-VIS. Interesará encontrar los factores y niveles que minimice el valor de esta respuesta. La magnitud de las diferencias entre la respuesta no es suficientemente elevada para que se encuentren factores significativos en los diseños individuales por colorantes, por lo que se analizan en conjunto, tomando los resultados de cada colorante como un bloque y asignando los bloques: 1-NG, 2-NO y 3-NR.

Analizando en primer lugar los resultados de las muestras con el experimental L8, se puede ver que sólo son significativos los factores arcilla y tensoactivo. El resto y la interacciones no alcanzan la significatividad aunque se eliminen los factores menos significativos uno por uno en el análisis. En este caso la garantía de las mínimas diferencias de color se obtienen con el empleo de montmorillonita, y sin modificar la arcilla con tensoactivo (figura 7.192).

Entre los tres bloques analizados sí que hay diferencias significativas en el L8, de modo que las diferencias más grandes se dan con el empleo del colorante naranja, seguidas por el verde, y con el rojo sería con el que menores diferencias de color se obtendrían entre todos los nanopigmentos comprados (figura 7.193).

En el análisis de las condiciones experimentales del L9, ninguno de los factores empleados aparece como significativo ya que como puede verse en el análisis de la varianza, todos los factores experimentales obtienen p-valores superiores a 0,05 (figura 7.194).

La única excepción corresponde al bloque, de forma que la menor degradación se da en estas muestras con el colorante verde, aunque se solapa ligeramente con los resultados del rojo, y las muestras que con diferencia sufren mayor degradación vuelven a ser las que incorporan el colorante naranja. Por lo que el β -caroteno es el que peor se comporta aún con el refuerzo de las nanoarcillas (figura 7.195).

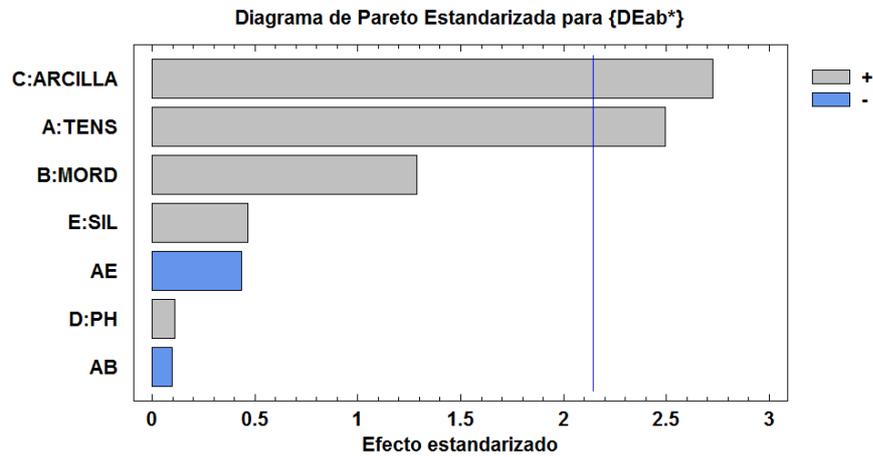


Figura 7.192: Diagrama de Pareto para el análisis del efecto de los factores experimentales del L8 con los nanopigmentos de los tres colorantes naturales incluidos, para minimizar la respuesta de las diferencias de color ($\Delta E_{ab}^*(g.\text{colorante})$) obtenidas tras finalizar el ensayo de degradación con radiación UV-Vis.

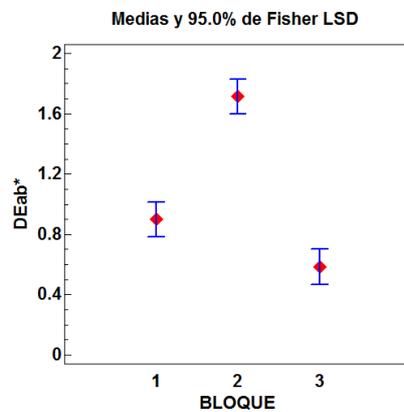


Figura 7.193: Gráfico de la respuesta media analizada en forma de las diferencias de color ($\Delta E_{ab}^*(g.\text{colorante})$) obtenidas tras finalizar el ensayo de degradación con radiación UV-Vis, entre los tres bloques incluidos en el análisis del experimental L8 asignándose: 1-NG, 2-NO, 3-NR.

Análisis de Varianza para DEab* - Suma de Cuadrados Tipo III

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:BLOQUE	6.90312	2	3.45156	17.78	0.0001
B:ARCILLA	0.136248	2	0.0681241	0.35	0.7094
C:TENS	0.165282	2	0.082641	0.43	0.6606
D:MORD	0.197938	2	0.0989692	0.51	0.6101
E:SIL	0.0105664	2	0.0052832	0.03	0.9732
RESIDUOS	3.10689	16	0.194181		
TOTAL (CORREGIDO)	10.52	26			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

Figura 7.194: Tabla resumen del ANOVA para el análisis del efecto de los factores experimentales del L9, con los nanopigmentos de los tres colorantes naturales incluidos, para minimizar la respuesta de las diferencias de color ($\Delta E_{ab}^*(g.colorante)$) obtenidas tras finalizar el ensayo de degradación col luz UV.

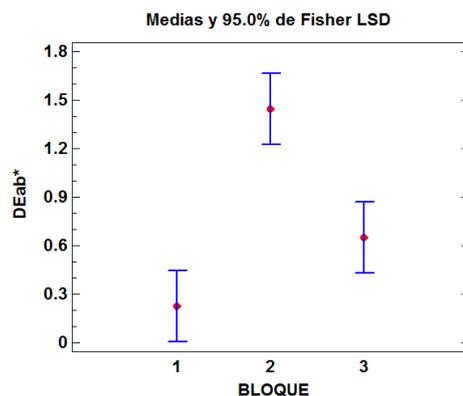


Figura 7.195: Gráfico de la respuesta media analizada en forma de las diferencias de color ($\Delta E_{ab}^*(g.colorante)$) obtenidas tras finalizar el ensayo de degradación col luz UV, entre los tres bloques incluidos en el análisis del experimental L9 asignándose: 1-NG, 2-NO, 3-NR.

Conclusiones parciales de la solidez a la luz UV-VIS

Se han conseguido estabilizar a la radiación UV-VIS los tres colorantes naturales empleados al incorporarlos en las nanoarcillas, independientemente de las condiciones de síntesis. En todos los casos el orden de magnitud de las diferencias de color entre las muestras con los colorantes originales, y las de los nanopigmentos

preparados a partir de los mismos, son muy diferente. De este modo se da una gran ventaja y aplicabilidad a los colorantes aumentando de forma considerable su solidez a la radiación UV-VIS.

No es posible establecer diferencias significativas entre los niveles de los factores establecidos en las condiciones experimentales, de modo que sólo puede decirse, que sí la síntesis se realiza en agua, la montmorillonita garantiza mayor solidez a la radiación UV-VIS, y que no es recomendable el empleo de tensoactivo en estas condiciones. Pero hay que tomar este resultado con cautela puesto que la estabilidad de los colorantes NO y NR, en determinadas condiciones de síntesis ha demostrado no ser elevada, y en los resultados del análisis colorimétrico aparecen muestras con bajo croma y muy claras ([subsección 7.4.1](#)). Por este motivo la selección de las condiciones experimentales óptimas se realizará al final, haciendo balance del conjunto de resultados obtenidos en cada respuesta experimental.

En las condiciones experimentales del L9 ninguno de los factores es significativo, cabría decir que el refuerzo conseguido a la luz UV, es en realidad independiente a las condiciones de síntesis establecidas. Esto es positivo, puesto que este resultado no limita las condiciones de síntesis de los nanopigmentos con ninguno de los tres colorantes naturales, y éstas se podrán escoger en función del resto de propiedades aportadas en los bionanocompuestos.

7.5.2 Solidez al frote en húmedo

Este último ensayo se incorporó finalmente porque, de forma accidental, se observó que las resinas con los colorantes naturales originales podrían manchar si se rozaban con papel húmedo. Se quiso cuantificar este efecto y compararlo con el de las muestras que incorporan los nanopigmentos.

Como puede verse en el ejemplo de la [figura 7.196](#), las diferencias de los testigos empleados para las condiciones de ensayo normalizadas entre las muestras con los colorantes naturales y las de los nanopigmentos son muy evidentes. El único caso en el que se puede hablar de migración y manchado del textil testigo es cuando se incorpora sólo cualquiera de los tres colorantes naturales seleccionados.

En la [tabla 7.32](#) se listan todas las valoraciones realizadas para cada muestra. Se ensayaron las muestras con el 2% de colorante o de nanopigmento, y todas las muestras con los nanopigmentos obtienen valores de solidez al frote en húmedo de 5, es decir, el máximo posible, mientras que la solidez de las muestras con los colorantes originales se encuentra entre 1-2. De modo que una posible desventaja de la aplicación de los colorantes naturales en la bioresina es el problema de migración de los mismos en húmedo, y ésta desaparece cuando se incorporan en cualquiera de las nanoarcillas seleccionadas e independientemente de las condiciones de síntesis establecidas.

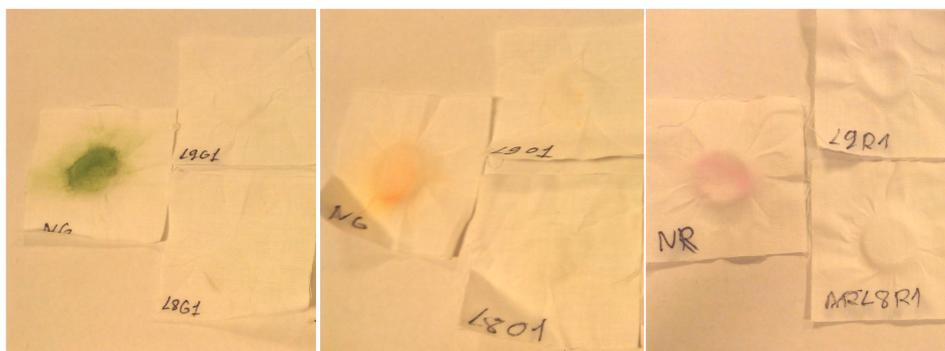


Figura 7.196: Fotografía de testigos tras las pruebas de ensayo de solidez al frote en húmedo, según la norma UNE-EN ISO 105X12, con muestras con los tres colorantes naturales

Tabla 7.32: Valoraciones para la solidez al frote en húmedo, según la norma UNE-EN-ISO 105-X12, de todos los materiales compuestos generados con el 2% de colorante natural, o los nanopigmentos generados en las condiciones experimentales L8 y L9.

Valoración		Valoración		Valoración	
L8	5	L8	5	L8	5
G1	5	O1	5	R1	5
G2	5	O2	5	R2	5
G3	5	O3	5	R3	5
G4	5	O4	5	R4	5
G5	5	O5	5	R5	5
G6	5	O6	5	R6	5
G7	5	O7	5	R7	5
G8	5	O8	5	R8	5
NG	1	NO	1-2	NR	1-2
L9	5	L9	5	L9	5
G1	5	O1	5	R1	5
G2	5	O2	5	R2	5
G3	5	O3	5	R3	5
G4	5	O4	5	R4	5
G5	5	O5	5	R5	5
G6	5	O6	5	R6	5
G7	5	O7	5	R7	5
G8	5	O8	5	R8	5
G9	5	O9	5	R9	5
NG	1	NO	1-2	NR	1-2

Capítulo 8

Conclusiones

En este capítulo se concentran todas las conclusiones extraídas del trabajo, realizando un balance de propiedades que permitan la toma de decisión de las condiciones de síntesis óptimas para el bio-nanocompuesto con la mejor combinación de propiedades.

8.1 Conclusiones globales

- Se han conseguido sintetizar nanopigmentos a partir de tres colorantes naturales, y que éstos resulten aptos para aplicarlos en una bioresina de forma que la incorporación de los nanopigmentos mejoran las propiedades ópticas, y/o mecánicas y/o térmicas de la bioresina original. Además se demuestra que se refuerza la estabilidad de los tres colorantes naturales frente a la radiación UV-VIS, y la migración por frote en húmedo.
- Se ha utilizado el diseño de experimentos como herramienta principal de nexo entre las propiedades analizadas tanto para los nanopigmentos, como para los bionanocompuestos, de forma que en cada resultado se han extraído las conclusiones de los factores significativos en el proceso experimental, la influencia de sus interacciones, y los niveles en los que deben estar en cada una de las respuestas analizadas.
- Se han sintetizado con éxito nanopigmentos a partir de clorofila (NG), β -caroteno (NO) y extracto de remolacha (NR), con dos clases de nanoarcillas laminares que se diferencian por la carga de los cationes de intercambio: montmorillonita de intercambio catiónico, e hidrotalita de intercambio aniónico. El éxito del intercambio se ha demostrado que se puede asegurar combinando de forma adecuada las condiciones de síntesis.

- Se han obtenido bionanocompuestos a partir de los nanopigmentos sintetizados con los tres colorantes naturales, pero en función de las condiciones de síntesis se consigue o no la correcta dispersión de las láminas de ambas clases de nanoarcillas en la bioresina epoxy seleccionada.
- Se han combinado con éxito tres clases de modificadores en el proceso de síntesis con los tres colorantes naturales y mediante el diseño de experimentos se ha observado que la presencia de los tres es conveniente en función de la propiedad de la resina que se quiera priorizar.
- Se ha imitado el proceso de mordentado textil con los tres colorantes naturales y ambas clases de nanoarcilla. Como se verá a continuación en el balance de propiedades, sobretodo con el rojo NR el mordiente debe estar presente en el proceso síntesis para garantizar las propiedades ópticas óptimas de los bionanocompuestos generados.
- Se han combinado técnicas de caracterización química, mecánica y colorimétrica para evaluar las propiedades de los nanopigmentos y los bionanocompuestos y obtener las diversas variables de respuesta para los diseños experimentales planteados.

8.2 Conclusiones parciales

En esta sección se realiza un resumen de las conclusiones parciales extraídas de cada uno de los análisis realizados a lo largo del trabajo con el fin de realizar el balance de propiedades que con el que se combinen los mejores resultados en el bio-nanocompuesto en función de los factores de síntesis de los nanopigmentos:

- **Adsorción máxima de colorante:** Se consigue la adsorción de los tres colorantes en ambas clases de nanoarcillas, pero cambia la proporción de cada uno de los colorantes adsorbidos en función de las condiciones de síntesis. La cantidad de colorante incorporado en todos los procesos de síntesis establecidos es elevada y superior al 60 %, llegando en muchas ocasiones a más del 90 % del colorante adsorbido. Según las condiciones de síntesis:
 - para conseguir la máxima adsorción de cualquiera de los tres colorantes naturales seleccionados en este trabajo, deben emplearse en la síntesis el tensoactivo y el silano, ya que tanto el efecto simple de estos factores como su interacción, aumentan la cantidad del colorante unido al sistema.
 - garantizan la máxima adsorción el empleo de la hidrotalcita calcinada y las condiciones ácidas de pH[3-4].

- la clorofila es el colorante con el que se garantiza la máxima adsorción, independientemente del resto de condiciones de síntesis.
- para garantizar la máxima adsorción de los tres colorantes es mejor modificar antes de la incorporación del colorante las arcillas con el mordiente y el tensoactivo, y después con el silano.
- **Microscopía:** sólo es posible observar el efecto de la incorporación de los colorantes naturales en la hidrotalcita calcinada, pero en ningún caso se pueden determinar las diferencias entre las condiciones de síntesis. En ninguna muestra, pese a haberse empleado pH menores que 4, se cambia la morfología o la estructura cristalina de las arcillas empleadas, manteniéndose el carácter laminar en todas las estructuras.
- **DRX:** Se modifica el espacio interlaminar prácticamente en todas las condiciones de síntesis, pero este incremento en ambas clases de nanoarcilla depende de las condiciones de síntesis:
 - la modificación del espacio interlaminar de las arcillas es más evidente y pronunciada con la montmorillonita.
 - el aditivo más influyente a la hora de maximizar el espaciado interlaminar de las arcillas es el mordiente, seguido del tensoactivo, siendo además su interacción favorable en este aspecto.
 - el silano sólo no es influyente, pero en conjunto con el tensoactivo también favorece el aumento del espaciado interlaminar.
 - es mejor emplear el mordiente y el tensoactivo antes, y el silano después, para garantizar la máxima modificación en la estructura de las arcillas.
- **FTIR:** se han conseguido corroborar las modificaciones de las nanoarcillas, y los sitios preferentes de interacción entre las moléculas de los colorantes con estas. En general, el desplazamiento y cambio de la intensidad de las bandas debidas al agua estructural de las nanoarcillas evidencia la sustitución de los cationes o aniones de intercambio.

Con la hidrotalcita se corroboran cambios en la superficie de la arcilla y la sustitución del agua estructural, y de parte de los aniones de carbonato. Estos fenómenos son más evidentes cuando la arcilla es calcinada antes del intercambio, que se reconstruye en todas las condiciones de síntesis, pero evidencia la incorporación de los modificadores y/o los colorantes en la estructura.

Las modificaciones del espacio interlaminar coinciden con los resultados de DRX, y se observan mediante la disminución de las intensidades de las bandas correspondientes a las vibraciones de los enlaces Si-O, o Mg-Al-O. Con la

hidrotalcita calcinada, se hacen más evidentes estos desplazamientos cuando se emplea el mordiente. Por otro lado, los cambios en el espacio interlaminar de la montmorillonita son mayores cuando se emplean los tres modificadores antes que el colorante.

Las interacciones entre los colorantes y las arcillas se corroboran mediante el cambio de posición de las bandas hacia posiciones más energéticas, y con la aparición de bandas nuevas, sobretodo con el empleo del mordiente. Con este modificador aparecen dos bandas pronunciadas en todos los casos a 1190 y 1110 cm^{-1} , que indican la formación de enlaces arcilla-mordiente-colorante.

- **TG/ Δ TG de los colorantes:** se corrobora el refuerzo térmico de los tres colorantes en todos los nanopigmentos sintetizados, frente a la degradación térmica. En todos los casos, se observa un aumento de la temperatura de degradación máxima de los tres colorantes, y este incremento depende de las condiciones de síntesis establecidas:
 - deben incorporarse en la síntesis el tensoactivo y el silano, ya que se corrobora que los efectos simples y la interacción entre ambos, aumentan la temperatura de degradación de los tres colorantes.
 - el pH del medio de síntesis preferiblemente debe ser ácido.
 - mejores resultados con la hidrotalcita, con o sin calcinado previo.
- **TG/ Δ TG de la bioresina:** La degradación térmica de la bioresina se retrasa con la incorporación de los nanopigmentos. Conseguir el máximo retraso de la temperatura de degradación de la resina, depende de las condiciones de síntesis de los nanopigmentos:
 - la interacción entre el silano y el tensoactivo es negativa.
 - el mordiente debe estar presente e incorporarse antes que el colorante.
 - la arcilla con la que mejores resultados térmicos se obtienen es la hidrotalcita, calcinada o no indistintamente.
 - el colorante con el que mejores propiedades térmicas se obtienen es el rojo (NR).
- **Dureza Shore-d:** en general aumenta la dureza Shore-d de la resina cuando se le incorporan los nanopigmentos. Hay diferencias en función de las condiciones de síntesis de los nanopigmentos, y se listan aquellas condiciones en las que se obtendrán los materiales más duros, pero e debe tener en cuenta que esto implica la mayor fragilidad del material:

- mejores las propiedades de los nanopigmentos sintetizados en el L9 que el L8, pero no hay diferencias significativas entre los niveles de los factores experimentales del L9.
 - el rojo (NR) obtiene los valores de dureza más elevados.
 - El mordiente debe estar presente en la síntesis si se busca un material duro.
- **Tenacidad:** en la mayoría de los materiales compuestos disminuye la capacidad de absorción del impacto de la resina, como consecuencia del incremento de su dureza y fragilidad. Sólo en algunos casos se mantiene o incluso se llega a superar la tenacidad de la bioresina original:
- mejoran las propiedades cuando se emplea hidrotalcita modificada antes que el colorante con mordiente, y después con el silano.
 - los mejores resultados se obtienen en pH ácido, y con los nanopigmentos de los colorantes verde (NG) y rojo (NR).
 - la arcilla también es influyente, y se obtienen mejores resultados con montmorillonita o hidrotalcita sin calcinar previamente.
- **Flexión:** No se consigue aumentar de forma considerable la resistencia de la resina a la flexión, e incluso disminuye en muchos casos. Las garantías de las mejores propiedades de resistencia a la flexión son:
- realiza la síntesis de los nanopigmentos en pH ácido con hidrotalcita calcinada o sin calcinar.
 - emplear tensoactivo y mordiente de forma conjunta.
- **CIELAB:** con los nanopigmentos de la clorofila se consiguen muestras en las que se iguala el color de la referencia, preparada con el colorante natural original, pese a que en estos sistemas la concentración del colorante es mucho menor. Además en estas muestras la compatibilidad entre sistema colorante y resina, es muy superior a la del colorante natural. Esto ocurre también con el resto de colorantes naturales, que ninguno de los tres es compatible con la resina, y no se obtiene una coloración uniforme.

Las condiciones en las que se obtienen colores más saturados y anaranjados con el β -caroteno, son aquellas en las que se incorporan nanopigmentos modificados con tensoactivo y silano. Mientras que con la remolacha, las únicas muestras que obtienen colores rojizos e intensos, son las que incorporan nanopigmentos con mordiente. En estas condiciones la compatibilidad entre la bioresina y los nanopigmentos es muy superior a la de los colorantes natura-

les, y se obtienen colores intensos y uniformes, que no se conseguirían nunca con los colorantes originales.

- **Rendimiento colorimétrico:** las propiedades ópticas de las muestras preparadas con los colorantes originales, cambian completamente cuando estos se incorporan a la resina en forma de nanopigmentos. Se analizan por separado las variables calculadas a partir de los valores de $k(\lambda)$ y $s(\lambda)$ de cada uno de los materiales.
- **Transparencia:** La transparencia de los bio-nanocompuestos depende de las condiciones de síntesis, pero se debe tomar este resultado con cautela puesto que en muchos casos se debe a la falta de compatibilidad entre los nanopigmentos y la bioresina, de forma que quedan zonas con resina sin color. Según los resultados del diseño experimental:
 - la interacción entre el tensoactivo y el mordiente favorece la transparencia de los materiales, independientemente del colorante empleado.
 - las nanoarcillas que obtiene mayor grado de transparencia son igualmente la montmorillonita e hidrotalcita sin calcinar.
 - el mordiente empleado después favorece la transparencia.
 - los colorantes NO y NR son los que obtienen materiales más transparentes.
- **Poder de coloración:** el poder de coloración de los nanopigmentos también aumenta según las condiciones de síntesis:
 - la interacción entre el tensoactivo y el silano tiene efectos negativos en el grado del poder de coloración.
 - el poder de coloración es superior cuando se emplea hidrotalcita sin calcinado previo.
 - con el colorante NG se obtiene mayor poder de coloración que con el resto de colorantes naturales, independientemente de las condiciones de síntesis.
- **Poder de coloración por transparencia (L):** según las condiciones de síntesis este parámetro se maximiza cuando:
 - se dispara la diferencia entre los nanopigmentos generados a partir del colorante NG, de forma que su poder de coloración a igual transparencia es muy superior al de las muestras con NO o NR.
 - en este caso la hidrotalcita calcinada o no, debe ser la elección que garantiza el máximo poder de coloración por transparencia.

- **Grado de poder de coloración por transparencia (G):** con esta respuesta se obtienen más factores significativos a la hora de comparar las condiciones de síntesis que garanticen el mayor rendimiento de forma que:
 - hay diferencias significativas entre los tres colorantes, de forma que mayor grado de poder de coloración por transparencia lo obtienen las muestras del colorante NG, seguidas por las del NO, y las que menor grado obtienen son las del NR.
 - el tensoactivo debe estar presente para aumentar el grado de poder de coloración por transparencia, pero el silano no porque su interacción con el tensoactivo afecta de forma negativa a esta respuesta.
 - afecta el momento de incorporación de los tres modificadores y todos ellos deben incorporarse antes que el colorante.
 - la arcilla con la que se obtiene mayor grado de poder de coloración por transparencia es la hidrotalcita, calcinada o sin calcinar.
- **Solidez a la radiación UV-VIS:** se corrobora la estabilización a la radiación UV-VIS de los tres colorantes, cuando se incorporan en las resinas en forma de nanopigmentos. En todos los ensayos la degradación de los colorantes solos en las resinas es muy superior a la de los mismos incorporados como nanopigmentos en la resina, pero no es posible distinguir entre los nanopigmentos. Es decir, que este refuerzo se consigue independientemente de los parámetros de la síntesis, aunque se debe tener en cuenta que en algunos casos el poder de coloración de los nanopigmentos ha sido prácticamente nulo, por lo que no se podía degradar el color de las muestras. Así que este resultado no se puede analizar independientemente de los resultados colorimétricos anteriores. Las condiciones que han generado las muestras con colores más intensos, garantizan el aumento considerable de la solidez de los colorantes naturales en la bioresina.
- **Solidez al frote en húmedo (migración):** la migración de los colorantes naturales, producida por el frote en húmedo, es muy elevada cuando se ensayan los materiales con los colorantes naturales originales. Este problema queda resuelto cuando los colorantes se incorporan en la bioresina en forma de nanopigmentos independientemente de las condiciones de síntesis de los nanopigmentos, obteniéndose en todos los casos las máximas valoraciones posibles (5) en las valoraciones de la solidez al frote en húmedo. Por tanto en todos los casos las interacciones entre los tres colorantes y las nanoarcillas ejercen un efecto de “encapsulado” y protección de los colorantes naturales.

8.2.1 Balance de propiedades y conclusiones finales

Para extraer las conclusiones con el balance final de todas las respuestas analizadas en este trabajo se incorporan los niveles significativos obtenidos en cada caso en las siguiente tablas (tabla 8.1 y tabla 8.2). Al final de las tablas se reúnen las condiciones óptimas para la obtención de bio-nanocompuestos con el mejor balance de propiedades térmicas, mecánicas y colorimétricas. Por tanto como conclusión final la optimización de los nanopigmentos se conseguirá realizando la síntesis de los nanopigmentos con hidrotalcita, calcinada o no previamente, en pH ácido [3-4], y con el empleo de los tres modificadores: tensoactivo y mordiente antes que el colorante natural, y silano después.

Tabla 8.1: Balance de propiedades experimentales caracterizadas para los nanopigmentos sintetizados y los bio-nanocompuestos generados, siendo: ADS la adsorción máxima de colorante, DRX la distancia interlaminar, TG-col y TG-bio, las temperaturas de degradación, ϕ el poder de coloración, T la transparencia, L el poder de coloración por transparencia, y G el grado del poder de coloración por transparencia. Todas las propiedades en función de las condiciones experimentales del L8. ARC corresponde a la arcilla, TENS corresponde al tensoactivo, MOR al mordiente, SIL al silano, y las interacciones entre ellos son AE y AB.

L8							
	TENS(A)	MOR(B)	SIL(E)	AE	AB	pH	ARC
ADS	SI		SI	SI		Ácido	
DRX	SI	SI		SI	SI		M
TG-col	SI		SI	SI			H
TG-bio				NO			
Dureza		SI					
Tenacidad							
Flexión	SI	SI			SI		
T					SI		M
ϕ				NO			
L							
G	SI			NO			
Balance	SI	SI			SI	Ácido	

Se debe recalcar que el color es un parámetro clave para determinar la compatibilidad entre los colorantes y nanopigmentos incorporados en la bioresina. Se han conseguido compatibilizar los tres colorantes naturales con la resina, obteniéndose colores intensos y uniformes en muchos casos, sobretodo como se ha concluido, con el empleo de hidrotalcita, calcinada o no previamente. Coincide que, cuanto mejor es el aspecto del color de las muestras, y mejores son las propiedades del rendimiento colorimétrico de las mismas, mejores son el resto de las propiedades mecánicas y térmicas de los materiales compuestos. Teniendo en cuenta que esta es

Tabla 8.2: Balance de propiedades experimentales caracterizadas para los nanopigmentos sintetizados y los bio-nancompuestos generados, siendo: ADS la adsorción máxima de colorante, DRX la distancia interlaminar, TG-col y TG-bio, las temperaturas de degradación, ϕ el poder de coloración, T la transparencia, L el poder de coloración por transparencia, y G el grado del poder de coloración por transparencia. Todas las propiedades en función de las condiciones experimentales del L9. ARC corresponde a la arcilla, TENS corresponde al tensoactivo, MOR al mordiente, y SIL al silano.

L9				
	TENS	MOR	SIL	ARC
ADS	Antes	Antes	Después	HC
DRX	Antes	Antes	Después	M/HC
TG-col		Antes		H/HC
TG-bio				
Dureza				
Tenacidad				M/H
Flexión				H/HC
T		Después		M/H
ϕ				H
L				H/HC
G	Antes	Antes	Antes	H/HC
Balance de propiedades	Antes	Antes	Después	H/HC

la única técnica no destructiva empleada, se aconsejará emplearla como parámetro de control en un caso hipotético de control de producción.

El modificador que aparece como más significativo, y de forma positiva en todas las propiedades que se han mejorado, es el mordiente. De forma que se ha conseguido imitar con éxito el proceso de tintura textil con colorantes naturales, y generar enlaces más estables con el mordentado de los colorantes naturales.

Gracias al empleo del diseño de experimentos, se han podido evaluar gran cantidad de factores, con dos y tres niveles simultáneamente, con un número reducido de experimentos. Se han podido corroborar los efectos de las interacciones entre los tres modificadores escogidos, y además que es importante el momento en el que se emplee cada uno de ellos, con el fin de garantizar las propiedades deseadas en el material compuesto final.

Capítulo 9

Futuras líneas de investigación

En este apartado van a citarse las futuras líneas de trabajo, que ya se están preparando a partir de los resultados obtenidos con todo este trabajo.

- **Gama de color:** En cuanto al color, en primer lugar resultaría interesante ampliar la gama de colores empleados, y buscar un azul para completar mejor la tricromía de colorantes naturales. Para este efecto, el primer candidato sería el azul índigo cuya aplicación sería más costosa por su naturaleza insoluble. Por ello lo que se podría proponer un nuevo sistema de síntesis, en el que se consiguiera la reducción del leucoderivado soluble con hidrosulfito en el espacio interlaminar de las nanoarcillas, con la consecuente insolubilización del mismo. Otros candidatos naturales interesantes, azulados y violáceos serían los taninos, que sí que se podrían aplicar con los procesos de síntesis empleados en este trabajo.

También se podría ampliar la gama de color mezclando nanopigmentos en distintas proporciones en la resina, o mezclando los colorantes naturales durante la síntesis, controlando en todo caso la adsorción selectiva de los colorantes empleados. Mediante los cálculos de $k(\lambda)$ y $s(\lambda)$, se caracterizarían los componentes básicos, y después se corroborarían los resultados obtenidos en las mezclas formuladas de manera real y teórica, es decir realizando predicciones de color.

- **Propiedades mecánicas:** No se han llegado a mejorar considerablemente las propiedades mecánicas, como la tenacidad o la resistencia a la flexión de la bioresina. Por ello se propondría emplear un sistema diferente para la mejora de la dispersión de los nanopigmentos en la matriz polimérica, ya sea incorporando agitación mecánica antes de la incorporación del catalizador, como con el empleo de aditivos durante el proceso de aplicación, como otros

agentes de acoplamiento tipo silano, que garanticen la exfoliación de las láminas de las nanoarcillas, y que no se estén generando materiales compuestos intercalados, en lugar de exfoliados.

Se pueden buscar otra clase de resinas biodegradables, que resulten más compatibles con las diferentes clases de nanoarcillas, y mejoraría mucho el sistema si se encontraran alguna compatibles con agua o etanol, de modo que los nanopigmentos se pudiesen incorporar en dispersión o en pasta. De este modo que no sería necesario invertir en la mejora del proceso de aplicación de los mismos.

Otra línea de investigación para la mejora de las propiedades mecánicas, es la incorporación de mayor proporción de los tensioactivos o el silano, mediante un diseño experimental de mezclas, que garantice la obtención de los nanopigmentos más compatibles con estos aditivos.

Por otro lado se plantearía la búsqueda de otras clases de agentes de acoplamiento como los poli-silsesquioxanos (POSS), y el empleo de nanoarcillas sintéticas como la laponita, con tamaños de partícula nanométricos garantizados en todas las dimensiones, o incluso la haloisita, de estructura nanotubular. .

No se ha comprobado el efecto de la incorporación de los nanopigmentos en la reología de la resina, antes del curado, por lo que esta caracterización sería interesante a la hora de vender la facilidad de procesado del material compuesto. También resultarían interesantes para caracterizar, propiedades como la rugosidad superficial del material, y la capacidad de pegado del mismo, pensando la posibilidad de su aplicación en envasados de alimentos.

- **Optimización del proceso de síntesis:** En este trabajo los factores a optimizar han sido los aditivos presentes en la síntesis, así como el momento de aplicación de los mismos, pero no se han buscado las concentraciones óptimas de cada uno de ellos, que se podrán encontrar mediante diseños de experimentos con mas de dos niveles, diseños óptimos y diseños de mezclas.

También se han mantenidos fijos los tiempos de dispersión e intercalación de los modificadores y los colorantes, pero estos podrían reducirse, con el consecuente descenso del coste energético de obtención de los nanopigmentos, independientemente de la aplicación posterior. Otro parámetro que se ha mantenido fijo es la temperatura durante todo el proceso de síntesis, cuando aumentándola, se podría facilitar la difusión de las moléculas de los compuestos orgánicos en el interior de la nanoarcilla, y con ello reducir aún más los tiempos de obtención de los nanopigmentos.

- **Nuevas aplicaciones:** se planteará ampliar la aplicación de los nanopigmentos, en otra clase materiales poliméricos o no, como pueden ser mate-

riales cerámicos después de pasar por los procesos de altas temperaturas de cocción, en forma de recubrimientos con un ligante adecuado para diversas clases de superficies como madera y metales.

La empresa que proporcionó los colorantes naturales *Sensient*, ha enviado más muestras al Grupo de Visión y color, con la finalidad de que se intenten estabilizar estos nuevos colorantes naturales mediante el sistema de intercalación en las nanoarcillas empleadas en este trabajo, y si los resultados de estabilidad y solidez de los colores en húmedo son buenos, se estudiarán líneas de trabajo conjunto, en aplicaciones que pueden variar entre cosméticos, hasta envasados de alimentos.

Otra nueva aplicación de actualidad sería la extrusión de hilos con polímeros termoplásticos con nanopigmentos para alimentación de impresoras 3D de polímero fundido. Se caracterizarían las propiedades térmicas de estos hilos en búsqueda de un descenso de la temperatura de procesamiento de los materiales poliméricos (T_g), y piezas con propiedades mecánicas y colorimétricas mejoradas.

- **Fabricación a escala de planta piloto:** El escalado del laboratorio a una planta piloto, donde se pueda garantizar la viabilidad de la fabricación de esta clase de nanopigmentos, será el gran objetivo al final de esta línea de investigación, que sería el paso hacia la transferencia del conocimiento y la posibilidad de la explotación de estos materiales a nivel industrial.

Bibliografía

- [1] Batenburg LF. y Fischer HR. *Coloring pigment*. WO Patent App. PCT/NL2000/000,480. 2001 (vid. pág. 1).
- [2] Baena-Murillo E. Micó-Vicent B. y Martínez-Verdú FM. *Método para la síntesis de pigmentos híbridos nanoestructurados con propiedades sintonizables*. WO Patent App. PCT/ES2013/070,026. Ago. de 2013 (vid. págs. 1, 83).
- [3] Trojan M. Sulcová P. y Brandová D. «Utilization of Derivatograph for Study of Synthesis of New Inorganic Pigments». English. En: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 53.2 (1998), págs. 639-647 (vid. pág. 3).
- [4] Van der Walle GAM. Buisman GJH. Weusthuis RA. y Eggink G. «Development of environmentally friendly coatings and paints using medium-chain-length poly(3-hydroxyalkanoates) as the polymer binder». En: *International Journal of Biological Macromolecules* 25 (1999), págs. 123 -128 (vid. pág. 3).
- [5] Panchuk-Voloshina N. Haugland RP. Bishop-Stewart J. Bhalgat MK. Millard PJ. Mao F. Leung WY. Haugland RP. «Alexa dyes, a series of new fluorescent dyes that yield exceptionally bright, photostable conjugates». En: *Journal of Histochemistry & Cytochemistry* 47.9 (1999), págs. 1179-1188 (vid. pág. 3).
- [6] Holme I. «Recent developments in colorants for textile applications». English. En: *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions* 85.4 (2002), págs. 243-264 (vid. pág. 3).
- [7] Christensen I. *Developments in colorants for plastics*. Vol. 157. iSmithers Rapra Publishing, 2003 (vid. pág. 3).

- [8] Charvat RA. *Coloring of plastics: Fundamentals*. Vol. 35. John Wiley & Sons, 2005 (vid. pág. 3).
- [9] Lang A.R. *Dyes and Pigments: New Research*. Nova Science Publishers, 2008 (vid. pág. 3).
- [10] Gorodylova N. Kosinová V. Dohnalová Z. Belina P. y Sulcova P. «New purple-blue ceramic pigments based on $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$ ». En: *Dyes and Pigments* 98.3 (2013), págs. 393 -404 (vid. pág. 3).
- [11] Reife A. y Freeman HS. *U.S. Safety, health and environmental regulatory affairs for dyes and pigments*. Ed. por Willey-Interscience Publication. 1996. Cap. 4, págs. 295-307 (vid. pág. 3).
- [12] Buxbaum G. y Pfaff G. *Industrial Inorganic Pigments*. John Wiley & Sons, 2006 (vid. pág. 3).
- [13] Christie R. *Environmental aspects of textile dyeing*. Elsevier, 2007 (vid. pág. 3).
- [14] Koprivanac N. y Kušić H. *Hazardous organic pollutants in colored wastewaters*. Nova Science Publishers, Inc., 2009 (vid. pág. 3).
- [15] Carretero MI. Gomes CSF. y Tateo F. «Clays and Human Health». En: *Developments in Clay Science* 1 (2006), págs. 717-741 (vid. pág. 3).
- [16] Ruiz-Hitzky E. Katsuhiko A. y Yuri L. *Bio-inorganic Hybrid Nanomaterials*. Ed. por Willey-Interscience Publication. 2008 (vid. pág. 3).
- [17] Raha S. Quazi N. Ivanov I. y Bhattacharya S. «Dye/Clay intercalated nanopigments using commercially available non-ionic dye». En: *Dyes and Pigments* 93.1 (2012), págs. 1512-1518 (vid. págs. 3, 23).
- [18] Kaya M. Onganer Y. y Tabak A. «Preparation and characterization of green hybrid clay-dye nanopigments». En: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 78 (2015), págs. 95-100 (vid. pág. 3).
- [19] Maccoll A. «Colour and constitution». En: *Q. Rev. Chem. Soc.* 1.1 (1947), págs. 16-58 (vid. pág. 5).
- [20] Witt ON. «Ber. 1876, 9, 522.(b) Witt». En: *ON Ber* 21 (1888), pág. 321 (vid. pág. 6).

- [21] Gilabert EJ. «Química Textil. Tomo II. Materias Colorantes.» En: ed. por Universitat Politècnica de València. 2003. Cap. Color y constitución química, págs. 17-31 (vid. pág. 6).
- [22] Zollinger H. *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*. Wiley, 2003 (vid. pág. 6).
- [23] Gilabert EJ. «Materias colorantes, in Química Textil. Tomo II. Materias Colorantes». En: ed. por Universitat Politècnica de València. Cap. Materias Colorantes, págs. 85-111 (vid. pág. 7).
- [24] Cardon D. *Natural Dyes: Sources, Tradition, Technology and Science*. Archetype, 2007 (vid. pág. 8).
- [25] Roquero A. *Tintes y tintoreros de América: catálogo de materias primas y registro etnográfico de México, Centro América, Andes Centrales y Selva Amazónica*. Ministerio de Cultura, 2006 (vid. pág. 8).
- [26] Bechtold T. y Mussa R. *Handbook of Natural Colorants*. Ed. por Willey Interscience Publication. 2009 (vid. pág. 8).
- [27] Vankar PS. *Handbook on Natural Dyes for Industrial Applications*. National Institute of Industrial Research, 2007 (vid. pág. 8).
- [28] Clark M. *Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Principles, processes and types of dyes*. Vol. 1. Elsevier, 2011 (vid. pág. 8).
- [29] ISO.EN. «105-A01». En: *Textiles-Tests for colour fastness-Part A01:General principles of testing ISO 105-A01* (1994) (vid. pág. 8).
- [30] Ruiz-Hitzky E. Ariga K. y Lvov YM. *Bio-inorganic Hybrid Nanomaterials: Strategies, Synthesis, Characterization and Applications*. Wiley, 2008 (vid. pág. 9).
- [31] Park HM. Lee WK. Park CY. Cho WJ. y Ha CS. «Environmentally friendly polymer hybrids Part I Mechanical, thermal, and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites». English. En: *Journal of Materials Science* 38.5 (2003), págs. 909-915 (vid. pág. 9).
- [32] Meunier A. *Clays*. Springer, 2005 (vid. pág. 9).

- [33] Michael A. y Philippe D. «Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials». En: *Materials Science and Engineering: R: Reports* 28.1 (2000), págs. 1-63 (vid. pág. 10).
- [34] Bergaya F. y Lagaly G. *Handbook of Clay Science*. Developments in Clay Science. Elsevier Science, 2013 (vid. pág. 11).
- [35] Emmerich K. y Kahr G. «The cis- and trans-vacant variety of a montmorillonite: an attempt to create a model smectite». En: *Applied Clay Science* 20.3 (2001), págs. 119-127 (vid. pág. 11).
- [36] Capková P. Driessen R A J. Henk S. y Zdenek W. «Interlayer Porosity in Montmorillonite Intercalated with Keggin-like Cation Studied by Molecular Mechanics Simulation». English. En: *Molecular modeling annual* 3.11 (1997), págs. 467-472 (vid. pág. 11).
- [37] Zhu HY. Gao WH. y Vansant EF. «The Porosity and Water Adsorption of Alumina Pillared Montmorillonite». En: *Journal of Colloid and Interface Science* 171.2 (1995), págs. 377-385 (vid. pág. 11).
- [38] Laird DA y Shang C. «Relationship between cation exchange selectivity and crystalline swelling in expanding 2:1 phyllosilicates.» En: *Clays and Clay Minerals*, 45 (1997), págs. 681-689 (vid. pág. 12).
- [39] Lagaly G. y Ziesmer S. «Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions». En: *Advances in Colloid and Interface Science* 100-102.0 (2003), págs. 105-128 (vid. pág. 12).
- [40] Inoue A. y Kitagawa R. «Morphological characteristics of illitic clay minerals from a hydrothermal system». En: *American Mineralogist* 79 (1994), págs. 700-711 (vid. pág. 12).
- [41] Yael-Golda M. Giora R. Shlomo N. Michel C. Annabi-Bergaya F. y Van-Damme H. «Interactions of Monovalent Organic Cations with Pillared Clays». En: *Journal of Colloid and Interface Science* 209.1 (1999), págs. 123-128 (vid. pág. 12).
- [42] Penner D. y Lagaly G. «Influence of organic and inorganic salts on the coagulation of montmorillonite dispersions.» En: *Clays and Clay Minerals* 48.2 (2000), págs. 246-255 (vid. pág. 13).

- [43] Janek M. y Lagaly G. «Proton saturation and rheological properties of smectite dispersions». En: *Applied Clay Science* 19 (2001), págs. 121-130 (vid. pág. 13).
- [44] Durán JDG. Ramos-Tejada MM. Arroyo FJ. y González-Caballero F. «Rheological and Electrokinetic Properties of Sodium Montmorillonite Suspensions: I. Rheological Properties and Interparticle Energy of Interaction». En: *Journal of Colloid and Interface Science* 229.1 (2000), págs. 107-117 (vid. págs. 14, 15).
- [45] Tombácz E. y Szekeres M. «Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes». En: *Applied Clay Science* 27.1-2 (2004), págs. 75-94 (vid. págs. 15, 16).
- [46] Pusch R. «Handbook of Clay Science,» en: ed. por E. Ltd. 2006. Cap. Mechanical properties of clays and clay minerals, págs. 247-269 (vid. pág. 17).
- [47] Cheng-Cai W. Lain-Chuen J. Ting-Chu H. Chung-Kung L. Jiunn-Fwu L. y Fu-Chuang H. «Adsorption of basic dyes onto montmorillonite». En: *Journal of Colloid and Interface Science* 273.1 (2004), págs. 80-86 (vid. pág. 17).
- [48] Kraepiel AML. Keller K. y Morel MM. «A Model for Metal Adsorption on Montmorillonite». En: *Journal of Colloid and Interface Science* 210 (1999), págs. 43-54 (vid. pág. 18).
- [49] Fahn R. y Fenderl K. «Reaction-products of organic-dye molecules with acid-treated montmorillonite.» En: *Clay Minerals* 18.4 (1983), págs. 447-458 (vid. pág. 18).
- [50] Hussain SA. Chakraborty S. Bhattacharjee D. y Schoonheydt RA. «Fluorescence resonance energy transfer between organic dyes adsorbed onto nano-clay and Langmuir-Blodgett (LB) films». En: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 75.2 (2010), págs. 664-670 (vid. pág. 19).
- [51] Schoonheydt RA. y Heughebaert L. «Clay adsorbed dyes -methylene-blue on laponite.» En: *Clay Minerals* 27.1 (1992), págs. 91-100 (vid. págs. 19, 20).
- [52] Neumann M.G. Schmitt CC. y Gessner F. «Time-dependent spectrophotometric study of the interaction of basic dyes with clays.2. Thionine on natu-

- ral and synthetic montmorillonites and hectorites.» En: *Journal of Colloid and Interface Science* 177.2 (1996), págs. 495-501 (vid. págs. 19, 20).
- [53] López F. López T. López I. «Spectroscopy of rhodamine 6G adsorbed on sepiolite aqueous suspensions». En: *Journal of colloid and interface science* 187.1 (1997), págs. 105-112 (vid. pág. 21).
- [54] Fujita T. Iyi N. Kosugi T. Ando A. Deguchi T. y Sota T. «Intercalation characteristics of rhodamine 6G in fluor-taeniolite: Orientation in the gallery». En: *Clays and clay minerals* 45.1 (1997), págs. 77-84 (vid. pág. 21).
- [55] Miyamoto N. Kawai R. Kuroda K. y Ogawa M. «Adsorption and aggregation of a cationic cyanine dye on layered clay minerals». En: *Applied Clay Science* 16.3 (2000), págs. 161-170 (vid. pág. 21).
- [56] Bujdák J. Janek M. Madejová J. y Komadel P. «Methylene blue interactions with reduced-charge smectites». En: *Clays and Clay Minerals* 49.3 (2001), págs. 244-254 (vid. pág. 21).
- [57] Czímerová A. Jankovic L. y Bujdák J. «Effect of the exchangeable cations on the spectral properties of methylene blue in clay dispersions». En: *Journal of colloid and interface science* 274.1 (2004), págs. 126-132 (vid. pág. 22).
- [58] Kaneko Y. Iyi N. Bujdák J. Sasai R. y Fujita T. «Effect of layer charge density on orientation and aggregation of a cationic laser dye incorporated in the interlayer space of montmorillonites». En: *Journal of colloid and interface science* 269.1 (2004), págs. 22-25 (vid. pág. 22).
- [59] Czímerová A. Jankovic L. y Bujdák J. «Spectral properties of rhodamine 6G in smectite dispersions: Effect of the monovalent cations». En: *Journal of colloid and interface science* 357.2 (2011), págs. 322-330 (vid. pág. 23).
- [60] Bergaya F. y Lagaly G. «Surface modification of clay minerals». En: *Applied Clay Science* 19.1 (2001), págs. 1-3 (vid. pág. 23).
- [61] Bergaya F. Theng BKG. y Lagaly G. «Handbook of Clay Science». En: E. Ltd, Editor, 2006. Cap. Clay mineral organic interactions, págs. 309-359 (vid. pág. 23).
- [62] Silva MM. Oliveira MM. Avelino MC. Fonseca MG. Almeida RK. y Silva Filho EC. «Adsorption of an industrial anionic dye by modified-KSF-montmorillonite: Evaluation of the kinetic, thermodynamic and equilibrium

- data». En: *Chemical Engineering Journal* 203 (2012), págs. 259-268 (vid. pág. 23).
- [63] Almeida CAP. Debacher NA. Downs AJ. Cottet L. y Mello CAD. «Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay». En: *Journal of colloid and interface science* 332.1 (2009), págs. 46-53 (vid. pág. 24).
- [64] Errais E. Duplay J. Elhabiri M. Khodja M. Ocampo R. Baltenweck-Guyot R. y Darragi F. «Anionic RR120 dye adsorption onto raw clay: Surface properties and adsorption mechanism». En: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 403 (2012), págs. 69-78 (vid. pág. 24).
- [65] Armagan B. Ozdemir O. Turan M. y Celik MS. «The removal of reactive azo dyes by natural and modified zeolites». En: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 78.7 (2003), págs. 725-732 (vid. pág. 24).
- [66] Peker S. Yapar S. y Besin N. «Adsorption behavior of a cationic surfactant on montmorillonite». En: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 104.2 (1995), págs. 249-257 (vid. pág. 24).
- [67] Bandosz TJ. Jagiello J. Amankwah KAG. y Schwarz JA. «Chemical and structural properties of clay minerals modified by inorganic and organic material». En: *Clay Minerals* 27.4 (1992), págs. 435-444 (vid. pág. 25).
- [68] Janeba D. Capková P. y Weiss Z. «Molecular mechanics studies of montmorillonite intercalated with tetramethylammonium and trimethylphenylammonium». En: *Molecular modeling annual* 4.6 (1998), págs. 176-182 (vid. pág. 25).
- [69] Pranee L. Khanittha N. Srichalai K. y Sarintorn L. «Influence of chitosan characteristics on the properties of biopolymeric chitosan-montmorillonite». En: *Progress in Natural Science: Materials International* 22.5 (2012), págs. 502-508 (vid. pág. 25).
- [70] Livi S. Duchet-Rumeau J. Pham T. y Gerard JF. «A comparative study on different ionic liquids used as surfactants: Effect on thermal and mechanical properties of high-density polyethylene nanocomposites». En: *Journal of colloid and interface science* 349.1 (2010), págs. 424-433 (vid. pág. 25).
- [71] Silva TF. Soares BG. Ferreira SC. y Livi S. «Silylated montmorillonite as nanofillers for plasticized PVC nanocomposites: Effect of the plasticizer». En: *Applied Clay Science* (2014), págs. 1-7 (vid. pág. 25).

- [72] Su L. Tao Q. He H. Zhu J. Yuan P. y Zhu R. «Silylation of montmorillonite surfaces: Dependence on solvent nature». En: *Journal of Colloid and Interface Science* 391.0 (2013), págs. 16-20 (vid. págs. 25, 26).
- [73] Bertuoli PT. Piazza D. Scienza LC. y Zattera AJ. «Preparation and characterization of montmorillonite modified with 3-aminopropyltriethoxysilane». En: *Applied Clay Science* 87.0 (2014), págs. 46-51 (vid. págs. 25, 27).
- [74] He H. Tao Q. Zhu J. Yuan P. Shen W. y Yang S. «Silylation of clay mineral surfaces». En: *Applied Clay Science* 71.0 (2013), págs. 15-20 (vid. págs. 26).
- [75] Linna S. Qi T. Hongping H. Jianxi Z. y Peng Y. «Locking effect: A novel insight in the silylation of montmorillonite surfaces». En: *Materials Chemistry and Physics* 136.2-3 (2012), págs. 292-295 (vid. págs. 27, 28).
- [76] Bouraada M. Lafjah M. Ouali MS. y de Menorval LC. «Basic dye removal from aqueous solutions by dodecylsulfate-and dodecyl benzene sulfonate-intercalated hydrotalcite». En: *Journal of hazardous materials* 153.3 (2008), págs. 911-918 (vid. págs. 28).
- [77] Faïza B. y Gerhard L. «Developments in Clay Science». En: ed. por Elsevier. 2013. Cap. 13.1 - Layered Double Hydroxides (LDH), págs. 745-782 (vid. págs. 28).
- [78] Cavani F. Trifirò F. y Vaccari A. «Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications.» En: *Catalysis today* 11.2 (1991), págs. 173-301 (vid. págs. 28, 146).
- [79] Carlino S. «Chemistry between the sheets». En: *Chemistry in Britain* 33.9 (1997), págs. 59-62 (vid. págs. 28, 29).
- [80] Bish DL. «Anion-Exchange in Takovite-Applications to Other Hydroxide Minerals». En: *Bulletin de Mineralogie* 103.2 (1980), págs. 170-175 (vid. págs. 28).
- [81] Miyata S. «Hydrotalcites in relation to composition». En: *Clays Clay Miner* 28.1 (1980), págs. 50-56 (vid. págs. 28).
- [82] Ulibarri MA. Pavlovic I. Barriga C. Hermos MC. y Cornejo J. «Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: effect of interlayer anion and crystallinity». En: *Applied Clay Science* 18.1 (2001), págs. 17-27 (vid. págs. 28).

- [83] Sato T. Kato K. Endo T. y Shimada M. «Preparation and chemical properties of magnesium aluminium oxide solid solutions». En: *Reactivity of solids* 2.3 (1986), págs. 253-260 (vid. pág. 28).
- [84] Lakraimi M. Legrouri A. Barroug A. De Roy A. y Besse JP. «Removal of pesticides from water by anionic clays». En: *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique* 96.3 (1999), págs. 470-478 (vid. pág. 28).
- [85] Zhu MX. Li YP. Xie M. y Xin HZ. «Sorption of an anionic dye by uncalcined and calcined layered double hydroxides: a case study». En: *Journal of hazardous materials* 120.1 (2005), págs. 163-171 (vid. pág. 28).
- [86] Salomano R. Milena LM. Wakamatsu MH. y Pandolfelli VC. «Hydrotalcite synthesis via co-precipitation reactions using MgO and Al(OH)₃ precursors». En: *Ceramics International* 37.8 (2011), págs. 3063-3070 (vid. pág. 29).
- [87] Laguna H. Loera S. Ibarra A. Lima E. Vera MA. y Lara V. «Azoic dyes hosted on hydrotalcite-like compounds: Non-toxic hybrid pigments». En: *Microporous and mesoporous materials* 98.1 (2007), págs. 234-241 (vid. pág. 29).
- [88] Zhu J. Yuan P. He H. Frost R. Tao Q. Shen W. y Bostrom T. «In situ synthesis of surfactant/silane-modified hydrotalcites». En: *Journal of colloid and interface science* 319.2 (2008), págs. 498-504 (vid. págs. 29, 30).
- [89] Kohno Y. Totsuka K. Ikoma S. Yoda K. Shibata M. Matsushima R. y Kobayashi K. «Photostability enhancement of anionic natural dye by intercalation into hydrotalcite». En: *Journal of Colloid and Interface Science* 337.1 (2009), págs. 117-121 (vid. pág. 29).
- [90] Kohno Y. Asai S. Shibata M. Fukuhara C. Maeda Y. Tomita Y. y Kobayashi K. «Improved photostability of hydrophobic natural dye incorporated in organo-modified hydrotalcite». En: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 75.8 (2014), págs. 945-950 (vid. pág. 29).
- [91] Giustetto R. Wahyudi O. Corazzari I. y Turci F. «Chemical stability and dehydration behavior of a sepiolite/indigo Maya Blue pigment». En: *Applied Clay Science* 52 (2011), págs. 41-50 (vid. pág. 31).
- [92] Sánchez del Río M. Doménech A. Doménech-Carbó MT. Vázquez de Agredos ML. Suárez M. García-Romero E. «Chapter 18 - The Maya Blue Pigment». En: *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research*. Ed. por Emi-

- lio Galán y Arieh Singer. Vol. 3. Developments in Clay Science. Elsevier, 2011, págs. 453-481 (vid. pág. 31).
- [93] Ovarlez S. Giulieri F. Delamare F. Sbirrazzuoli N. y Chaze AM. «Indigo-sepiolite nanohybrids: Temperature-dependent synthesis of two complexes and comparison with indigo-palygorskite systems». En: *Microporous and Mesoporous Materials* 142.1 (2011), págs. 371-380 (vid. pág. 31).
- [94] Wiedemann HG. Brzezinka KW. Witke K. y Lamprecht I. «Thermal and Raman-spectroscopic analysis of Maya Blue carrying artefacts, especially fragment IV of the Codex Huamantla». En: *Thermochimica Acta* 456.1 (2007), págs. 56-63 (vid. pág. 31).
- [95] Joseph LK. Suja H. Sanjay G. Sugunan S. Nampoory VPN. y Radhakrishnan P. «Thermal characterization of methylene blue intercalated montmorillonites by photoacoustic technique». En: *Applied Clay Science* 42 (2009), págs. 483-487 (vid. pág. 31).
- [96] Raha S. Ivanov I. Quazi NH. y Bhattacharya SN. «Photo-stability of rhodamine-Bmontmorillonite nanopigments in polypropylene matrix». En: *Applied Clay Science* 42 (2009), págs. 661-666 (vid. pág. 31).
- [97] Lebaron PC. Wang Z. y Pinnavaia TJ. «Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview». En: *Applied clay science* 15.1 (1999), págs. 11-29 (vid. pág. 31).
- [98] Ray SS. y Okamoto M. «Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing». En: *Progress in polymer science* 28.11 (2003), págs. 1539-1641 (vid. págs. 32, 33).
- [99] Jeon HG. Jung HT. Lee SW. y Hudson SD. «Morphology of polymer/silicate nanocomposites High density polyethylene and a nitrile copolymer». En: *Polymer Bulletin* 41.1 (1998), págs. 107-113 (vid. págs. 33, 34).
- [100] Morgan AB. y Gilman JW. «Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: A comparative study». En: *Journal of Applied Polymer Science* 87.8 (2003), págs. 1329-1338 (vid. págs. 33, 34).
- [101] Usuki ANH. y Kato M. «Inorganic Polymeric Nanocomposites and Membranes.» En: ed. por Springer Science y Business Media. 2005. Cap. Polymer-clay nanocomposites, págs. 135-195 (vid. pág. 35).

- [102] Haurie L. Fernández AI. Velasco JI. Chimenos JM. Cuesta JML. y Espiell F. «Thermal stability and flame retardancy of LDPE/EVA blends filled with synthetic hydromagnesite/aluminium hydroxide/montmorillonite and magnesium hydroxide/aluminium hydroxide/montmorillonite mixtures». En: *Polymer degradation and stability* 92.6 (2007), págs. 1082-1087 (vid. pág. 35).
- [103] Kumar AP. Depan D. Singh N. y Singh RP. «Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization-trends and future perspectives». En: *Progress in Polymer Science* 34.6 (2009), págs. 479-515 (vid. pág. 35).
- [104] Suh IS. Ryu SH. Bae JH. y Chang YW. «Effects of compatibilizer on the layered silicate/ethylene vinyl acetate nanocomposite». En: *Journal of applied polymer science* 94.3 (2004), págs. 1057-1061 (vid. págs. 35, 36).
- [105] Marras SI. Zuburtikudis I. y Panayiotou C. «Nanostructure vs. microstructure: morphological and thermomechanical characterization of poly (L-lactic acid)/layered silicate hybrids». En: *European polymer journal* 43.6 (2007), págs. 2191-2206 (vid. págs. 35, 36).
- [106] Drozdov AD. Jensen EA. y Christiansen JC. «Thermo-viscoelastic response of nanocomposite melts». En: *International Journal of Engineering Science* 46.2 (2008), págs. 87-104 (vid. pág. 35).
- [107] Sanchez-Valdes S. Ramírez-Vargas E. de Valle LR. Méndez-Nonell J. Martínez-Colunga JG. Gutierrez-Villarreal MH. y Mendoza-García D. «Effect of functionalized polyethylenes on clay dispersion in high density polyethylene nanocomposites». En: *Polymer bulletin* 70.2 (2013), págs. 535-547 (vid. pág. 37).
- [108] Médéric P. Le Pluart L. Aubry T. y Madec PJ. «Structure and rheology of polyethylene/imidazolium-based montmorillonite nanocomposites». En: *Journal of Applied Polymer Science* 127.2 (2013), págs. 879-887 (vid. pág. 37).
- [109] Kato M. Okamoto H. Hasegawa N. Tsukigase A. y Usuki A. «Preparation and properties of polyethylene-clay hybrids». En: *Polymer Engineering and Science* 43.6 (2003), págs. 1312-1316 (vid. pág. 37).
- [110] Sung-Po L. y Liang-Chun T. «Studies on mechanical properties of dispersing intercalated silane montmorillonite in low density polyethylene matrix.» En: *International Communications in Heat and Mass Transfer* 38.7 (2011), págs. 879-886 (vid. pág. 37).

- [111] Pascual J. Fages E. Fenollar O. Garcia D. y Balart R. «Influence of the compatibilizer/nanoclay ratio on final properties of polypropylene matrix modified with montmorillonite-based organoclay». En: *Polymer bulletin* 62.3 (2009), págs. 367-380 (vid. pág. 37).
- [112] Rodríguez VM. Martínez-Verdú FM. Rico MIB. y Gomis AM. «Mechanical, thermal and colorimetric properties of LLDPE coloured with a blue nanopigment and conventional blue pigments.» En: *Pigment and Resin Technology* 41.5 (2012), págs. 263-269 (vid. pág. 37).
- [113] Chao TY. Chang HL. Su WC. Wu JY. y Jeng RJ. «Nonlinear optical polyimide/montmorillonite nanocomposites consisting of azobenzene dyes». En: *Dyes and Pigments* 77.3 (2008), págs. 515-524 (vid. pág. 37).
- [114] *UNE-EN 13432:2001. Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation. Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging.* (Vid. pág. 38).
- [115] Sorrentino A. Gorrasi G. y Vittoria V. «Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications.» En: *Trends in Food Science and Technology* 18.2 (2007), págs. 84-95 (vid. pág. 38).
- [116] Tunç S. y Duman O. «Preparation and characterization of biodegradable methyl cellulose/montmorillonite nanocomposite films.» En: *Applied Clay Science* 48.3 (2010), págs. 414-424 (vid. pág. 38).
- [117] Mehdi A. Masoud R. Hedayat H. y Mehdi A. «Effect of montmorillonite clay and biopolymer concentration on the physical and mechanical properties of alginate nanocomposite films.» En: *Journal of Food Engineering* 117.1 (2013), págs. 26-33 (vid. pág. 38).
- [118] Vartiainen J. Tammelin T. Pere J. Tapper U. y Harlin A. «Biohybrid barrier films from fluidized pectin and nanoclay». En: *Carbohydrate Polymers* 82.3 (2010), págs. 989-996 (vid. pág. 38).
- [119] Micó-Vicent B. Martínez-Verdú FM. y Cazorla D. «Síntesis y caracterización de nanopigmentos, como compuestos híbridos formados por un colorante orgánico y montmorillonita: aplicación en pinturas». En: (2012) (vid. pág. 41).
- [120] Micó-Vicent B. «Optimización del proceso de síntesis de nanopigmentos para la fabricación de masterbatch de polipropileno y polietileno». Tesis doct. 2014 (vid. pág. 42).

- [121] Martínez Fernández E. «Evaluación de la reflectancia solar total en recubrimientos con nanopigmentos híbridos tras envejecimiento acelerado UV». En: (2014) (vid. pág. 42).
- [122] Serway R.A. *Física*. Ed. por Nueva Editorial Interamericana S.A. 1985 (vid. pág. 46).
- [123] UNE-EN ISO 105-A08:2003. «Textiles. Ensayos de solidez del color. Parte A08: Vocabulario utilizado en la medición del color. (ISO 105-A08:2001).» En: (2003) (vid. pág. 50).
- [124] Publication CIE. «International Lighting Vocabulary». En: 17.4 (1987) (vid. págs. 50, 54).
- [125] Society of Dyers, Colourists. Terms y Definitions Committe. *Colour terms and definitions*. Ed. por Eng. : Society of Dyers Bradford y Colourists. 1979 (vid. pág. 50).
- [126] Espejo M.M. *Los nombres de los colores en español : estudio de lexicología estructural*. Granada : Universidad de Granada, 1990 (vid. pág. 50).
- [127] Pujol i Ramo J. Artigas JM. y Capilla P. *Fundamentos de colorimetría*. Ed. por Universidad de Valencia. 2002 (vid. pág. 53).
- [128] *CIE 15:2004, 3rd Edition. Colorimetry (Technical Report)*. CIE Central Bureau, Viena., 2004 (vid. pág. 55).
- [129] Völz HG. «Industrial color testing». En: *Fundamentals and Techniques. 2nd Ed. New York: WileyVCH* (2001), pág. 17 (vid. págs. 59, 60, 63).
- [130] Zhao Y. y Berns RS. «Predicting the spectral reflectance factor of translucent paints using Kubelka-Munk turbid media theory: Review and evaluation». En: *Color Research & Application* 34.6 (2009), págs. 417-431 (vid. págs. 60, 61).
- [131] Klein GA. y Meyrath T. *Industrial color physics*. Vol. 154. Springer, 2010 (vid. pág. 60).
- [132] Berns RS. y Mohammadi M. «Single-constant simplification of Kubelka-Munk turbid-media theory for paint systems—A review». En: *Color Research & Application* 32.3 (2007), págs. 201-207 (vid. pág. 61).

- [133] Romero R. y Zúnica LR. «Métodos estadísticos en ingeniería». En: Ed. Univ. Politéc. Valencia, 2005. Cap. 12-Fracciones factoriales (vid. pág. 67).
- [134] Montgomery DC. *Diseño y análisis de experimentos*. 2007 (vid. pág. 67).
- [135] Romero R. y Zúnica LR. «Métodos estadísticos en ingeniería». En: Ed. Univ. Politéc. Valencia, 2005. Cap. 11-Diseño de experimentos, págs. 1-37 (vid. pág. 69).
- [136] Taguchi G. Chowdhury S. y Wu Y. *Taguchi's quality engineering handbook*. Wiley, 2005 (vid. pág. 70).
- [137] Rossler A. *Design of Experiments for Coatings*. Ed. por European Coatings Library. 2014 (vid. pág. 70).
- [138] *Plásticos. Determinación de las propiedades de flexión. (ISO 178:2010/Amd 1:2013)*. UNE-EN ISO 178:2011/A1:2013, 2013 (vid. pág. 77).
- [139] *Plásticos y ebonita. Determinación de la dureza de indentación por medio de un durómetro (dureza Shore). (ISO 868:2003)*. UNE-EN ISO 868:2003, 2003 (vid. pág. 78).
- [140] *Plásticos. Determinación de las propiedades al impacto Charpy. Parte 1: Ensayo de impacto no instrumentado. (ISO 179-1:2010)*. UNE-EN ISO 179-1:2011, 2011 (vid. pág. 78).
- [141] *Textiles. Ensayos de solidez del color. Parte X12: Solidez del color al frote. (ISO 105-X12:2001)*. UNE-EN ISO 105-X12:2003, 2003 (vid. pág. 79).
- [142] Niewold L A. y Torres R. *Organic-inorganic hybrid pigment compositions*. WO Patent App. PCT/US2009/031,570. 2009 (vid. pág. 83).
- [143] dos Santos RMM. Gonçalves RGL. Constantino VRL. da Costa LM. da Silva LHM. Tronto J. y Pinto FG. «Removal of Acid Green 68: 1 from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides». En: *Applied Clay Science* 80 (2013), págs. 189-195 (vid. pág. 94).
- [144] Feng X. Hu G. Meng X. Ding Y. Zhang S. y Yang M. «Influence of ethanol addition on the modification of montmorillonite by hexadecyl trimethylammonium bromide». En: *Applied Clay Science* 45.4 (2009), págs. 239-243 (vid. pág. 94).

- [145] Yang G. Jiang J. y Zhang Y. «Synthesis of cyclohexanone-formaldehyde resin catalyzed by rehydrated Mg–Al hydrotalcite». En: *Progress in Organic Coatings* 78 (2015), págs. 55-58 (vid. pág. 125).
- [146] Thomas GS. Radha AV. Kamath PV. y Kannan S. «Thermally induced polytype transformations among the layered double hydroxides (LDHs) of Mg and Zn with Al». En: *The Journal of Physical Chemistry B* 110.25 (2006), págs. 12365-12371 (vid. pág. 140).
- [147] Pérez-Ramírez J. Abelló S. y van der Pers NM. «Memory Effect of Activated Mg–Al Hydrotalcite: In Situ XRD Studies during Decomposition and Gas-Phase Reconstruction». En: *Chemistry-A European Journal* 13.3 (2007), págs. 870-878 (vid. pág. 140).
- [148] Kohno Y. Asai S. Shibata M. Fukuhara C. Maeda Y. Tomita Y. y Kobayashi K. «Improved photostability of hydrophobic natural dye incorporated in organo-modified hydrotalcite». En: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 75.8 (2014), págs. 945-950 (vid. pág. 140).
- [149] Sommer A. Romero A. Fetter G. Palomares E. y Bosch P. «Exploring and tuning the anchorage of chlorophyllin molecules on anionic clays». En: *Catalysis Today* 212 (2013), págs. 186-193 (vid. pág. 141).
- [150] Ma Y. Zhu J. He H. Yuan P. Shen W. y Liu D. «Infrared investigation of organo-montmorillonites prepared from different surfactants». En: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 76.2 (2010), págs. 122-129 (vid. pág. 151).
- [151] Ruan X. Huang S., Chen H. y Qian G. «Sorption of aqueous organic contaminants onto dodecyl sulfate intercalated magnesium iron layered double hydroxide». En: *Applied Clay Science* 72 (2013), págs. 96-103 (vid. pág. 151).
- [152] Xie X. Yang Z. Feng Z. y Huang J. «Effect of dodecyl sulfate anions on the electrochemical performances of Zinc-Aluminum-hydrotalcite as anode material for Zinc/Nickel secondary batteries». En: *Electrochimica Acta* 149 (2014), págs. 101-107 (vid. pág. 151).
- [153] Bouraada M. Belhafaoui F. Ouali MS. y De Menorval LC. «Sorption study of an acid dye from an aqueous solution on modified Mg–Al layered double hydroxides». En: *Journal of hazardous materials* 163.1 (2009), págs. 463-467 (vid. pág. 151).

- [154] Hibino T. y col. «Decarbonation behavior of Mg-Al-CO₃ hydrotalcite-like compounds during heat treatment». En: *Clays and Clay minerals* 43.4 (1995), págs. 427-432 (vid. pág. 152).
- [155] AAM. Farag. «Optical absorption of sodium copper chlorophyllin thin films in UV–vis–NIR region». En: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 65.3 (2006), págs. 667-672 (vid. pág. 155).
- [156] Wang R. Parameswaran S. y Hastings G. «Density functional theory based calculations of the vibrational properties of chlorophyll-a». En: *Vibrational spectroscopy* 44.2 (2007), págs. 357-368 (vid. pág. 155).
- [157] Serratos IN. Rojas-González F. Sosa-Fonseca R. Esparza-Schulz JM. Campos-Peña V. Tello-Solís SR. y García-Sánchez MA. «Fluorescence optimization of chlorophyll covalently bonded to mesoporous silica synthesized by the sol-gel method». En: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 272 (2013), págs. 28-40 (vid. pág. 156).
- [158] Socrates G. «Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts». En: John Wiley & Sons, 2001. Cap. Organic Silicon Compounds, págs. 188-194 (vid. pág. 157).
- [159] Liu D. Yuan P. Liu H. Cai J. Tan D. He H. y Chen T. «Quantitative characterization of the solid acidity of montmorillonite using combined FTIR and TPD based on the NH₃ adsorption system». En: *Applied Clay Science* 80 (2013), págs. 407-412 (vid. pág. 159).
- [160] Socrates G. «Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts». En: John Wiley & Sons, 2001. Cap. Sulphur and Selenium Compounds, pág. 165 (vid. pág. 160).
- [161] Socrates G. «Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts». En: John Wiley & Sons, 2004. Cap. The Carbonyl Group, págs. 85-120 (vid. pág. 162).
- [162] Selvi JA. Rajendran S. Sri VG. Amalraj AJ. y Narayanasamy B. «Corrosion inhibition by beet root extract». En: *Portugaliae Electrochimica Acta* 27.1 (2009), págs. 1-11 (vid. pág. 166).
- [163] Reichle WT. «Anionic clay-minerals». En: *Chemtech* 16.1 (1986), págs. 58-63 (vid. pág. 178).

- [164] Xie W. Gao Z. Pan WP. Hunter D. Singh A. y Vaia R. «Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite». En: *Chemistry of Materials* 13.9 (2001), págs. 2979-2990 (vid. pág. 178).
- [165] Ing-Nan J. Tzong-Ming L. Kuo-Chan C. y Jiang-Jen L. «Comparisons of physical properties of intercalated and exfoliated clay-epoxy nanocomposites». En: *Industrial and engineering chemistry research* 44.7 (2005), págs. 2086-2090 (vid. pág. 209).
- [166] Sahoo SK. Mohanty S. y Nayak SK. «A study on effect of organo modified clay on curing behavior and thermo-physical properties of epoxy methyl ester based epoxy nanocomposite». En: *Thermochimica Acta* 614 (2015), págs. 163-170 (vid. pág. 209).
- [167] Wang M. Fan X. Thitsartarn W. y He C. «Rheological and mechanical properties of epoxy/clay nanocomposites with enhanced tensile and fracture toughnesses». En: *Polymer* 58 (2015), págs. 43-52 (vid. pág. 209).
- [168] Piscitelli F. Scamardella AM. Romeo V. Lavorgna M. Barra G. y Amendola E. «Epoxy composites based on amino-silylated MMT: The role of interfaces and clay morphology». En: *Journal of Applied Polymer Science* 124.1 (2012), págs. 616-628 (vid. pág. 217).
- [169] Ha SR. Ryu SH. Park SJ. y Rhee KY. «Effect of clay surface modification and concentration on the tensile performance of clay/epoxy nanocomposites». En: *Materials Science and Engineering: A* 448.1 (2007), págs. 264-268 (vid. pág. 226).
- [170] Wang K. Chen L. Wu J. Toh ML. He C. y Yee AF. «Epoxy nanocomposites with highly exfoliated clay: mechanical properties and fracture mechanisms». En: *Macromolecules* 38.3 (2005), págs. 788-800 (vid. pág. 226).
- [171] Qi B. Zhang QX. Bannister M. y Mai Y-W. «Investigation of the mechanical properties of DGEBA-based epoxy resin with nanoclay additives». En: *Composite structures* 75.1 (2006), págs. 514-519 (vid. pág. 235).