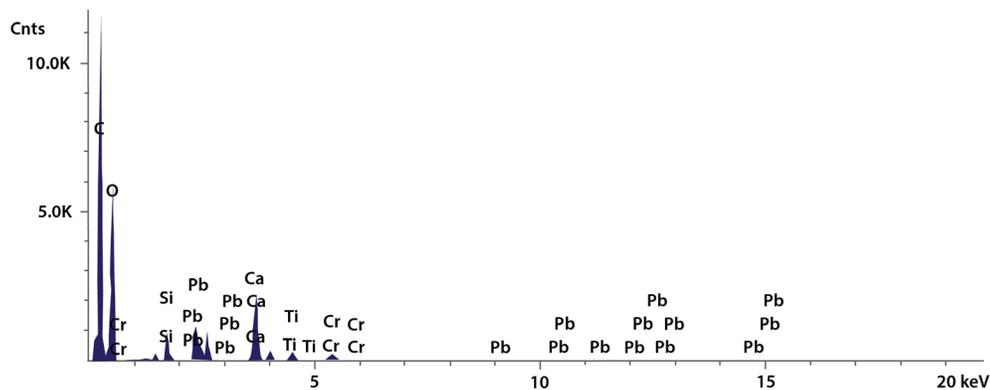


DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE CAUCHO CLORADO PRESENTE EN PINTURA PARA DEMARCACIÓN VIAL

Melissa Bonilla Araya / Asistente
melissa.bonilla@ucr.ac.cr

Ing. Sandra Solórzano Murillo
sandra.solorzanomurillo@ucr.ac.cr
Unidad de Seguridad Vial y Transporte



I. INTRODUCCIÓN

Existen diferentes elementos que conforman la demarcación vial; entre ellas se encuentran las líneas, flechas, símbolos y letras que se pintan sobre el pavimento y los objetos que se colocan sobre la superficie de rodadura con el objetivo de regular o canalizar el tránsito, así como indicar la presencia de obstáculos (SIECA, 2014). La eficiencia y durabilidad de los materiales utilizados en la demarcación de las carreteras son propiedades necesarias para la seguridad de todos los usuarios.

Con el fin de mejorar el desempeño de la pintura base solvente se puede adicionar hule clorado, una resina que posee una alta estabilidad química. Su incorporación a la pintura provee propiedades convenientes como buena impermeabilidad, resistencia a la abrasión y a la intemperie, las cuales son necesarias para ser utilizadas en la demarcación vial. (Calvo, 2009).

Al utilizar pintura base solvente para demarcar, el material debe cumplir con las propiedades que se mencionan en la norma INTE Q44-2, haciendo la salvedad de que esta norma, en su versión 2019, no contempla un requisito específico para la cantidad de hule clorado en la composición de la pintura. A pesar de ello, en licitaciones de la Administración Pública se contempla como parte de los requisitos un porcentaje de hule clorado en las pinturas base solvente.

A nivel internacional, la norma estándar AASHTO M 248, dentro de su contenido, sí especifica el porcentaje de hule clorado con respecto a la composición del vehículo no volátil presente en la pintura. Para la composición Tipo N se requiere de $19 \pm 2\%$, de acuerdo con lo indicado en dicha norma. (AASHTO, 2012).

Con el objetivo de verificar el contenido de caucho clorado que solicita la Administración Pública en sus licitaciones, se inició el proceso de implementación del ensayo descrito en la norma técnica del Instituto Nacional Ecuatoriano de Normalización (INEN) 1033, Pinturas de Tránsito: Determinación de hule clorado y resina. El ensayo describe la separación del hule clorado mediante la obtención de un precipitado que se filtra y se lava para la posterior determinación del porcentaje de este componente por diferencia de masa en un crisol (INEN,1984).

Al finalizar el procedimiento de la norma ecuatoriana se decidió caracterizar el residuo obtenido, mediante la técnica de Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés). Al analizar los espectros obtenidos del residuo de acuerdo con el Método INEN, se determinó que el residuo es una mezcla de carbonato de calcio, pigmento y hule clorado, lo cual dificulta la cuantificación del compuesto de interés, por lo que se determinó la necesidad de realizar un paso adicional para la purificación del residuo y su posterior cuantificación. Debido a lo anterior, fue necesario emplear otra técnica para determinar la cantidad de hule clorado en la pintura.

Por la razón anterior, se investigó sobre métodos para analizar pintura, encontrándose como opción, la espectroscopía de energía dispersiva de Rayos X (EDX por sus siglas en inglés). El método se basa en la detección de los rayos X característicos, que son emitidos luego de la pérdida de excitación de los electrones de la muestra, una vez que han sido sometidos a un haz de electrones de alta energía (Lim & Lewis, 2016).

Dada la naturaleza del análisis, el uso del EDX es sencillo, rápido y además no requiere de disolventes tóxicos o pasos intermedios, a diferencia del método propuesto por la norma ecuatoriana. Una de las aplicaciones es caracterizar de forma elemental la composición de las pinturas y generalmente, se utiliza para detectar elementos pesados presentes como los que contienen los pigmentos inorgánicos. Por otro lado, los pigmentos orgánicos no pueden ser identificados de igual forma porque los elementos más livianos que el carbono no se pueden detectar; Sin embargo, a menudo se identifican por la presencia de algunos elementos característicos como el cloro (Sauzier & Pitts, 2005).

El hule clorado es una sustancia que proviene de la cloración del isopreno y suele tener entre un 65 % a 68 % de cloro, por lo que es factible relacionar el porcentaje de cloro con la cantidad de hule clorado presente en la pintura, permitiendo cuantificar el componente de interés. (Calvo, 2009).

A manera de antecedente, se encontró un estudio del desempeño de la pintura anticorrosiva, que contiene hule clorado, mediante las técnicas de SEM-EDX y FTIR, en donde se estudia la composición de la pintura con el paso del tiempo ante diferentes condiciones. Entre los elementos que se detectaron se encuentra el cloro, por lo que sienta un precedente para la cuantificación de hule clorado. (Bano, Khan, & Kazmi, 2013).

Las pruebas experimentales se realizaron en el Centro de Investigación en Estructuras Microscópicas (CIEMIC-UCR), esto para determinar el porcentaje de cloro en la resina de hule clorado que se utilizó en la formulación de la pintura y en la muestra de pintura base solvente de color amarilla. Con esta información y la cantidad de hule clorado teórico que debe estar presente según la norma estándar AASHTO M 248 es posible calcular el porcentaje de hule clorado presente en la pintura.

II. METODOLOGÍA

Inicialmente se aplicó el método propuesto en la norma ecuatoriana INEN 1033 a una muestra de pintura blanca y a dos muestras de pintura amarilla base solvente para demarcación vial, cuyo resumen de la metodología se presenta en la Figura 1. Al finalizar, el residuo se caracterizó utilizando Espectroscopía Infrarroja (FTIR) para corroborar que el hule clorado se logró aislar de la pintura amarilla para su posterior cuantificación. El espectro del residuo se comparó con el obtenido para la referencia de hule clorado que proporcionó el proveedor. Se determinó que mediante el método de la norma INEN 1033 no se obtiene la separación del hule clorado de la mezcla que compone la pintura.

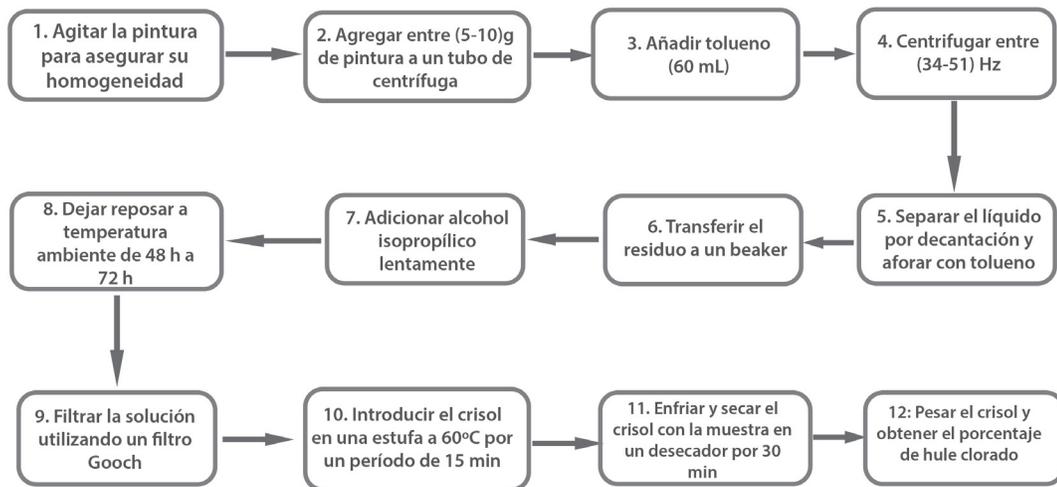


Figura 1. Resumen de la metodología que propone la norma técnica ecuatoriana INEN 1033 (1984).

Como no fue posible aislar al 100 % el hule clorado de la pintura color amarillo con el Método INEN 1033, se procede a emplear la Espectroscopía Dispersiva de Rayos X (EDX). En la Figura 2 se muestra un resumen para la preparación de la muestra. Mediante esta técnica se obtuvo el porcentaje de cloro en la resina y en la pintura. Con estos dos datos se procedió a seguir la metodología descrita en la Figura 3. Es importante destacar que todas las muestras que se ingresaron al equipo cumplieron con al menos 24 horas de secado a 25 °C y a una humedad relativa de 50%.

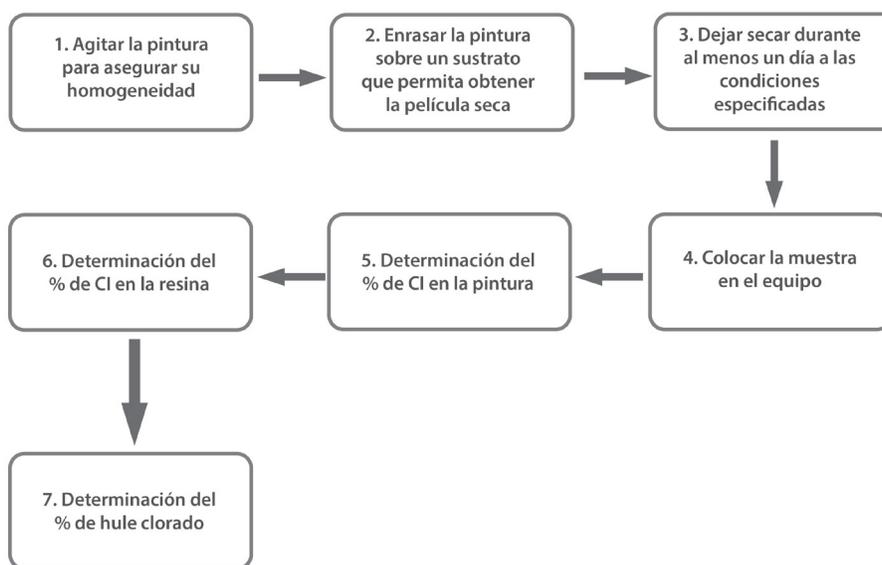


Figura 2. Resumen del procedimiento basado en la técnica de EDX.

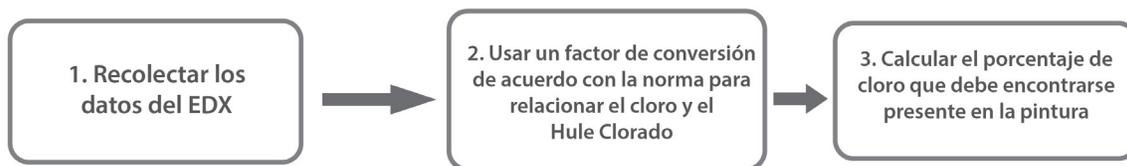


Figura 3. Resumen de la metodología de cálculo del porcentaje de hule clorado en la pintura.

Adicionalmente, en las ecuaciones (1) y (2) se muestra el cálculo para determinar el porcentaje de hule clorado en la pintura.

$$\frac{Cl_R \cdot B_c}{Cl_p} = HC_p$$

$$\frac{HC_p \cdot B_c}{V_e} = HC_{ve}$$

Donde,

Cl_R y Cl_p corresponden al porcentaje de cloro en la resina y en la pintura respectivamente.

B_c es la base de cálculo que, para este caso, se toman 100 g de pintura.

HC_p y HC_{ve} son los porcentajes de hule clorado en la pintura y en el vehículo, respectivamente.

V_e es el porcentaje al que equivale el vehículo según la norma estándar AASHTO M 248, el cual es de un 42 %

III. RESULTADOS OBTENIDOS

1. Resultados para la pintura blanca

Al aplicar el método ecuatoriano a la muestra de pintura blanca y al residuo obtenido se caracterizó mediante la técnica FTIR y se comparó con una muestra de referencia de hule clorado. Su comparación se puede observar en la Figura 4. Es importante destacar que ambos espectros poseen una señal cercana a los 3 000 cm^{-1} , el cual corresponde a los alcanos presentes en el hule clorado. Además, se observó una señal en 1 700 cm^{-1} característica de un grupo carbonilo, la cual se atribuyó al papel filtro en que se guardó la muestra.

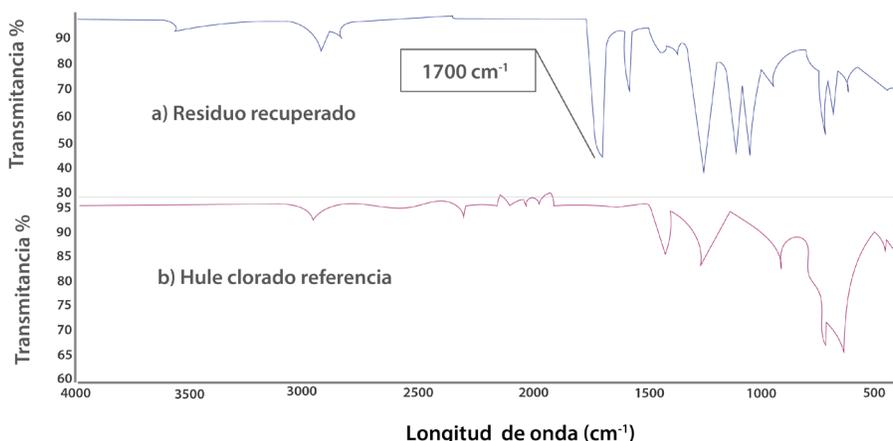


Figura 4. Espectro FTIR Transmitancia vs. longitud de onda.

Al comparar ambos espectros se determinaron similitudes entre ellos, indicando que el residuo tiene la presencia del hule clorado, sin embargo, el residuo se encuentra contaminado por celulosa. Para corroborar lo anterior, se buscó en la biblioteca del equipo espectros de diferentes tipos de celulosa. En la Figura 5 se muestra la comparación y en todos los casos se presentó la señal correspondiente al grupo carbonilo en 1700 cm^{-1} . Además, no existe señal por debajo de los 1000 cm^{-1} , por lo tanto, la señal que se observa correspondería al hule clorado.

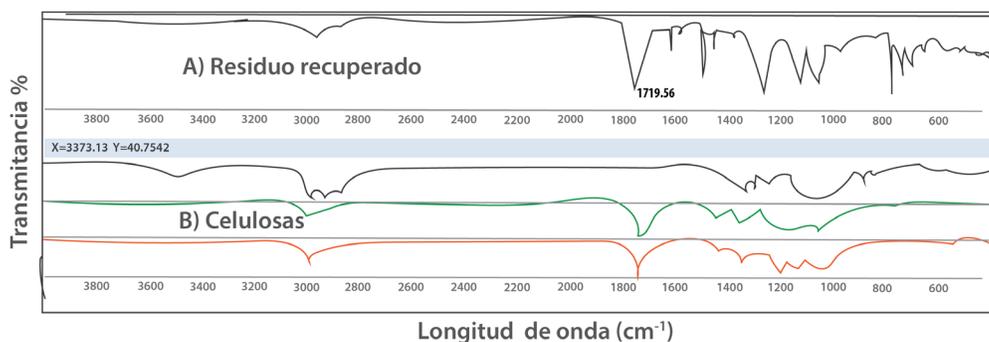


Figura 5. Espectro Infrarrojo Transmitancia vs. longitud de onda a) Residuo obtenido del procedimiento de la INEN 1033 b) Diferentes tipos de celulosa.

De la comparación en la Figura 5, se considera que para la pintura blanca es posible emplear el método ecuatoriano, sin embargo, debe eliminarse el uso del papel en la etapa de filtración para evitar contaminar la muestra con celulosa. Se recomienda realizar más pruebas posteriores para corroborar la obtención del compuesto de interés.

2. Resultados para la pintura amarilla

Para facilitar la identificación de compuestos, se utilizó un espectrómetro portátil que posee una biblioteca integrada, la cual facilita la identificación de compuestos. Inicialmente se obtuvo el espectro para la resina de hule clorado que facilitó el proveedor (ver Figura 6), con el fin de poder hacer una comparación con el residuo obtenido con la metodología descrita en la Figura 1.

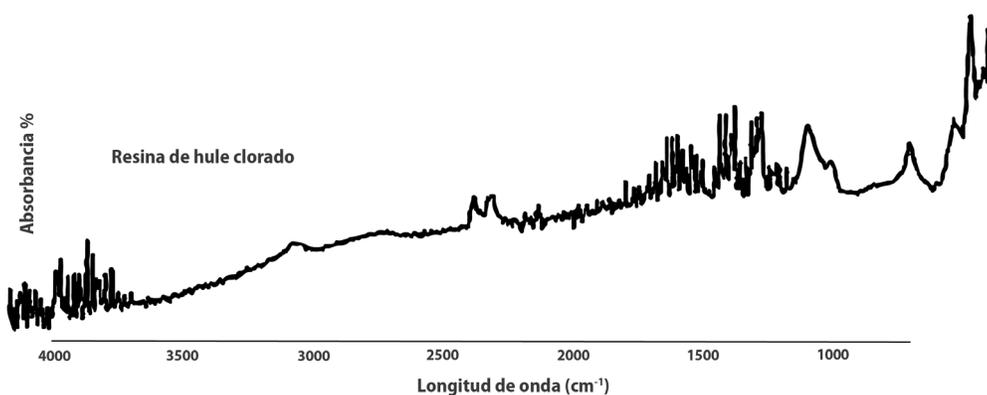


Figura 6. Espectro infrarrojo absorbancia vs. longitud de onda del hule clorado para la pintura amarilla.

Finalmente con la información del pigmento y la referencia de hule clorado, se procede a caracterizar el residuo después de aplicar la norma ecuatoriana; su espectro respectivo se puede observar en la Figura 8. En este se puede apreciar que el equipo identifica mayoritariamente el carbonato de calcio, el cual es un compuesto comúnmente utilizado como relleno en las pinturas (Gao, 2012).

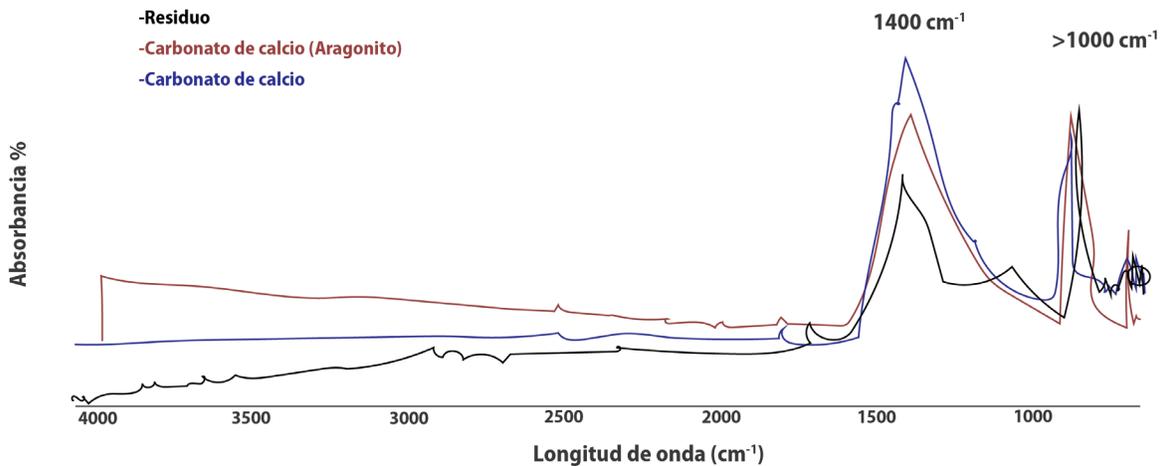


Figura 8. Espectro infrarrojo absorbancia vs. longitud de onda para el residuo del método ecuatoriano.

Se determinó que el método ecuatoriano es un ensayo que se basa en separar los componentes de la pintura mediante la solubilidad de los compuestos en distintos disolventes, el cual no es lo suficientemente específico para separar el hule clorado de algún otro compuesto, como lo es el carbonato de calcio. Debido a lo fuerte que es la señal del carbonato de calcio, existe la posibilidad que algunas señales importantes relacionadas con el hule clorado queden enmascaradas, como las que hay en la longitud de onda de 1 500 cm^{-1} y 1 000 cm^{-1} , al igual que las señales correspondientes al pigmento, aunque confirmado visualmente por su color amarillo en la muestra de pintura.

Para utilizar el método INEN, sería importante agregar un paso en el que se purifique el residuo, utilizando reactivos que no afecten el compuesto de hule clorado, lo que conlleva a otra fase de investigación para determinar el mejor camino a seguir. Esto implicaría alargar el tiempo que requiere el ensayo y aumentar el presupuesto para la prueba.

Debido a esto, se recurre a realizar la prueba mediante la Espectroscopía de Rayos X, en la cual en un tiempo corto, el equipo provee un gráfico en el que se presentan los elementos que componen la pintura, además de una tabla con los porcentajes a los que equivalen. En la Figura 9 se observa un ejemplo de gráfico que proporciona el equipo con los respectivos elementos que posee.

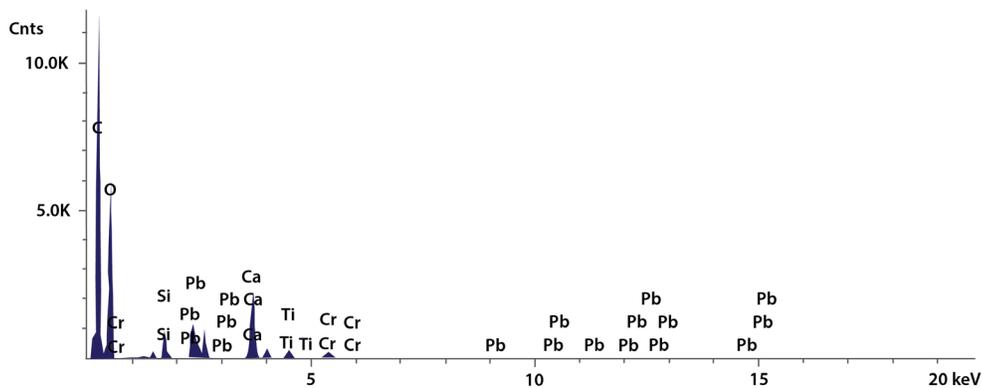


Figura 9. Espectro obtenido mediante el equipo EDX al analizar una muestra de pintura amarilla base solvente.

Para el uso del EDX se comenzó con la determinación de la cantidad de cloro que poseen dos resinas de hule clorado. Dichos resultados se pueden observar en las Tablas 1 y 2.

Tabla 1. Datos obtenidos de la resina hule clorado de la resina del proveedor A.

Componente	Concentración Molar	Concentración	Unidades
C	63,261	36,878	(m/m) %
Na	0,083	0,095	(m/m) %
Cl	36,608	62,891	(m/m) %
Ni	0,048	0,136	(m/m) %
Total	100	100	(m/m) %

Tabla 2: Datos obtenidos del hule clorado de la resina del proveedor B.

Componente	Concentración Molar	Concentración	Unidades
C	62,993	36,702	(m/m) %
Cl	36,970	63,193	(m/m) %
Ni	0,038	0,106	(m/m) %
Total	100	100	(m/m) %

De las Tablas 1 y 2 se observa que ambos valores son cercanos a los teóricos, los cuales establecen que el porcentaje de cloro presente en la resina de hule clorado se encuentra entre 65 % y 68 %. Del proveedor A se obtuvo 62,891 % y del proveedor B 63,193 % de cloro.

Seguidamente se determina la cantidad de cloro presente en la muestra de pintura, a manera de ejemplo se presenta el resultado obtenido para la muestra de pintura del proveedor B, el cual se puede observar en la Tabla 3.

Tabla 3. Ejemplo de datos obtenidos del análisis de la muestra de pintura del proveedor B.

Componente	Concentración Molar	Concentración	Unidades
C	65,379	57,058	(m/m)%
O	32,757	38,079	(m/m)%
Si	0,164	0,334	(m/m)%
Cl	1,449	3,731	(m/m)%
Ca	0,152	0,441	(m/m)%
Ti	0,066	0,229	(m/m)%
Cr	0,034	0,129	(m/m)%
Pb	0,000	0,000	(m/m)%
Total	100,000	100,000	

Conociendo el valor de cloro en la resina de hule clorado y en la pintura (3,731 %), siguiendo la metodología de cálculo de la Figura 3 y las ecuaciones 1 y 2, se obtiene que el porcentaje de hule clorado presente en la pintura es de 14,01 %.

Según el proveedor, la pintura posee un 19 % de hule clorado; por lo tanto, la diferencia entre el valor obtenido y el real se atribuye a posibles fuentes de error del equipo o en el proceso de preparación de la muestra, las cuales son corregibles. Sin embargo, se considera satisfactorio el resultado al ser un primer acercamiento para la determinación

de esta sustancia utilizando la Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X. El siguiente paso es continuar realizando pruebas con el fin de construir una curva de calibración para determinar la corrección a realizar para obtener un valor más cercano al real. Se podría calibrar el ensayo para determinar la corrección necesaria al procesar los datos para obtener un valor más cercano al real.

IV. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Se concluye que la metodología de la norma ecuatoriana no proporciona resultados satisfactorios para determinar el hule clorado sin un método adicional para la purificación del residuo obtenido. Se recomienda investigar un paso adicional para eliminar el carbonato de calcio del residuo obtenido con el método de la norma INEN 1033 y determinar si es posible aislar el hule clorado.
- Se recomienda investigar la viabilidad de cuantificar el hule clorado usando los espectros FTIR, para lo cual se deben establecer los límites de detección y cuantificación en los que el método tenga un porcentaje de error aceptable.
- La técnica de Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X es una técnica rápida y sin la necesidad de utilizar reactivos peligrosos.

Se recomienda realizar más pruebas para calibrar la técnica y poder hacer la corrección adecuada para obtener resultados más cercanos al porcentaje de hule clorado efectivamente mezclado en la pintura base solvente.

Con el estudio realizado, se valora sustituir el método descrito en la norma técnica del Instituto Nacional Ecuatoriano de Normalización (INEN) 1033, ya que se logró evidenciar que no permite una separación de los compuestos de la pintura de manera precisa. El hule clorado es un componente costoso y ante la ausencia de un método más exacto para cuantificarlo, la Administración podría estar pagando sobrecostos por un componente en la pintura cuya cantidad es menor a la reportada. Además, la demarcación vial tendrá una menor vida útil poniendo en riesgo al usuario de la vía y obligando a la Administración a redemarcar en un plazo menor al esperado. El protocolo presentado es una opción que utiliza las bondades de la tecnología de punta, que busca finalmente contribuir en la calidad de la demarcación y, por ende, en un mejor desempeño de esta al potenciar las propiedades de impermeabilidad, resistencia a la abrasión y a la intemperie que podría aportar el hule clorado.

REFERENCIAS

- American Association of State Highway And Transportation Officials. (2012). Standard Specification for Ready-Mixed White and Yellow Traffic Paints, AASHTO M 248.
- Bano, H., Khan, M., & Kazmi, S. (2013). SEM-EDX and FTIR of Chlorinated Rubber Coating. Chemical Society of Pakistan, 95-108.
- Calvo, J. (2009). Pinturas y Recubrimientos: Introducción a su tecnología. Madrid: Díaz de Santos.
- Gao, F. (2012). Advances in Polymer Nanocomposites - Types and Applications. Woodhead Publishing.
- Lim, K., & Lewis, S. (2016). Spectroscopic Techniques. In Materials Analysis in Forensic Science (pp. 153-161). Elsevier.
- Sauzier, G., & Pitts, K. (2005). Forensics Sciences: Paints, Varnishes, and Lacquers. In Encyclopedia of Analytical Science (pp. 453-464). Elsevier.
- Secretaría de integración económica centroamericana (SIECA). (2014, enero). Manual centroamericano de dispositivos uniformes para el control de tránsito. Guatemala.
- Servicio Ecuatoriano de Normalización. (1984). Pinturas de Tránsito: Determinación del Caucho Clorado y de la Resina, INEN 1033. Ecuador.



LanammeUCR

LABORATORIO NACIONAL DE MATERIALES Y MODELOS ESTRUCTURALES

PITRA

Programa de
Infraestructura del Transporte

Ing. Ana Luisa Elizondo - Salas M.Sc.

Coordinadora General

UNIDADES

Unidad de Gestión Municipal (UGM)

Ing. Erick Acosta Hernández

Coordinador

Unidad de Gestión y Evaluación de la Red Vial Nacional (UGERVN)

Ing. Roy Barrantes - Jiménez, M.Sc.

Coordinador

Unidad de Materiales y Pavimentos (UMP)

Ing. Ana Luisa Elizondo - Salas, M.Sc.

Coordinadora

Unidad de Normativa y Actualización Técnica (UNAT)

Ing. Raquel Arriola - Guzmán, M.Sc.

Coordinadora

Unidad de Seguridad Vial y Transporte (USVT)

Ing. Javier Zamora Rojas, M.ScE

Coordinador

Comité Editorial 2020:

- Ing. Ana Luisa Elizondo Salas, M.Sc., Coordinadora General PITRA
- Ing. Raquel Arriola Guzmán, M.Sc. Unidad de Normativa y Actualización Técnica, PITRA
- Rosa Isella Cordero Solano, Unidad de Normativa y Actualización Técnica, PITRA

CENTRO DE TRANSFERENCIA TECNOLÓGICA

Diagramación y diseño: Katherine Zúñiga Villaplana / Control de calidad: Óscar Rodríguez Quintana

Boletín técnico: DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE CAUCHO CLORADO PRESENTE EN LA PINTURA PARA DEMARCACIÓN VIAL / MAYO 2020

☎ (506) 2511- 2500

📄 (506) 2511-4440

🏠 11501-2060

✉ direccion.lanamme@ucr.ac.cr

🌐 www.lanamme.ucr.ac.cr