

## **Evaluación de la dispersión de pigmento en resinas acrílicas para la fabricación de dientes artificiales**

### **Evaluation of the pigment dispersion in acrylic resins for the manufacture of artificial teeth**

*Germán Ricaurte Avella<sup>1\*</sup>, Jaime Alberto Osorio Vélez<sup>2</sup>, Juan Pablo Niño Cardona<sup>2</sup>, Jonathan Correa<sup>2</sup>, Henry Alberto Rodríguez<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Grupo de Óptica, Instituto de Física, Universidad de Antioquia, A.A. 1226. Medellín, Colombia

<sup>2</sup>Grupo de Estado Sólido, Instituto de Física, Universidad de Antioquia, A.A.1226. Medellín, Colombia

<sup>3</sup>New Stetic S. A. Calle 33 N°. 74E-30, Guarne, Antioquia, Colombia

(Recibido el 29 de Mayo de 2009. Aceptado el 15 de febrero de 2010)

#### **Resumen**

En la primera etapa de fabricación de dientes artificiales los pigmentos se dispersan en seco en un polvo de resina acrílica conformado por finas partículas esféricas. Esta dispersión tiene características especiales diferentes a la dispersión de pigmentos en resinas líquidas usual en el campo de las pinturas y recubrimientos o en la fabricación de plásticos. No hay muchos reportes sobre los métodos de análisis y control de este tipo de procesos. En este trabajo se pretende evaluar el método de poder colorante, usual en la industria de recubrimientos, contrastando sus resultados con el porcentaje de área de pigmento adherida a las esferas de resina aplicando técnicas de procesamiento digital de imágenes (PDI) a micrografías SEM.

Se proponen y discuten, además, otros tres métodos alternativos basados en análisis de curvas de reflectancia, que permiten una evaluación rápida del proceso de dispersión, e incluso determinar el valor de la energía de la banda prohibida del pigmento. El método de poder colorante resulta ser el más sensible a las diferencias de dispersión. Finalmente, se aplican los cuatro métodos a una comparación entre tres procesos de molienda con diferentes energías y se discuten los resultados y las limitaciones de cada uno.

----- *Palabras clave:* Dispersión de pigmentos, poder colorante, molienda mecánica

---

\* Autor de correspondencia: teléfono/fax: + 57 + 4 + 219 56 61, correo electrónico: [ricaurte@fisica.udea.edu.co](mailto:ricaurte@fisica.udea.edu.co). (G. Ricaurte)

## Abstract

In the first stage of manufacture of artificial teeth, pigments are dispersed in a dry powder composed of fine spherical particles of acrylic resin. This dispersion has different characteristics to the usual dispersion of pigments in liquid resins of paints and coatings, or in the manufacture of plastics. There is a lack of reports on methods of analysis and control of such processes. This article aims to evaluate the method of tinting power, usual in industrial coatings, contrasting the results with the percentage of adhered pigment to the surface of resin by analyzing SEM photographs with digital image processing (DIP) techniques. Three alternative methods based on analysis of the reflectance curves are proposed and discussed. These three methods enable a quicker assessment of the dispersion process than the former ones, and even allow to determine the value of the pigment band gap energy. The tinting power method proves to be the most sensitive to differences in dispersion. Finally, the four methods are applied. Comparison among three milling processes with different collision energies are presented together with their limitations.

----- *Keywords:* Dispersion of pigments, tinting strength, mechanical milling

## Introducción

El proceso de dispersión con molienda mecánica de pigmento sobre finas esferas de resina es de particular importancia en la fabricación de dientes artificiales ya que, como se sabe de otros procesos de dispersión [1-2], no solo el color sino otras propiedades ópticas como el brillo, la transparencia y el poder cubriente del producto dependen del tamaño medio de los aglomerados de pigmento y de la cantidad de pigmento adherido a las esferas de resina. Los pigmentos se suministran en forma de polvos que consisten de aglomerados de diversos tamaños. Con el fin de desarrollar las propiedades físicas mencionadas, el fabricante de materiales coloreados, en particular el de dientes artificiales, debe no solo reducir estos aglomerados a sus elementos estructurales (agregados y partículas primarias) sino hacer que éstos se adhieran a la superficie de las esferas de resina. La distribución de tamaño de partícula de este vehículo resinoso también es de gran importancia, dado que afecta el área disponible para interacción entre resina y polímero. Existen varias técnicas para estimar esta distribución de

tamaños de las esferas de resina tales como tamizaje, sedimentación, difracción láser, microscopía óptica y SEM [1-2].

Si se toman, por ejemplo, dos lotes de resina que tengan la misma masa, pero tamaños promedio diferentes, el área disponible para adhesión del lote de menor tamaño será mayor y tendrá más cantidad de esferas que el otro; de esta forma, podría ocurrir que el tiempo para dispersión total del pigmento para el lote de menor tamaño de partícula deba ser mayor que el del lote de mayor tamaño promedio. Un método de análisis para controlar la cantidad de pigmento realmente adherido a la resina es entonces altamente relevante para garantizar la reproducibilidad del proceso.

La finalidad de este trabajo es proponer y evaluar algunos métodos para control del grado de dispersión del pigmento en la resina que permitan observar la evolución del proceso de molienda y determinar las condiciones que garanticen la reproducibilidad del producto. Los métodos elegidos para este estudio son: (1) Análisis de poder colorante del intermediario monopigmentado, es decir, medir su capacidad de teñir un blanco, (2)

un análisis con microscopio electrónico de barrido (SEM) que permite verificar, dentro del rango de resolución del equipo, la cantidad de pigmento que realmente se ha adherido a las esferas de resina o polímero, (3) análisis del contraste del espectro de reflectancia, que mide la desviación del espectro respecto al efecto blanco generado por el polímero transparente, y (4) análisis de la pendiente de la energía espectral del proceso mediante la transformada de Kubelka y Munk (KM) vs la energía del fotón incidente en el rango visible.

### Proceso de dispersión

En condiciones adecuadas, es decir, con una buena formulación, correcta selección de aditivos y con procesos adecuados que prevengan la reaglomeración de pigmento, el proceso de dispersión sigue usualmente modelos de crecimiento exponencial o logarítmico, en los cuales el parámetro de dispersión, por ejemplo el poder colorante  $P(t)$ , se comporta en el tiempo de la siguiente forma:

$$P(t) = 1 - (1 - P_0) \cdot e^{-k \cdot t} \quad (1)$$

Los parámetros  $P_0$  y  $k$  definen el poder colorante en  $t=0$  y la tasa de dispersión respectivamente.

Este tipo de relaciones pueden ser explicadas con base en modelos probabilísticos, como el propuesto por Winkler, *et al* [3], que afirma que, para que se efectúe el proceso de dispersión, se necesita que dos prerrequisitos se cumplan simultáneamente: (1) Que el aglomerado de pigmento llegue al elemento de volumen en el cual puede ser dispersado (entre dos esferas o entre una esfera y el borde del recipiente), y (2) que las fuerzas que ocurren en ese elemento de volumen sean suficientes para romper el aglomerado.

En el caso de la molienda en seco que nos ocupa, las fuerzas deben ser relativamente bajas para que las esferas de molienda no rompan o desgarran la esferas de resina, pero deben ser lo suficientemente altas para que el pigmento quede incrustado en las esferas de resina. Las esferas

de resina también pueden, en principio, jugar un papel activo en el proceso de desagregación y dispersión de los aglomerados de pigmento.

La rapidez de la dispersión está determinada por el volumen efectivo del molino y la energía mínima de las colisiones con las esferas de molienda. La dinámica del proceso de molienda mecánica está altamente ligada a las condiciones de operación tales como el número, tamaño y propiedades físicas de las esferas de molienda, así como la densidad y la dureza de la superficie y características del material a dispersar. La razón *peso esferas de molienda : peso material*, es de particular importancia si se quiere modificar el tiempo de proceso, al igual que la velocidad del molino. Se ha podido demostrar que en molinos planetarios el tamaño de partícula de los pigmentos está altamente correlacionado con la energía específica de impacto de las esferas de molienda, independientemente de la geometría del sistema de molienda. La energía específica puede calcularse mediante:

$$E_w = \frac{1}{2W} \sum_{j=1}^n m v_j^2 \quad (2)$$

Donde  $v_j$  es la velocidad relativa de impacto entre dos esferas,  $m$  la masa de la esfera,  $n$  el número de colisiones de una esfera contra otra y  $W$  es el peso de la muestra [4]. De acuerdo a esta teoría es posible aumentar la energía específica de impacto aumentando la relación *peso de esferas : peso de material* pues, si se mantienen las demás condiciones de operación, habrá porcentualmente menor cantidad de material en los volúmenes efectivos de dispersión, de forma que el material situado en ellos recibe mayor cantidad de energía de impacto  $E_w$ . Este modelo es también útil para molinos horizontales.

### Poder colorante

El método de poder colorante (PC) para medir el grado de dispersión de un pigmento consiste en comparar el PC de un intermediario monopigmentado en el proceso de molienda con el PC del inter-

mediario patrón. Para medir el PC se deben realizar mezclas con un blanco usualmente  $TiO_2$ , el cual permite aumentar la luz difusa que recorre el interior de la muestra y medir, a partir de la reflectancia, la cantidad de área de pigmento realmente activo para la absorción de la luz. La absorbancia se mide entonces para la longitud de onda de máxima absorbancia a partir del valor de reflectancia para una muestra de espesor “infinito” (para la cual la reflectancia del fondo no contribuye a la reflectancia total, es decir, a cobertura completa). La absorbancia del pigmento en el rango visible calculado a partir de la relación de Kubelka y Munk [5]:

$$\frac{K}{S} = \frac{1 - R_\infty^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty) \quad (3)$$

Donde  $R_\infty$  es el valor de la reflectancia a cobertura completa, también se hace lo mismo para el patrón y se reporta el poder colorante como el coeficiente  $K/S$  de la muestra referida al  $K/S$  del patrón. El resultado se expresa en porcentaje; un valor del 100% para la resina se interpreta como el logro del mismo “desarrollo” de color que el patrón [1-2].

$$PC = \frac{\left(\frac{K}{S}\right)_{muestra}}{\left(\frac{K}{S}\right)_{patrón}} \equiv \frac{F_{muestra}}{F_{patrón}} \quad (4)$$

Se supone que este valor es proporcional al grado de dispersión porque es razonable considerar que el área expuesta de los pigmentos al vehículo es directamente proporcional al área del pigmento accesible a la luz. Además, los porcentajes reportados muestran una alta correlación con las cantidades que realmente se deben agregar o reservar a la hora de preparar una formulación con ese intermediario [1-2].

Este método, debido al pesaje con blanco que hay que realizar y a que se debe catalizar y polimerizar la muestra térmicamente hasta obtener un plástico homogéneo, puede resultar un poco demorado para control de producción. De manera que, es

pertinente evaluar métodos alternativos que puedan proporcionar información similar y determinar el grado de correlación de estos métodos con el poder colorante, como se hará a continuación.

### **Espectros de reflectancia**

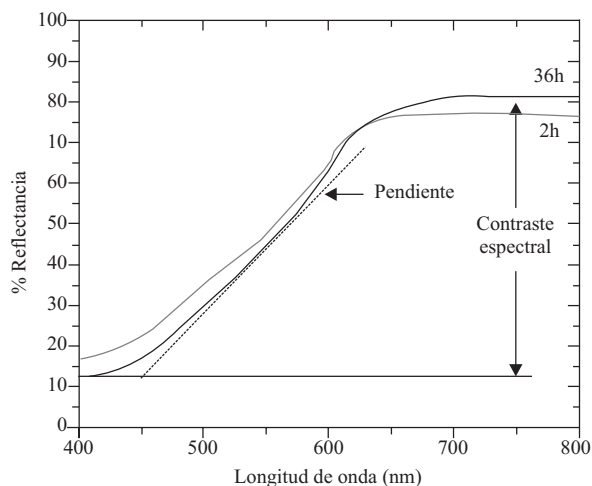
Un análisis comparativo de algunas características de los espectros de reflectancia del lote y del patrón, obtenido haciendo lecturas sobre una capa de muestra extendida sobre una superficie a espesor constante puede ser útil. A medida que avanza el proceso de dispersión, características de estos espectros, como la pendiente y el contraste espectral o diferencia de alturas (Figura 1), pueden proporcionar parámetros medibles que pueden estar correlacionados de alguna forma con los resultados de poder colorante. El hecho de que el espectro varíe con el tamaño del aglomerado se debe a que las moléculas de los semiconductores (muchos pigmentos se consideran como tales) interactúan con las moléculas vecinas desdoblando los niveles de energía moleculares, ampliando el ancho de banda de absorción típico [6].

Mediante los espectros de reflectancia de las muestras de resina con pigmento dispersado en su superficie, y haciendo uso de la ecuación de Kubelka-Munk (3) y la relación existente entre la energía de la banda prohibida y el coeficiente de absorción en la estructura de bandas parabólicas de un semiconductor se puede obtener una relación entre la función cuadrática de Kubelka-Munk y el valor de la banda de energía prohibida  $E_g$  del pigmento de la forma [6]:

$$[F(R_\infty)h\nu]^2 = C(h\nu - E_g) \quad (5)$$

Donde  $C$ , representa la fracción de electrones capaces de saltar la banda prohibida  $E_g$  cuando incide sobre ellos un fotón de energía  $h\nu$ . El excedente de energía por encima de  $E_g$  se transforma en energía cinética del electrón en la banda de conducción, de ahí que la energía desaparezca del canal óptico y se produzca la absorción. A partir de la curva  $[F(R)h\nu]^2$  vs  $h\nu$  experimental se pueden hallar los valores de  $C$  y  $E_g$  como se muestra en la figura 2. Trabajos

en propiedades ópticas de materiales usualmente utilizan este tipo de gráficas para hallar la energía de la banda prohibida [7, 8, 9]. Efectos similares al desplazamiento de las curvas por efecto de moliendas como el de la figura 2 se observan en materiales como  $ZnFe_2O_4$  [8].



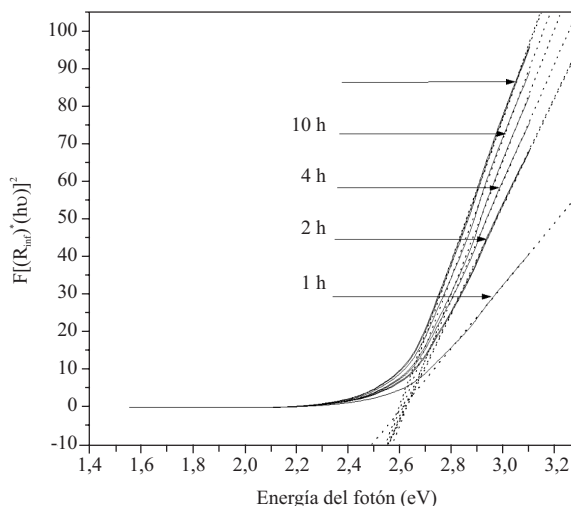
**Figura 1** Espectro de reflectancia del pigmento amarillo inorgánico utilizado para dos estados de dispersión: 2 horas y 36 horas. Se observa que tanto la diferencia de alturas (Contraste Espectral) como la pendiente de transición de la región de absorción a la región de transmisión, se hacen mayores a medida que se desarrolla el proceso de dispersión

Las curvas características de % de reflectancia vs. longitud de onda (%R vs. l) entregadas por los espectrómetros comerciales, resultan de una transformación de la figura 2. Por tanto, características como el contraste espectral y las pendientes de la curva varían con el tamaño del aglomerado por las mismas razones expuestas, aunque no necesariamente en la misma proporción.

### Área recubierta

Una medida directa del proceso de dispersión es hacer el seguimiento del porcentaje de pigmento adherido a la esfera de resina usando micrografías SEM. Como el brillo y el contraste no tienen el mismo valor en toda la imagen SEM es necesario hacer ajustes manuales que permitan determinar los umbrales de intensidad que diferencian el

pigmento de la resina. Luego, se deben contar cuantos pixeles representan el pigmento y cuántos la resina. Se desarrolló especialmente un software de tratamiento digital de imágenes, para calcular la distribución de tamaño de partícula y el porcentaje promedio de área de las esferas de resina recubierta con pigmento.



**Figura 2** Evolución del espectro energético de la función de Kubelka y Munk vs. la energía del fotón. El límite de baja energía de la región visible (rojo de 700nm) corresponde a 1.8eV y el límite de alta energía corresponde a 3.2eV (violeta de 400nm). Nótese que la absorción aparece después de los 2.4eV y que crece más rápidamente a medida que se desarrolla la dispersión. También obsérvese que la energía de la banda prohibida del pigmento inorgánico utilizado es 2.55 eV y es independiente del grado de dispersión

### Experimentación

Con el fin de comparar las características de los cuatro métodos de evaluación propuestos, se diseñaron tres procesos de dispersión con diferentes características. Uno con un molino planetario (MP), y dos con un molino horizontal (MH) a diferentes energías de impacto  $E_w$ . En el MP los recipientes de molienda giran alrededor de sus propios ejes a la vez que orbitan alrededor de un eje central [4]. La energía que se produce

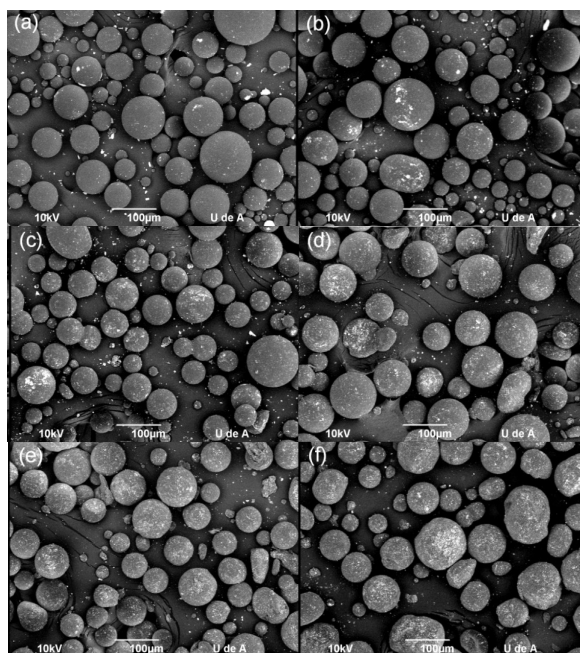


por el impacto es superior a la que se produce con los molinos de bola convencionales. En el MH el recipiente cilíndrico gira alrededor de su eje principal. La energía máxima de este sistema está limitada por el diámetro del cilindro giratorio, y es debida mayoritariamente a la caída libre de las esferas de molienda, sobre el material a moler que queda en la zona inferior.

Un proceso de molienda se llevó a cabo utilizando un molino planetario (MP) *Fritsch Pulverisette 5*, con jarros de hierro cromado de 250mL y esferas del mismo material de 12mm de diámetro y masa promedio de 6,8g, la velocidad para todas las moliendas fue de 60rpm, los tiempos de molienda considerados fueron de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10 y 16 horas. Para la coloración de la resina acrílica transparente se utilizó un pigmento amarillo inorgánico, la relación entre la cantidad de resina y pigmento fue de 1g de resina por 0,02g de pigmento. Con el fin de encontrar en el MP la relación de *masa esferas : masa material* más parecidas al MH se hicieron moliendas con relaciones de 1:2, 1:1 y 2:1, en las cuales se va aumentando la energía de la molienda. Es importante resaltar que la cantidad de pigmento utilizado no se ha tenido en cuenta en la relación *masa esferas : masa material* ya que esta cantidad no es significativa respecto a la cantidad de resina acrílica transparente en la molienda.

El otro proceso se hizo en un molino horizontal (MH) que tiene las siguientes características: Diámetro externo del molino 420mm, diámetro interno del molino 380mm, altura externa del molino 360mm, altura interna del molino 320mm, velocidad de rotación del molino 60 rpm, velocidad de rotación de los rodillos donde descansa el molino 170rpm, diámetro de los rodillos donde descansa el molino 150mm, volumen interno del molino 36L, se usó una mezcla de bolas de porcelana de 60, 50 y 35mm aproximadamente, con una densidad de 2,6g/ml aproximadamente. Las moliendas se hicieron con relación *masa esferas : masa material* 1:1 y 2:1 las cuales llamaremos Normal y Nueva respectivamente, el tiempo total de molienda fue de 36 horas y se tomaron muestras del molino cada 2 horas para observar la evolución de la coloración.

En la figura 3 se observan las fotografías SEM para todo este proceso. Las cantidades utilizadas para las distintas moliendas se muestran en la tabla 1.



**Figura 3** Serie de fotografías SEM mostrando el aumento del porcentaje de área recubierta de pigmento a medida que avanza el proceso de dispersión (a) 2 horas, (b) 4 horas, (c) 8 horas, (d) 16 horas (e) 32 horas y (f) 36 horas. Molienda “Nueva” en MH

**Tabla 1** Relaciones de molienda evaluadas

| <b>Molienda en molino planetario (MP)</b> |            |            |            |
|---|------------|------------|------------|
| Masa de resina, g                         | 26,9       | 26,8       | 20,3       |
| Masa total de esferas, g                  | 13,5       | 26,8       | 40,6       |
| Razón <i>esferas : material</i> (en peso) | <b>1:2</b> | <b>1:1</b> | <b>2:1</b> |
| <b>Molienda en molino horizontal (MH)</b> |            |            |            |
| Masa de resinal, Kg                       | 10         | 10         |            |
| Masa total de esferas, Kg                 | 10         | 20         |            |
| Razón <i>esferas : material</i> (en peso) | <b>1:1</b> | <b>2:1</b> |            |

Para las micrografías SEM se utilizó un equipo *JEOL JSM-6490LV* de *Oxford Instruments*. Se trabajó con 10 KV y una magnificación de 200 X, el análisis químico se hizo con EDX utilizando

el software *INCAPOINT*. Se analizaron las moliendas realizadas en molino horizontal con tiempos de 2, 4, 8, 16, 32 y 36 horas, y las realizadas en molino planetario con tiempos de 2, 4, 6, 8, 10, 16 horas. Usando el software desarrollado se analizaron 5 micrografías para cada tiempo de dispersión y se midió el porcentaje de área recubierta para alrededor 15 esferas por foto, para un total de alrededor 75 esferas.

Las medidas espectroscópicas se realizaron con un espectrómetro *Avantes AvaSpec-2048*, una lámpara visible y *UV AVALIGHT-DH-S-BAL* y una esfera integradora. Los polvos fueron puestos en probetas de vidrio en las cuales eran esparcidos homogéneamente quedando con espesor de 1mm aproximadamente para garantizar la cobertura completa. El espectrómetro fue calibrado tomando como estándar blanco un patrón *Avantes WS-2* y como negro la ausencia de luz. Se tomaron espectros de reflectancia en el rango de 400-800nm.

De los análisis por difracción láser y SEM, se encuentran que los diámetros de las esferas de polímero se encuentran entre 30 y 120 µm, con una moda alrededor de 60 µm.

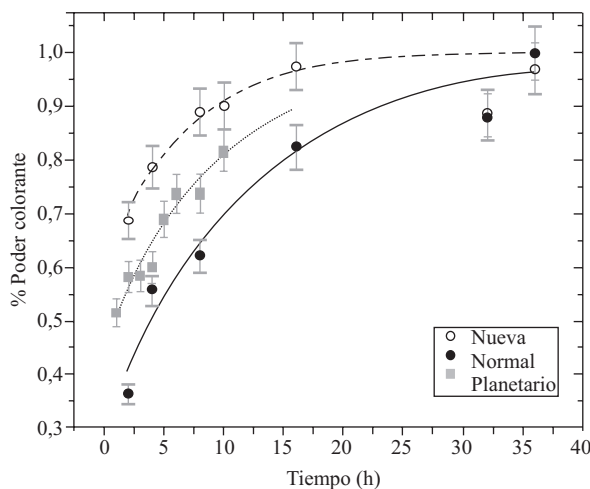
### Resultados y discusión

Al comparar las moliendas hechas en el MP con las del MH, se comenzó con una relación 1:2 y tiempos de 2, 4, 8 horas, se encontró que la coloración era menor que las moliendas del MH de producción con los mismos tiempos, luego se hizo una molienda en el MP con relaciones 1:1 y 2:1 de 2 horas para comparar con la de 2 horas del MH de producción. Se encontró que la molienda en MP de 2:1 fue superior a la molienda Normal y muy cercana en coloración a la molienda Nueva realizada con el MH. Posteriormente se hicieron moliendas con esta relación de 1 hasta 16 horas, se encontró muy buena coloración para tiempos superiores a las 8 horas comparadas con las moliendas a tiempos mayores a 16 horas realizadas con el MH.

Se escogieron para contrastar los métodos de evaluación los siguientes procesos de dispersión: (1) la molienda realizada en el MP con la relación

2:1, (2) la molienda realizada con MH en relación 1:1 y (3) la molienda realizada con MH y relación 2:1. Se aplicaron los cuatro métodos propuestos a estos tres procesos de dispersión descritos.

El primer resultado se ilustra en la figura 4, que muestra la evolución del poder colorante en función del tiempo para los tres procesos. La figura claramente ubica la dispersión realizada en el MP entre las dos realizadas con el MH: la Normal (relación 1:1) y la Nueva (relación 2:1) que posee más energía específica de impacto  $E_w$ . Los parámetros que ajustan por mínimos cuadrados a los resultados experimentales al modelo de Winkler, *et al* [3] ecuación (1) se listan en la tabla 2. En esta tabla se observa que, tanto el poder colorante inicial  $P_0$  como el parámetro de dispersión  $k$  son casi el doble al pasar de la molienda Normal a la Nueva y que la molienda en el MP resulta en un valor intermedio, consistente con el diseño propuesto.



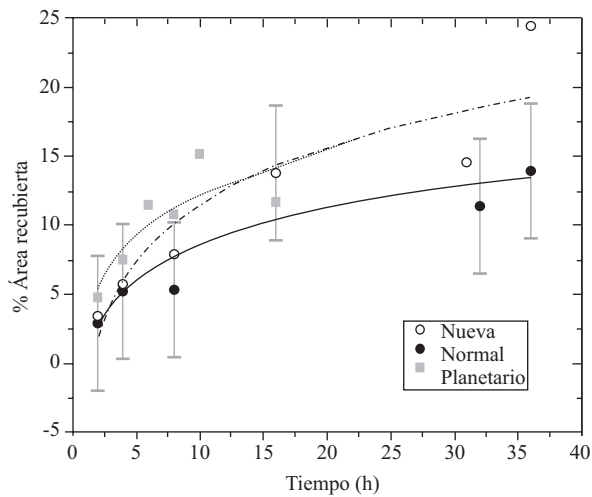
**Figura 4** Evolución del poder colorante a medida que aumenta el tiempo de dispersión

Con respecto a la evolución del porcentaje de área recubierta por pigmento (Figura 5), si bien parece ajustarse una curva creciente y se trata de un método altamente correlacionado con el método de poder colorante (91%), su desviación estándar resultó muy alta, haciendo que las curvas se solapen, haciendo que el método sea poco sensible a las diferencias entre dos procesos de dispersión. Para disminuir

la desviación estándar es necesario estandarizar el contraste y el brillo de las micrografías SEM, pues el ajuste posterior por PDI puede resultar un tanto arbitrario. En las figuras 3a y 3b se observan aglomerados de pigmento no adherido a las esferas de resina. A medida que avanza la molienda estos desaparecen y se distribuyen cada vez mejor sobre la superficie de las esferas.

**Tabla 2:** Poder colorante inicial y constante de dispersión

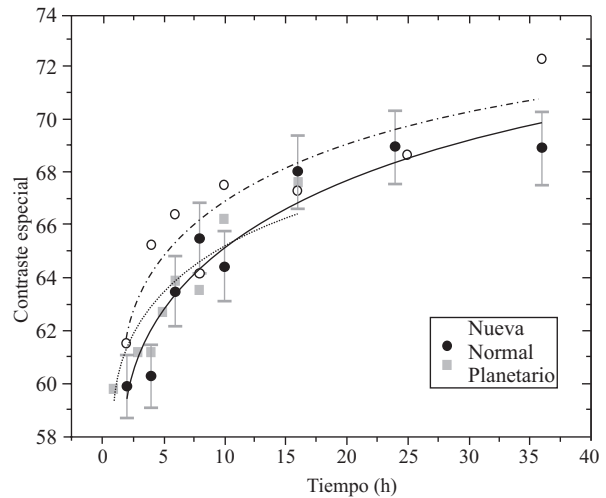
|                          | $P_0$             | $k$               | $R^2$ |
|--------------------------|-------------------|-------------------|-------|
| Molino horizontal normal | $0,297 \pm 0,067$ | $0,082 \pm 0,016$ | 95%   |
| Molino planetario        | $0,450 \pm 0,024$ | $0,107 \pm 0,010$ | 95%   |
| Molino horizontal nueva  | $0,588 \pm 0,091$ | $0,152 \pm 0,050$ | 75%   |



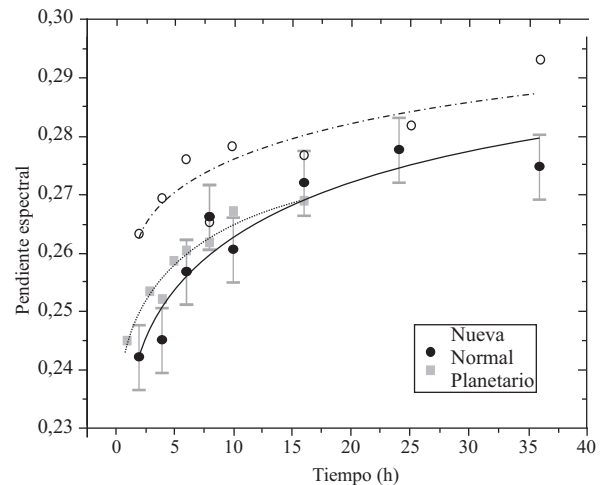
**Figura 5** Evolución del porcentaje de área recubierta con pigmento a medida que aumenta el tiempo de dispersión

La evolución del Contraste Espectral o diferencia de alturas del espectro, se muestra nítido pero el método no es sensible a la diferencia entre las condiciones del molino horizontal con molienda normal y el molino planetario (Figura 6). La evolución de la Pendiente Espectral en la gráfica de

%R vs. l, resulta más alentadora pues se distingue el proceso de dispersión en el MP de los otros métodos, especialmente del de la molienda normal con el MH (Figura 7). La evolución temporal de los valores de la pendiente calculada por la transformada de Kubelka y Munk no parece tener las propiedades deseadas (Figura 8) y (Figura 9), a pesar de ser la base de los otros métodos espectrales.

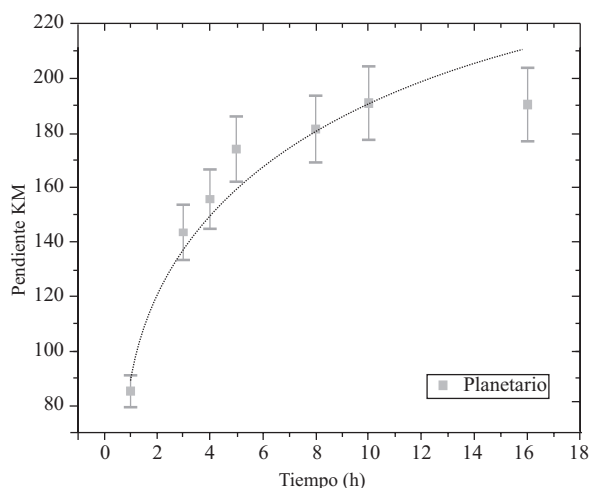


**Figura 6** Evolución del contraste espectral (diferencia de alturas) a medida que aumenta el proceso de dispersión

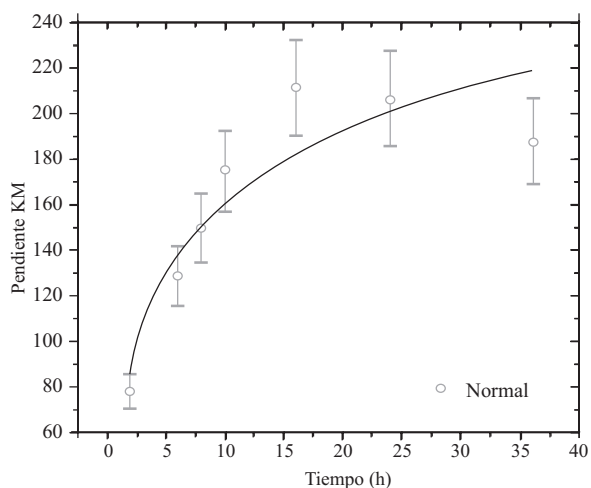


**Figura 7** Evolución de la pendiente del espectro a medida que aumenta el tiempo de dispersión





**Figura 8** Evolución de la pendiente de Kubelka y Munk a medida que aumenta el tiempo de dispersión para el caso del MP



**Figura 9** Evolución de la pendiente de Kubelka y Munk a medida que aumenta el tiempo de dispersión para el caso del MH en condición normal.

La correlación entre todos los métodos evaluados se muestra en la tabla 3.

En el cuadro se observa que el método de Poder Colorante se correlaciona en un 91% con el % de área recubierta por pigmento, pero con los análisis rápidos (Pendiente KM, pendiente de reflectancia y contraste), las correlaciones caen hasta en un 15 o 20%.

**Tabla 3** Correlación entre los métodos evaluados para la molienda Normal para pigmento amarillo inorgánico

|                        | Poder colorante | % Área recubierta | Pendiente KM | Pendiente reflectancia | Contraste espectral |
|------------------------|-----------------|-------------------|--------------|------------------------|---------------------|
| Poder colorante        | 1               | 0,91              | 0,81         | 0,81                   | 0,85                |
| % Área recubierta      | 0,91            | 1                 | 0,80         | 0,72                   | 0,79                |
| Pendiente KM           | 0,81            | 0,80              | 1            | 0,87                   | 0,89                |
| Pendiente reflectancia | 0,81            | 0,72              | 0,87         | 1                      | 0,99                |
| Contraste espectral    | 0,85            | 0,79              | 0,89         | 0,99                   | 1                   |

La más alta correlación (99%) se encuentra entre el método de pendientes y contraste espectral medido sobre la misma curva de reflectancia (%R vs. I)

Todos los métodos, a excepción del método de poder colorante, no se ajustan exponencialmente sino logarítmicamente.

La sensibilidad del método del poder colorante es la más alta de todos los otros métodos evaluados, a juzgar por la separación entre las curvas mostradas en la figura 4. Además, es el método al cual se ajusta mejor la curva exponencial de la ecuación (1) y el que reporta los parámetros de dispersión más consistentes.

### Conclusiones

De los 4 métodos evaluados, el método más sensible a las diferencias de dispersión existentes en los tres procesos de dispersión evaluados es el método de poder colorante.

El mejor ajuste del método de poder colorante ocurre con un modelo exponencial en acuerdo

con la ecuación (1) y en acuerdo con el modelo propuesto por Winkler *et al.* [3].

Por estas razones se puede concluir que el método de poder colorante, usual en la industria de moliendas en húmedo, es válido también para evaluar este sistema de pigmento en polvo seco típicos de la fabricación de dientes artificiales. Por tanto, se recomienda usar el método de poder colorante para evaluar colorimétricamente el avance del proceso dispersión en producción y para aprobación de intermediarios

Si se quiere hacer una evaluación rápida, aunque algo imprecisa, de intermediarios con algún método se recomienda usar los métodos de Contraste Espectral, correlacionado un 85% con el método de poder colorante, y el de la Pendiente Espectral, correlacionado un 81% con el método de poder colorante. Los dos métodos resultan complementarios pues, si bien los dos métodos están correlacionados un 99% entre sí, el método de Pendiente Espectral resulta levemente más sensible al cambio en el proceso de dispersión que el de Contraste Espectral.

En cuanto a la comparación entre la molienda “Nueva” (con relación de bolas a material 2:1) con más energía específica de impacto  $E_w$  que la molienda “Normal” (con relación 1:1), se puede decir que la tasa de dispersión casi se duplica: Pasa de 0,082 a 0,152, tal como se deduce de las curvas de ajuste de la evolución del poder colorante.

De la figura 4, se puede concluir que es posible reducir el tiempo de dispersión en el molino horizontal a la mitad si se pasa la relación *masa de esferas: masa de material* (pigmento + resina) de 1:1 a 2:1, manteniendo el resto de condiciones de dispersión iguales, teniendo en cuenta que un exceso en el tiempo puede dañar la forma de las esferas (Figura 3f).

## Agradecimientos

Los autores agradecen a Colciencias, la empresa New Stetic S.A. y a la Universidad de Antioquia, por la financiación del proyecto que permitió el desarrollo del presente trabajo (Proyecto 111540320701. Contrato 393 de 2007) y al CODI.

## Referencias

1. T. C. Patton. *Pigment handbook. Characterization and physical relationships*. John Wiley and Sons. New York. Vol 3. 1973. pp.1-2.
2. J. M. Oyarzún. *Pigment processing. Physico-chemical principles*. Ed. Vincentz Verlag. Hannover (Alemania). 2000. pp.166-181.
3. J. Winkler, E. Klinke, L. Dulog. “Theory for deagglomeration of pigment clusters in dispersion machinery by mechanical forces”. *Journal of Coatings Technology*. Vol. 59. 1987. pp. 35-60.
4. H. Mio, J. Kano, F. Saito, K. Kaneko. “Optimum revolution and rotational directions and their speeds in planetary ball milling”. *Int. J. Miner. Process*. Vol. 74S. 2004. pp. S85-S92.
5. P. Kubelka. “New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering materials”. *Journal of the Optical Society of America*. Vol 38. 1948. pp. 448-456.
6. R. A. Smith. *Semiconductors*. Cambridge University Press. 2ª ed. Cambridge. UK. 1978. pp. 94-102.
7. P. Parhi, V. Manivannan. “Novel microwave initiated solid-state metathesis synthesis and characterization of lanthanide phosphates and vanadates”. *Solid State Sciences*. Vol 10. 2008. pp. 1012-1019.
8. É. Makó, Z. Senkár, J. Kristóf, V. Vágvölgyi. “Optical absorption red and blue shifts in ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles”. *Materials Science and Engineering B*: Vol 153. 2008. pp. 70-77.
9. V. Manivannan, P. Parhi, J. Howard. “Mechanochemical metathesis synthesis and characterization of nano-structured MnV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-XH<sub>2</sub>O”. *Journal of Crystal Growth*. Vol 310. 2008. pp. 2793-2799.