



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD EXPERIMENTAL DE CIENCIAS Y TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



**ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS DE CALIDAD DE LAS LACAS
EMPLEADAS COMO RECUBRIMIENTOS PARA LÁMINAS DE ALUMINIO**

Trabajo Especial de Grado para optar al título de Licenciado en Química

Autor: Ramón Sarmiento
CI 18854075

Tutor Industrial: Ing. Felipe Delgado
Tutor Académico: Dr. Gilberto Pinto.

Valencia, Octubre 2011

Dans les champs de l'observation, le hasard ne favorise que les esprits préparés

Louis Pasteur

Universidad de Lille

7 de diciembre de 1954

AGRADECIMIENTOS

Primeramente a Dios, por permitirme alcanzar esta meta de muchas planteadas.

A mi mama y hermana, cuyo apoyo y soporte constituye una de las motivaciones más importantes para llegar hasta aquí; infinitas gracias por las palabras de aliento y comprensión.

A mi familia, personas cuyo estímulo siempre estuvo presente y a las que le corresponde una parte de este logro.

A mis amigos, principalmente Vanessa, María Andreina, María Teresa, Valentina, Juan Manuel, Jesús, Carola, Lody, Hendrick, Armeliz, Génesis, Derlys, Luis, Rodolfo y Ramón, que compartieron (y compartirán) conmigo innumerables momentos de sueño y cansancio pero también de diversión y esparcimiento. Sin duda ustedes comprenden el esfuerzo que representa el cumplimiento de esta meta.

A mis tutores: Dr. Gilberto Pinto e Ing. Felipe Delgado, por su guía durante la realización de este proyecto de investigación. Los conocimientos impartidos por ustedes no tiene precio.

Al personal del departamento de Química, especialmente a aquellos profesores que aparte de enseñarme los conocimientos inherentes a mi carrera, también me transmitieron valores y ética profesional. Vale la pena mencionar a los profesores Sheyla Ortiz, Ysmel La Rosa, José Jiménez, Ygmar Jiménez, Katuska Ramos, Miguel Luis, José Guaregua, María Carlota Villegas, Jeff Wilkesman, Elizabeth Perozo y Juan Carlos Pereira, a las asistentes de laboratorio Diolety González, Lesbia Martínez y Beatriz Moy y de último pero no menos a las secretarias, Claudia Manfredini y Jazmín. Gracias por su colaboración.

Finalmente, le agradezco al personal de Cindu de Venezuela C.A. principalmente a la Lic. Arelis González, Ing Felipe Delgado, TSU Epimaco Martínez, Ing. Diana Angulo, TSU Engerbel Lugo e Ing. Johan Saavedra por su apoyo durante la realización de esta tarea.

¡Gracias a Todos!



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD EXPERIMENTAL DE CIENCIAS Y TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS DE CALIDAD DE LAS LACAS EMPLEADAS COMO RECUBRIMIENTOS PARA LÁMINAS DE ALUMINIO

Autor:
Br. Ramón Sarmiento

RESUMEN

Se realizó un estudio de las características de calidad de cuatro lacas usadas como revestimiento metálico para láminas de aluminio. El análisis incluyó: caracterización de materias primas, verificación de las especificaciones existentes, evaluación de la capacidad potencial de los procesos involucrados y reformulación de las lacas estudiadas, empleando diseños de experimentos. Se encontraron diferencias significativas entre los valores teóricos y experimentales para las propiedades de calidad de los pigmentos evaluados, así como, que las especificaciones existentes no se encuentran centradas respecto a los valores promedios de las variables respuestas usadas. Se proponen nuevas especificaciones que representan el comportamiento de los parámetros de calidad (viscosidad y sólidos totales) al estar centradas en relación con los valores promedio de estas características. Esto, conjunto a las nuevas fórmulas obtenidas mediante optimización de respuesta múltiple, permiten mejorar la capacidad del proceso de elaborar producto que satisfaga las especificaciones establecidas, a nivel de laboratorio y considerando únicamente los costos de materia primas involucradas.



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD EXPERIMENTAL DE CIENCIAS Y TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



STUDY ON QUALITY PROPERTIES OF LACQUERS USED AS METALLIC COATING FOR ALUMINUM FOIL.

Autor:
Br. Ramón Sarmiento

ABSTRACT

A study on quality properties of four lacquers used as metallic coating for aluminum foil was undertaken. The analysis included: characterization of raw materials, verification of existing specifications, evaluation of the potential of the processes involved and reformulation of the lacquers studied, using experimental designs. Significant differences were found between theoretical and experimental values for the properties of the pigments evaluated as well as existing specifications that are not centered on the mean values of the response variables used. New specifications are proposed to represent the behavior of quality parameters (viscosity and total solids) to be centered in relation to the average values of these characteristics. This, together with new formulas obtained by multiple response optimizations, allows enhancing the ability of the process of producing by meeting the specifications established at the laboratory.

INDICE DE CONTENIDO

Contenido	Página
Introducción	1
Capítulo I Planteamiento del Problema	
1.1 Formulación del problema.	3
1.1.1 Situación actual.	5
1.1.2 Situación deseada.	5
1.2 Justificación	5
1.3 Delimitación o alcance de la investigación.	6
1.4 Factibilidad del proyecto.	6
1.5 Objetivos de la investigación..	7
Capítulo II Marco Teórico	
2.1 Antecedentes.	8
2.2 Bases Teóricas:	
2.2.1 Recubrimientos industriales.	11
2.2.2 Composición de los revestimientos Industriales.	11
2.2.3 Fabricación de un revestimiento industrial.	16
2.2.4 Características del producto revisadas por control de calidad.	18
2.2.5 Capacidad potencial del proceso.	18
2.2.6 Diseños de experimentos.	19
2.2.7 Terminología dentro del diseño de experimentos.	19
2.2.8 Diseños de experimentos tipo mezcla.	21
Capítulo III Marco Metodológico	
3.1 Caracterización de las materias primas empleadas en las fórmulas analizadas.	23
3.2 Análisis de la formulación actual de las lacas estudiadas.	24
3.3 Diseño de los experimentos tipo mezcla para la determinación de la fórmula más adecuada para cada color.	27

Capítulo IV Resultados y Discusión

4.1 Caracterización de las materias primas empleadas como materia prima:

4.1.1 Pigmentos. 34

4.1.2 Resinas. 37

4.2 Análisis de la formulación actual de las lacas estudiadas para la verificación de las especificaciones existentes. 40

4.3 Resultados del diseño de experimentos tipo mezcla para cada color:

4.3.1 Sólidos totales. 46

4.3.2 Viscosidad. 53

4.4 Optimización de respuesta múltiple para el desarrollo de nuevas fórmulas. 59

4.5 Determinación de la capacidad potencial del proceso CP a nivel de laboratorio, bajo las nuevas condiciones de formulación y especificaciones. 64

Capítulo V Conclusiones y Recomendaciones

5.1 Conclusiones. 66

5.2 Recomendaciones. 67

Referencias Bibliográficas 68

Apéndices:

A. Resultados del análisis del solvente M realizado por un laboratorio externo. 72

B. Tablas de datos. 73

C. Análisis de varianza para los modelos matemáticos desarrollados. 75

D. Modelo de los cálculos empleados. 79

E. Modelo de la tinta verde opaco arrojado por el software STATGRAPHICS® PLUS 5.1 81

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Fórmulas actuales de los colores estudiados	24
Tabla 2. Fórmulas actuales de los colores estudiados. Cantidad de componente empleado (batches de 400 g).	26
Tabla 3. Niveles de los componentes seleccionados como factores para cada color estudiado.	27
Tabla 4. Corridas establecidas en el diseño de experimentos arrojado por el software empleado para cada uno de los colores estudiados.	28
Tabla 5. Caracterización de los ensayos correspondientes al diseño de experimentos utilizado para la tinta blanco opaco.	30
Tabla 6. Caracterización de los ensayos correspondientes al diseño de experimentos utilizado para la tinta rojo ladrillo.	31
Tabla 7. Caracterización de los ensayos correspondientes al diseño de experimentos utilizado para la tinta verde opaco.	32
Tabla 8. Caracterización de los ensayos correspondientes al diseño de experimentos utilizado para la tinta verde transparente.	33
Tabla 9. Tamaño de partícula e índice de adsorción de aceite teórico y experimental para los pigmentos analizados.	34
Tabla 10. Índice de acidez teórico y experimental y contenido de material no volátil de las resinas estudiadas.	38
Tabla 11. Capacidad de proceso para cada variable de respuesta de las tintas evaluadas	42
Tabla 12. Especificaciones establecidas para las variables de respuesta de las lacas de los colores estudiados.	44
Tabla 13. Términos estadísticos relevantes del análisis de varianza para el parámetro sólidos totales del diseño experimental propuesta para cada color estudiado.	47
Tabla 14. Términos estadísticos relevantes del análisis de varianza para el parámetro viscosidad del diseño experimental propuesta para cada color estudiado.	54

Tabla 15: Composición de la fórmula para la tinta Blanco Opaco determinada mediante optimización de respuesta múltiple.	60
Tabla 16: Composición de la fórmula para la tinta Rojo Ladrillo determinada mediante optimización de respuesta múltiple.	61
Tabla 17. Composición porcentual de la fórmula para la tinta Verde Opaco determinada mediante optimización de respuesta múltiple.	62
Tabla 18. Composición de la fórmula para la tinta Verde Transparente determinada mediante optimización de respuesta múltiple.	63
Tabla 19. Capacidad de proceso calculada a nivel de laboratorio para cada variable de respuesta con las nuevas fórmulas de los colores estudiados.	64

INDICE DE GRAFICOS

Gráfico 1. Dispersión de los datos de la variable viscosidad de la tinta blanco opaco para el año 2010.	4
Gráfico 2. Dispersión de los datos de la variable sólidos totales de la tinta blanco opaco para el año 2010.	4
Gráfico 3. Verificación de distribución normal para los datos evaluados de la viscosidad del color blanco opaco.	41
Gráfico 4. Viscosidad de los pilotos de laboratorio montados empleando la formulación actual de los colores blanco opaco, rojo ladrillo, verde opaco y verde transparente.	43
Gráfico 5. Valores promedio de sólidos totales para las corridas ejecutadas de acuerdo al diseño de mezclas utilizado para la tinta color blanco opaco.	47
Gráfico 6. Residuos contra orden de ejecución para las corridas del diseño de mezclas utilizado para la tinta color blanco opaco.	48
Gráfico 7. Superficies de respuesta para el parámetro sólidos totales de los colores blanco opaco (a), rojo ladrillo (b), verde opaco (c) y verde transparente (d).	50
Gráfico 8. Valores promedio de sólidos totales para las corridas ejecutadas de acuerdo al diseño de mezclas utilizado para la tinta rojo ladrillo.	50
Gráfico 9. Valores promedio de sólidos totales para las corridas ejecutadas de acuerdo al diseño de mezclas utilizado para la tinta verde opaco.	52
Gráfico 10. Valores promedio de sólidos totales para las corridas ejecutadas de acuerdo al diseño de mezclas utilizado para la tinta verde transparente.	52
Gráfico 11. Valores promedio de viscosidad para las corridas ejecutadas de acuerdo al diseño de mezclas utilizado para la tinta blanco opaco.	53
Gráfico 12. Superficies de respuesta para el parámetro viscosidad de los colores blanco opaco (a), rojo ladrillo (b), verde opaco (c) y verde transparente (d).	55

Gráfico 13. Valores promedio de viscosidad para las corridas ejecutadas de acuerdo al diseño de mezclas utilizado para la tinta rojo ladrillo.	56
Gráfico 14. Valores promedio de viscosidad para las corridas ejecutadas de acuerdo al diseño de mezclas utilizado para la tinta verde opaco.	58
Gráfico 15. Valores promedio de viscosidad para las corridas ejecutadas de acuerdo al diseño de mezclas utilizado para la tinta verde transparente.	58

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Clasificación de los pigmentos	12
Figura 2: Monómeros basados en acrilatos	13
Figura 3: Gráficos representativos de la distribución de puntos para algunos diseños de mezclas tipo simplex lattice para (a) $p=3$ y (b) $p=4$ componentes.	22
Figura 4: Gráficos representativos de la distribución de puntos para algunos diseños de mezclas tipo simplex centroide para (a) $p=3$ y (b) $p=4$ componentes.	22
Figura 5: Esquema representativo de la elaboración de las lacas estudiadas.	25
Figura 6: Estructura de una ftalocianina metálica clásica	36
Figura 7: Estructura química del monómero metil metacrilato.	39

INTRODUCCIÓN

Uno de los productos más comercializados en el segmento de láminas para techos lo constituye las láminas termo-acústicas climatizadas, que son un dispositivo de cobertura, ensamblado en capas en forma de sándwich, conformadas por un refuerzo de acero seguido de una capa de asfalto tratado y una película (foil) de aluminio laqueado con recubrimientos industriales. El recubrimiento que se aplica sobre el aluminio se conoce como laca, y no es más que una mezcla de polímeros, pigmentos, solventes y demás aditivos que cumplen funciones protectoras y de decoración una vez colocados sobre la lámina metálica en cuestión.

Dado que el acabado del producto depende enteramente de la capa exterior, las características y calidad de las lacas usadas para pintar el aluminio contribuyen de manera significativa en la calidad del producto final. En este orden de ideas, la verificación de las fórmulas empleadas para la elaboración del recubrimiento, con miras a asegurar la mejor combinación de materias primas; surge como un punto importante en el estudio planteado, considerando desde un punto de vista técnico-económico las características del sustrato, la acción agresiva del medio de exposición, las exigencias fisicomecánicas de la película, las condiciones de aplicabilidad y la expectativa de comportamiento en servicio.^[1] Una de las metodologías experimentales empleadas por los químicos formuladores y que permiten lograr la combinación óptima de materias primas, con un significativo ahorro en tiempo y dinero, la constituye el diseño de experimentos; técnica en la que se ejecutan un generalmente corto y definido número de experimentos, en los que se inducen cambios concretos y específicos en ciertas variables de entrada para algún sistema, con la finalidad que sea posible observar e identificar las causas de los cambios en una o más variables de respuesta. En consecuencia, la revisión y mejora en las fórmulas existentes para la elaboración de las lacas se puede abordar empleando el diseño experimental como metodología de trabajo. De igual manera, la revisión de las especificaciones establecidas para los parámetros de calidad, medidos para la aprobación y uso de las lacas, permitirá establecer un mejor control sobre las propiedades del producto, de forma que el proceso satisfaga estas

especificaciones, haciéndole el seguimiento estadístico requerido, empleando la tolerancia y capacidad potencial del proceso como indicadores.

El lugar de la investigación será una empresa dedicada a la fabricación de láminas termoacústicas, y se propone como objetivo de la investigación el estudio de los parámetros de calidad de las lacas empleadas como recubrimientos para láminas de aluminio.

CAPÍTULO I PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

1.1 Formulación del Problema

En la elaboración de los recubrimientos industriales se requiere el uso de diversas materias primas, entre los cuales se encuentran pigmentos, polímeros y demás aditivos que cumplen funciones específicas en el correcto desempeño del recubrimiento. El químico formulador busca lograr la combinación óptima de estas materias primas de manera que se garantice la funcionalidad del recubrimiento para el uso al que fue destinado. Para el proceso de laqueado del aluminio se emplean como recubrimientos industriales las denominadas lacas, que se aplican sobre el aluminio destinado al acabado superficial de las láminas termoacústicas elaboradas en la empresa bajo estudio, por lo que se busca que las mismas, una vez aplicadas sobre el aluminio, cumplan ciertas características de cubrimiento y durabilidad en el tiempo. En este trabajo de investigación se emplean las palabras lacas y tintas como sinónimos.

En la actualidad se encuentra que en las lacas elaboradas en la empresa, correspondientes a los colores Azul Opaco, Blanco Opaco, Verde Opaco, Rojo Ladrillo, Gris Opaco, Rojo Teja, Verde Transparente, Azul Transparente y Laca Transparente (simbolizadas AO, BO, VO, RL, GO, RT, VT, AT y LT respectivamente); presentan una alta variabilidad en las características de viscosidad y sólidos totales, que son las propiedades críticas de control de calidad, desconociéndose si esto responde a problemas de formulación, elaboración u otros factores que intervienen de manera negativa en el proceso. En la siguiente página se muestra en el gráfico 1 y gráfico 2 el comportamiento de las propiedades mencionadas para el color Blanco Opaco durante el año 2010.

La capacidad potencial de proceso, CP, que pretende ver si, en conjunto, un determinado proceso es capaz de cumplir con las especificaciones establecidas para el mismo; se define matemáticamente como la estrechez relativa del proceso respecto a la tolerancia de diseño, igual al séxtuplo de la



desviación típica, 6σ , dispuesta simétricamente alrededor del valor medio^[2]. En este orden de ideas, para los diferentes procesos de producción de las tintas, al determinar CP se encuentra que las condiciones establecidas por éste para considerar al proceso capaz de producir bajo especificaciones, $CP > 1$, no se satisfacen.

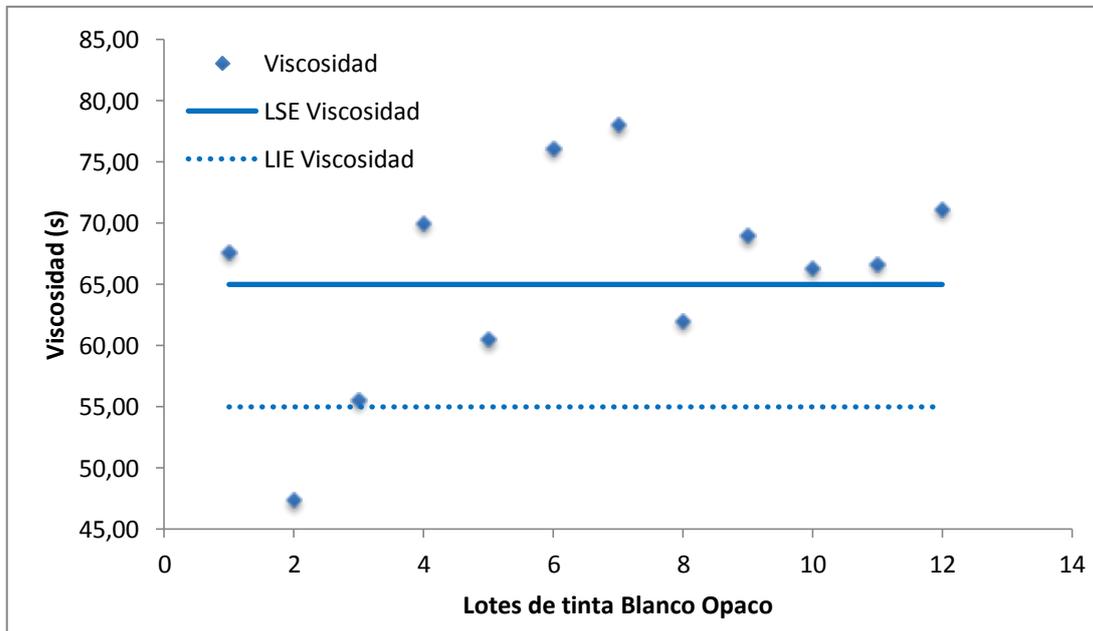


Gráfico 1: Dispersión de los datos de la variable viscosidad de la tinta blanco opaco para el año 2010. Fuente: Departamento de Calidad de la empresa estudiada.

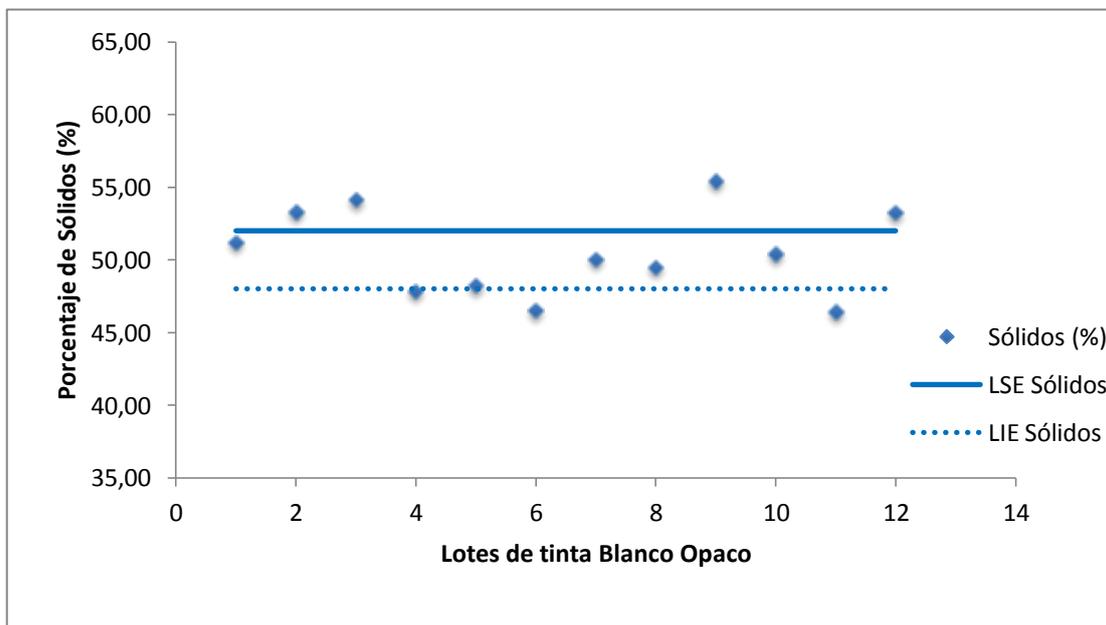


Gráfico 2: Dispersión de los datos de la variable sólidos totales de la tinta blanco opaco para el año 2010. Fuente: Departamento de Calidad de la empresa estudiada.



De esta manera, el propósito de este trabajo de investigación es evaluar los parámetros de calidad involucrados en los procesos de producción de las lacas empleadas como recubrimientos para las láminas de aluminio usadas en la empresa estudiada; principalmente de los colores que presentan la mayor variabilidad, a saber: Verde Opaco, Blanco Opaco, Rojo Ladrillo y Verde Transparente; comprendiendo la revisión y mejora de las fórmulas de los tonos indicados y de las especificaciones correspondientes.

En consecuencia, se puede establecer las siguientes situaciones:

1.1.1 Situación Actual

De acuerdo a la información estadística del año 2010, los procesos productivos para el área de tintas no se encuentran en la capacidad de elaborar el producto bajo las especificaciones establecidas, observándose una alta variabilidad en las propiedades de viscosidad y sólidos totales para las lacas en cuestión.

1.1.2 Situación Deseada

Obtener lacas con propiedades dentro de las especificaciones establecidas para el producto, considerando los indicadores de calidad, cuyas fórmulas permitan obtener el mejor desempeño costo/durabilidad, con base a las características existentes y mejoradas, que permitan asegurar una disminución de la variabilidad en las características de viscosidad y sólidos totales.

1.2 Justificación

La elaboración de una lámina para techo termoacústicas implica el uso como acabado final un foil de aluminio cuyo recubrimiento, como ya se indicó, es una laca coloreada. Por lo tanto una de las características más importante en este producto, es el recubrimiento industrial protector que lleva el aluminio. En consecuencia es necesario que la laca en cuestión sea químicamente estable, cuya formulación corresponda a la mezcla óptima de las materias primas que la conforman, con parámetros de calidad que cumplan las



especificaciones establecidas por el departamento de Aseguramiento de la Calidad de la empresa bajo estudio, a fin de obtener mejoras en los procesos productivos involucrados y finalmente, ofrecer al mercado un producto de alta calidad. Adicionalmente, este trabajo de investigación permite aplicar los conocimientos adquiridos como estudiante, y en consecuencia, consolidar la relación Universidad-Industria, que es la base de la carrera profesional de los Licenciados en Química egresados de la FACYT

1.3 Delimitación o alcance de la investigación.

La reformulación de las tintas abarcó solo los colores Blanco Opaco, Rojo Ladrillo, Verde Opaco y Verde Transparente, puesto que son los colores con mayor producción en planta y con mayor variabilidad en sus propiedades, considerando el tiempo previsto para la realización del siguiente proyecto de investigación y el tiempo necesario para la ejecución de las corridas del diseño experimental planteado. Los ensayos se realizan a nivel de laboratorio, con pilotos de 400 g, que permiten proporcionar reproducibilidad a las fórmulas desarrolladas al aplicar factores de escala a nivel de planta. La materia prima empleada en los lotes de laboratorio está actualmente disponible en la empresa estudiada. El trabajo comprende sólo el estudio de las propiedades viscosidad y sólidos totales para las lacas evaluadas. El diseño de experimentos fue obtenido mediante el empleo del software pSTATGRAPHICS® plus, dado que éste posee un modulo de control de calidad. El estudio económico complementario se realizó considerando únicamente costos de las materias primas involucradas.

1.4 Factibilidad del proyecto

Para el desarrollo de los lotes de laboratorio se contó con todos los implementos necesarios: balanzas electrónicas con capacidad analítica, espátulas y recipientes de fabricación. Para la caracterización de las materias primas, se contó con todos los reactivos necesarios para las pruebas necesarias.



Los ensayos de caracterización se realizaron en el Laboratorio de Química General y Analítica del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias y Tecnología, en la Universidad de Carabobo, puesto que en la empresa no se contó con una bureta en las condiciones adecuadas para la realización de los ensayos indicados. La materia prima necesaria se encontró totalmente disponible en las instalaciones de la empresa caso estudio. Para la medición de viscosidad y sólidos totales se contó con los equipos precisos para la realización de las mediciones: copa Ford, estufa de laboratorio, cronometro, termómetro digital. Se contó con el software estadístico necesario para el análisis de los datos así como con la computadora respectiva.

1.5 Objetivos de la Investigación

1.2.1 Objetivo General

Estudiar los parámetros de calidad de las lacas empleadas como recubrimientos para láminas de aluminio.

1.2.2 Objetivos Específicos

1. Caracterizar las materias primas empleadas en la elaboración de las lacas analizadas.
2. Analizar el comportamiento de la formulación actual de las lacas estudiadas.
3. Verificar las especificaciones para los parámetros de calidad de las lacas consideradas.
4. Generar un diseño de experimentos para la determinación de la fórmula más adecuada para cada color.
5. Evaluar las propiedades de las nuevas fórmulas.
6. Determinar la capacidad potencial del proceso CP, a nivel de laboratorio, bajo las nuevas condiciones de formulación y especificaciones.

CAPÍTULO II MARCO TEORICO

2.1 Antecedentes.

A continuación se presenta un resumen de investigaciones realizadas en el área de estudio, que bien sea por su contenido o metodología guardan relación y sirven de base para el desarrollo de este trabajo:

VARELA, L. **“Determinación de la influencia de las variables de formulación sobre la calidad de una pintura de tráfico a base de una resina hidrosoluble”**. TESIS U.C FACYT, 2001^[3]

En este estudio se aplicó un diseño de experimentos, específicamente mediante metodología Taguchi, para la obtención de los niveles óptimos de formulación de una pintura de tráfico, con la finalidad de disminuir el índice de desgaste. El objetivo principal fue determinar la influencia de los parámetros de formulación sobre la calidad del revestimiento a partir de la reformulación del mismo. La importancia de este trabajo para la actual investigación es el empleo de herramientas estadísticas para la reformulación de una tinta, y en la determinación de los niveles críticos de las variables que influyen de manera significativa en la calidad del producto.

BRIZUELA, J. **“Formulación de bases color para sistemas bicapa de pintura automotriz original tipo medianos sólidos”** TESIS UC FACYT, 2002^[4]

Para esta investigación se aplicó un diseño de experimentos usando la metodología Taguchi, para obtener una combinación óptima de los ingredientes de la mezcla de resinas y aditivos a emplearse en una pintura automotriz. La formulación de las bases color se basó en el uso de cálculos en pinturas partiendo de valores de la relación pigmentos/resinas (p/b) y porcentaje en peso de sólidos totales (%NV). Los resultados obtenidos, al evaluar las bases



color desarrolladas, muestran que el procedimiento propuesto es eficiente y práctico, verificándose una reducción en el número de pilotos de ajustes de propiedades del producto final. El trabajo realizado por Brizuela permitió comprender el funcionamiento de las técnicas estadísticas al buscar la combinación óptimas de materias primas en un recubrimiento industrial, y como se puede emplear ésta para lograr productos dentro de especificaciones establecidas.

PADRON, M. **“Elaboración de un revestimiento industrial para foil de aluminio resistente a la intemperie”** CINDU DE VENEZUELA, TESIS UC FACYT 2003^[5]

Durante este trabajo se buscó elaborar un revestimiento industrial color Rojo Ladrillo para foil de aluminio resistente a la intemperie, aplicando métodos estadísticos. Para la realización de los experimentos se empleó un diseño factorial, utilizando el software Stat-Ease®. Los resultados mostraron que el revestimiento formulado poseía propiedades que hacían posible su producción dentro de la planta, satisfaciendo los parámetros de calidad establecidos. Esta investigación representa el punto de partida para la formulación de las lacas analizadas, dado que fue el primer recubrimiento desarrollado y elaborado dentro de la empresa estudiada mediante diseño de experimentos, específicamente un diseño factorial. La presente investigación empleó diseños experimentales tipo mezcla, que son más apropiados para situaciones de formulación. De igual manera, proporcionó información acerca de que rangos son los adecuados para trabajar cada una de las materias primas empleadas, representando de esta manera la referencia bibliográfica para el establecimiento de los niveles óptimos de las variables estudiadas.

ALBANCO C., PAPA J., RINCON G., Y BLANCO B. **“High quality emulsified paint formulation by mean of a software for the statistical design of experiments”** PUBLICACION PARA VIII INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPUTATIONAL PLASTICITY 2005^[6]



El objetivo del trabajo fue evaluar la sustitución del TiO_2 por otros dos pigmentos sintéticos, manteniendo las propiedades y calidad de la pintura original mediante un conjunto de experimentos, diseñados estadísticamente, usando el software DesingExpert®. Se tomó la reducción de costos como función objetivo. Una vez obtenida la formulación ideal, fue posible afirmar que la sustitución del pigmento original por cualquiera de las dos tecnologías sustitutas mantiene la calidad requerida y disminuye los costos. En este trabajo se buscó evaluar el efecto del cambio de uno de los componentes de la fórmula inicial, lo cual puede ser abordado como una reformulación de la pintura elaborada. Esto también se estudió en la investigación propuesta.

GUÉDEZ A “Diseño de 2 formulas para tintas universales bajo parámetros de aceptación de una empresa de pinturas” TESIS UC FACYT 2008^[7]

En esta investigación, Guédez elaboró dos fórmulas para tintas universales mediante diseño de experimentos, una de color amarillo exterior y la otra de color azul ftalo. La composición inicial de las formulaciones se realizó de acuerdo a recomendaciones de proveedores y revisión bibliográfica. Con estas formulaciones iniciales se realizó un diseño exploratorio tipo 2^3 para determinar cuáles parámetros de la formulación propuesta tenían efecto principal sobre las variables de respuesta. Posteriormente se efectuó un diseño de mezclas tipo simplex-centroide considerando como variables de respuesta la viscosidad, densidad, fuerza de tinteo y sólidos totales. La optimización de respuesta múltiple permitió obtener las fórmulas ideales. Guedez desarrolló un trabajo fundamentado en el diseño de mezclas, que es la misma herramienta estadística que se empleó en este proyecto, por lo cual su trabajo sirvió como referencia en el desarrollo de la metodología a seguir para lograr los objetivos propuestos.



2.2 Bases Teóricas

Seguidamente se definen algunos conceptos teóricos inherentes al área de trabajo que facilitarán la comprensión y entendimiento del tema desarrollado en esta investigación.

2.2.1 Recubrimientos Industriales

También conocidos como revestimientos, este concepto se utiliza para designar mezclas complejas de materiales sólidos y líquidos diseñados con la finalidad de cubrir, proteger y decorar una determinada superficie, que es conocida como *sustrato*. Dichas mezclas, al ser aplicadas sobre la superficie, se transforman en películas sólidas y opacas mediante una serie de procesos físicos y/o químicos.

2.2.2. Composición de los revestimientos industriales

Un revestimiento industrial está conformado básicamente por cuatro elementos: pigmentos, resinas, solventes y aditivos, siendo la mezcla de los tres últimos componentes lo que se conoce comúnmente con el nombre de “vehículo”, porque es el medio en que se “transporta” o se encuentra disperso el pigmento. A continuación se realiza una breve descripción de cada uno de estos componentes:

2.2.2.1 Pigmentos

Son sustancias insolubles en el vehículo del recubrimiento, que se utilizan para aportar las propiedades esenciales de color y poder de cubrimiento al producto final. Generalmente, son partículas sólidas de diversas formas geométricas (amorphas, nodulares, laminares, aciculares o en forma de agujas) y colores, que se encuentran finamente divididas. Los pigmentos también contribuyen a otras propiedades del recubrimiento como consistencia, cuerpo, resistencia a la intemperie, entre otras. El tamaño de la partícula, la estructura superficial y la porosidad determinan el valor de adsorción de



aceite.^[8] De acuerdo a su origen y tipo de moléculas se pueden clasificar en pigmentos orgánicos e inorgánicos como se muestran en la figura 1.

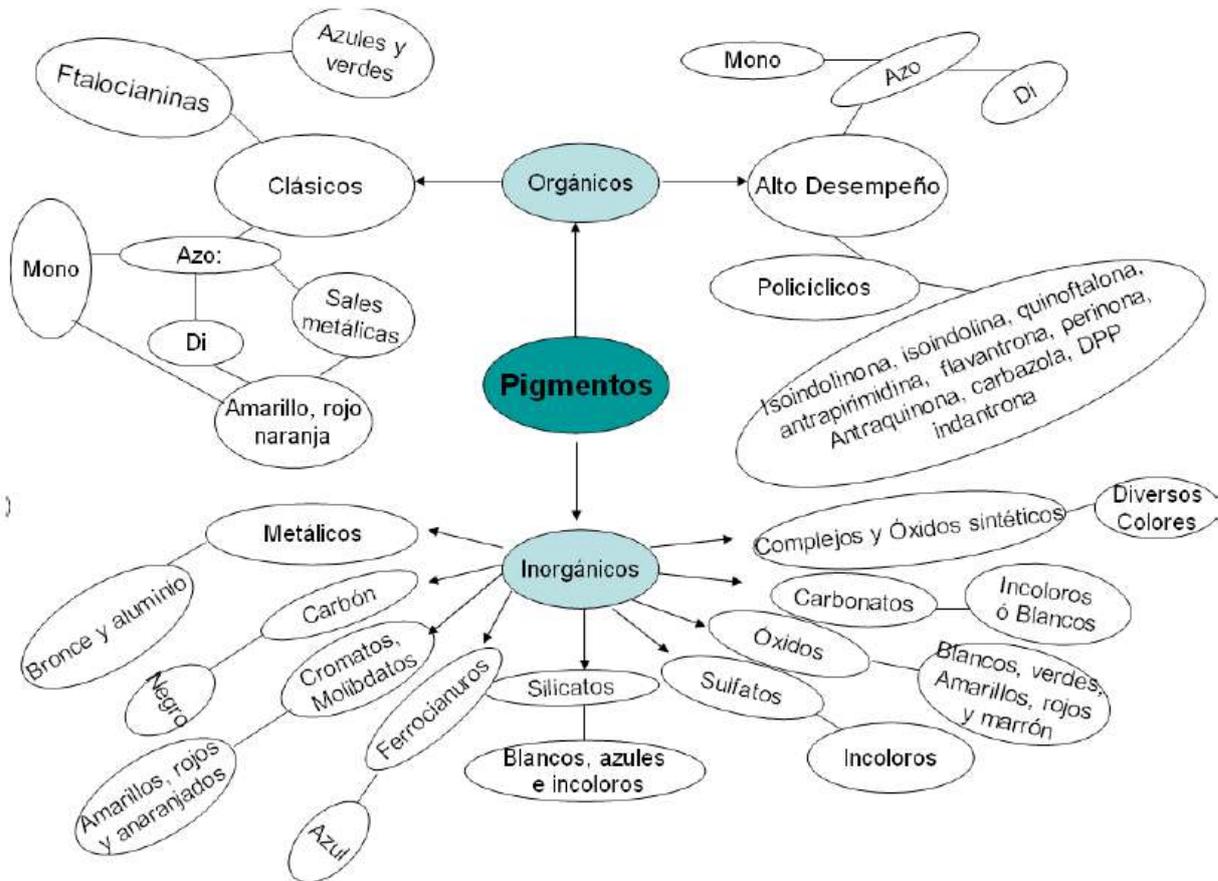


Figura1: Clasificación de los pigmentos. Extraído de Lambourne R. y Strivens T., (1999)^[8]

2.2.2.2 Resinas

En tecnología de polímeros, el término resina usualmente está referido a un polímero sintético en polvo o granular adecuado para usar mezclado con ingredientes no poliméricos^[9].

La mayoría de las resinas modernas, son copolímeros y, al emplearse en recubrimientos, son responsables de características físicas como la dureza, flexibilidad, resistencia, adhesión, etc.^[10]. En revestimientos industriales para metales se emplean principalmente tres grupos:

- ✓ Resinas Acrílicas: Se trata de polímeros obtenidos a partir de distintos monómeros acrílicos, acrilatos y metacrilatos. Entre sus características se



2.2.2.3 Solvente

Constituye la parte volátil de la pintura; es utilizado para fluidizar la resina, controlar el secado de la película aplicada y reducir la viscosidad. Debe ser aún especialmente a la resina, ya que además del secado, afecta la humectación del sustrato y por ende la adherencia y durabilidad de la pintura.^[11] El solvente es el responsable de dar la estabilidad necesaria en almacén y la reología adecuada para su aplicación sobre la superficie para la cual se diseña.^[13]

2.2.2.4 Aditivos

Son productos que intervienen en la formulación de un recubrimiento en pequeñas cantidades. Su objeto es el de facilitar el proceso de fabricación, la estabilidad durante el almacenaje del producto y proporcionar a éste características apropiadas durante y después de la aplicación. Entre estos tenemos los dispersantes y humectantes, biocidas, antiespumantes, etc:^[13]

- ✓ Dispersantes-Humectantes: Los aditivos dispersantes son sustancias que al adsorberse sobre la superficie del pigmento mantienen las partículas alejadas mediante repulsión electrostática y/o impedimento estérico, reduciendo así la tendencia a una floculación incontrolada.^[14] Considerando las moléculas de pigmento dentro de la pintura líquida como partículas cargadas, el empleo de aditivos busca lograr dos objetivos: a) aumentar el valor de esta carga, y b) procurar que todas las partículas tengan carga del mismo signo.

El mecanismo de repulsión electrostática se basa en la redistribución de cargas a nivel de la interfaz sólido/líquido dando lugar a la aparición de una doble capa eléctrica. La estabilidad de la dispersión será directamente proporcional al espesor de dicha capa. Este mecanismo de estabilización mediante fuerzas de repulsión electrostática es aplicable sobre todo en sistemas acuosos. Los aditivos dispersantes empleados frecuentemente son poli electrolitos, es decir, polímeros que en sus cadenas secundarias tienen una gran cantidad de cargas eléctricas, y estas sustancias se adsorben sobre la superficie del pigmento, confiriéndole carga eléctrica. De este modo, la repulsión



electrostática de partículas con el mismo signo reduce la tendencia a la floculación y, por ende, se estabiliza la dispersión.

A causa de sus estructuras químicas, estos aditivos normalmente no tienen características humectantes, por lo que deben ser combinados con un aditivo humectante. Un agente humectante dispersante es imprescindible para formular concentrados estables de pigmentos. El aditivo deflocula al pigmento, y como consecuencia reduce de forma significativa la viscosidad. Debido a este efecto podemos aumentar la cantidad de pigmento en la formulación. La defloculación nos lleva también a obtener un rendimiento óptimo del pigmento.

Como los aditivos han sido diseñados para ser adsorbidos a la superficie del pigmento, la cantidad necesaria de aditivo depende del área superficial específica de los pigmentos. La dosificación de estos aditivos convencionales sobre el total de la formulación se sitúa generalmente entre el 0,1 y el 1,0%. Los aditivos de alto peso molecular contienen en su molécula, grandes áreas con múltiples grupos afines a los pigmentos. Debido a estas estructuras los aditivos cubren mejor la superficie del pigmento, por lo que los aditivos de alto peso molecular necesitan dosificaciones considerablemente más altas que los aditivos clásicos.^[15]

- ✓ Biocidas: Se denominan biocidas a aquellas sustancias activas y preparadas que contienen una o más sustancias activas, destinados a destruir, contrarrestar, neutralizar, impedir la acción o ejercer el control de otro tipo sobre cualquier organismo nocivo por medios químicos o biológicos.^[16] En la formulación de pinturas se agregan para prevenir su descomposición y degradación por la acción de bacterias, hongos y otros microorganismos.
- ✓ Antiespumantes: Son compuestos empleados para eliminar o minimizar formación de espuma en la fabricación, manipulación y aplicación de recubrimientos dado que esto es un efecto indeseado y perjudicial. La formación de espuma es un inconveniente inevitable en trabajos con recubrimientos plásticos. Se origina principalmente por efecto de los tensoactivos, los humectantes y dispersantes en el proceso de



elaboración.^[17] Generalmente los antiespumantes son sustancias con una tensión superficial baja como la silicona, aceites minerales, ácidos grasos y compuestos fluorocarbonados.^[18]

2.2.3 Fabricación de un revestimiento industrial

Frecuentemente, la elaboración de cualquier pintura o recubrimiento conlleva el desarrollo de cuatro pasos fundamentales, a saber: premezclado, dispersión, reducción o dilución y matizado.

2.2.3.1 Premezclado

Durante este paso del proceso de elaboración del recubrimiento, se mezcla el o los pigmentos con suficiente cantidad de resina a fin de obtener una pasta cuya consistencia facilite la dispersión de la misma en el paso siguiente. Generalmente, en este punto, se pueden agregar los aditivos a usar para ayudar a estabilizar el revestimiento. Inmediatamente se realiza el proceso de dispersión.^[19]

2.2.3.2 Dispersión

En este paso se incluye la difusión y molido a alta velocidad de la pasta producto del paso de premezclado, con la finalidad de romper los agregados de resinas y pigmentos y obtener el tamaño de partícula deseado^[13]. De esta manera, se procede a la distribución uniforme del pigmento dentro del vehículo. La molienda dependerá del pigmento utilizado y se debe usar el equipo de dispersión más adecuado. Los molinos más empleados son^[20]

- ✓ **Molino HSD (Dispensor de Alta Velocidad):** utilizado para dispersar pigmentos blandos (como el dióxido de titanio, TiO_2).
- ✓ **Molino de Bola:** empleado para dispersar pigmentos duros (negros, violetas, marrones, azules, verdes). Éste contiene pequeñas esferas (que pueden ser de metal, zirconio o vidrio) que ejercen presión sobre los pigmentos y los tritura por fricción.



- ✓ **Molino Continuo:** se emplea para dispersar pigmentos blandos y semiduros (amarillo, naranja y rojo)^[21]

La dispersión se realiza a su vez en tres etapas:

- ✓ **Humectación:** consiste en el desplazamiento de los gases totales con aire u otros contaminantes, como agua, que se encuentran adheridos en la superficie de las partículas del pigmento, ocasionando la unión del medio humectante (resina) a la superficie del pigmento^[19]
- ✓ **Rompimiento de los agregados y aglomerados:** ^[22] consiste en el movimiento de partículas parcialmente humectadas en el cuerpo de la resina, para efectuar una separación permanente y estable de los aglomerados en otros más pequeños, tratando de reducirlos siempre al tamaño mínimo.
- ✓ **Estabilización:** es la etapa en la que se fijan las bases de dispersión con el objetivo de asegurar las propiedades deseadas del producto final. Esto se realiza mediante aditivos que evitan la formación de flóculos o agregados nuevamente en la pintura elaborada.

2.2.3.3 Reducción

También conocido como dilución; en este paso la pasta molida y dispersada se completa, siempre en agitación, con el resto de los componentes de la fórmula. En consecuencia, se disminuye la concentración del pigmento y se ajusta la viscosidad del producto final, otorgándole al producto un aspecto de fluidez homogéneo implícito a las características y especificaciones del mismo.^[19]

2.2.3.4 Matizado

No es más que llevar el color de la pintura elaborada al matiz estándar o de referencia mediante la adición de cantidades pequeñas de bases concentradas.



2.2.4 Características del producto revisadas por Control de Calidad.

2.2.4.1 Viscosidad

De acuerdo a la norma COVENIN 751-99, la viscosidad o consistencia se define como la carga requerida para producir un coeficiente específico de esfuerzo cortante.^[23] En el caso de las lacas elaboradas por la empresa caso estudio se mide mediante un viscosímetro de copa Ford para los colores opacos y Zahn para los traslucidos, midiéndose el tiempo que tarda en vaciarse la misma.

2.2.4.2 Sólidos totales.

También conocido como cantidad de *materia no volátil*^[24], se define como la porción de una muestra de laca que permanece como residuo sólido al colocarla a determinadas condiciones de evaporación, establecidas en función del tipo de tinta en la norma COVENIN 680-96.

2.2.5 Capacidad potencial del proceso

La capacidad potencial del proceso o CP se define como la relación entre los límites de especificación o tolerancia y la variabilidad total del proceso dada por el cálculo de la desviación estándar. Lo que produzca el proceso dependerá de que^[25]:

- ✓ La hipótesis de distribución normal del proceso sea válida.
- ✓ Se pueda mantener el proceso bajo control durante mucho tiempo.
- ✓ No hay desgaste de herramientas.
- ✓ La calidad de las materias primas sea uniforme.
- ✓ No haya error del operador.

CP indica la estrechez relativa del proceso respecto a la tolerancia de diseño, igual al séxtuplo de la desviación típica, 6σ , dispuesta simétricamente alrededor del valor medio. Dentro de este campo se encuentran, en un proceso dominando, más del 99% de los valores.^[2] Si la dispersión coincide con la



tolerancia (la diferencia entre el límite superior de la especificación LS y el límite inferior LI) resulta $CP=1$. De esta manera, el índice de capacidad potencial continúa del proceso pretender ver en conjunto, si un proceso está dentro de los límites, sin tener en cuenta el descentrado de las muestras del valor nominal. En consecuencia se establece que:

Si $CP > 1$ el proceso es capaz

$CP = 1$ es estrictamente capaz

$CP < 1$ el proceso no es capaz

2.2.6 Diseño de Experimentos

Un diseño experimental es una prueba o serie de pruebas en las cuales existen cambios deliberados en las variables de entrada de un proceso o sistema, de tal manera que sea posible observar e identificar las causas de los cambios que se producen en la respuesta de salida.^[25]

La experimentación es una técnica utilizada para encontrar el comportamiento de una variable a partir de diferentes combinaciones de factores o variables de entrada de un proceso, que al cambiar afectan la respuesta. La técnica busca la manipulación sistemática de las variables de entrada de un proceso para entender el efecto que éstas pueden causar en la variable respuesta. El diseño de experimentos ampliamente utilizado en las empresas debido a que éste permite visualizar situaciones que pueden suceder a partir de la realización de un proceso. En la industria se utiliza, principalmente, para buscar el mejoramiento del rendimiento de un proceso, reducir la variabilidad y permitir que haya un mayor acercamiento a los parámetros de la empresa.^[26]

2.2.7 Terminología dentro del diseño de experimentos.

A continuación se definen algunos conceptos básicos para facilitar la comprensión de la técnica estadística del diseño experimental



2.2.7.1 Factores

Variable que se modifica con la intención de estudiar su influencia sobre la variable de respuesta.^[27] Pueden ser cualitativos o cuantitativos, y los valores y categorías que éstos toman se consideran niveles del factor.^[28]

2.2.7.2 Tratamientos

Término que se refiere al nivel de un factor (o a la combinación de niveles de varios factores) que afectan directamente a lo que le interesa al experimentador.^[28]

2.2.7.3 Efecto Principal

Es la contribución de cada factor sobre las variables de respuestas, después de medir el cambio producido sobre estas.^[28]

2.2.7.4 Interacción

Relación de dependencia entre dos o más factores, de manera que el efecto de un factor depende del nivel de otro.^[28]

2.2.7.5 Unidad Experimental

Entidad que recibe un tratamiento particular, produciendo subsecuentemente un valor de la variable de respuesta.^[27]

2.2.7.5 Bloque

Grupo de unidades experimentales que son homogéneas respecto a un factor.^[28]

2.2.7.6 Confusión

Se presenta cuando el efecto de un factor no puede ser separado o distinguido del de otro factor o tratamiento.^[28]

2.2.7.7 Región de Diseño

Conjunto de valores permisibles para los valores de predicción.^[27]

2.2.7.8 Modelo Matemático

Descripción que relaciona a la variable de respuesta con la(s) variable(s) de predicción o factores e incluye las hipótesis asociadas.^[27]

2.2.7.9 Réplicas

La realización de un experimento más de una vez para un conjunto dado de variables de predicción.^[27]



2.2.8 Diseño de Experimentos Tipo Mezcla

Para experimentos tipo mezcla, los factores son los componentes o ingredientes de la mezcla o formulación y, en consecuencia, sus niveles no son independientes.^[29] Para esta clase de situaciones se emplean los diseños tipo Simplex, para estudiar el efecto combinado de los componentes de la mezcla en la variable de respuesta. El simplex no es más que el factor espacial que describe la superficie de respuesta y el número de componentes en un experimento es el que define el número de ejes que tendrá el factor espacial^[30]. En esta clase de análisis, se tiene que:

$$0\% < x_j < 100\%$$
$$\sum_{n=1}^j x_j = 100\%$$

Donde x_j es el componente j en la mezcla planteada. Esto significa que la proporción de cada componente debe estar en el rango de 0 a 100% y la suma de todos los componentes debe ser igual a 100%. El hecho que las proporciones deban sumar 100% complica el diseño así como su análisis. De esta manera, de acuerdo a como se seleccionen los puntos, que corresponden a los experimentos a realizar, dentro de la región definida, el simplex puede ser centroide o lattice^[29], como se muestran en las figuras 3 y 4.

Si los límites inferior y superior existentes se restringen sobre los componentes, el espacio del diseño puede restringirse aunque no se forma un simplex regular. En tales casos, los diseños simplex-lattice y simplex-centroide no están disponibles. Solamente el diseño que puede estar disponible en estos casos consiste de uno que coloca las corridas en cada vértice de la región del diseño, sin tomar en cuenta su forma. Este se conoce como diseño de vértices extremos^[31].

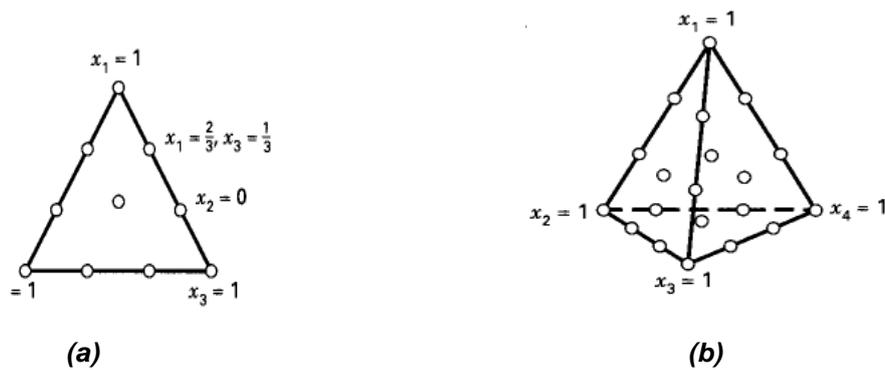


Figura 3: Gráficos representativos de la distribución de puntos para algunos diseños de mezclas tipo simplex lattice para (a) $p=3$ y (b) $p=4$ componentes. Extraído de Montgomery D. (2001)^[24]

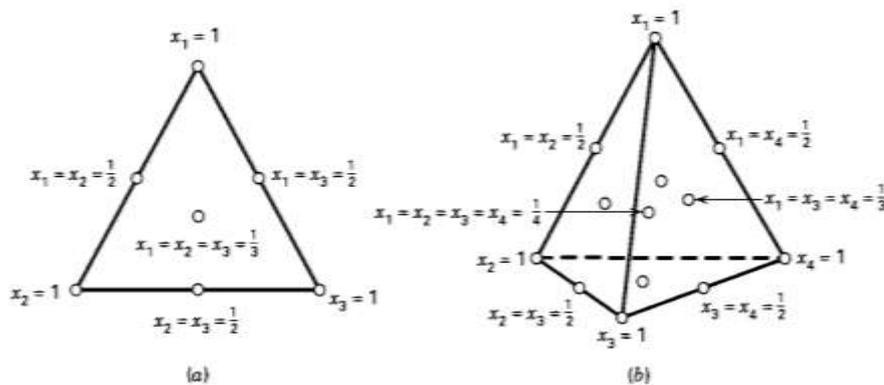


Figura 4: Gráficos representativos de la distribución de puntos para algunos diseños de mezclas tipo simplex centroide para (a) $p=3$ y (b) $p=4$ componentes. Extraído de Montgomery D. (2001)^[24]

En el caso del diseño de mezclas deben llevarse a cabo los siguientes pasos^[31]:

- ✓ Definir los objetivos de los experimentos.
- ✓ Seleccionar la mezcla de los componentes y los factores a estudiar.
- ✓ Identificar limitaciones en la mezcla de componentes o de otros factores con el fin de especificar la región experimental.
- ✓ Identificar la(s) variable(s) respuesta(s) que se desean medir.
- ✓ Proponer un modelo adecuado para el tratamiento de los datos de respuesta como funciones de la mezcla de los componentes y de otros factores seleccionados para los experimento^[32]

CAPÍTULO III MARCO METODOLOGICO

La realización de los objetivos de este trabajo de investigación se llevó a cabo en tres fases, descritas a continuación.

3.1 Caracterización de las materias primas empleadas en las fórmulas de las lacas analizadas.

En esta parte se evaluaron las propiedades de los grupos prioritarios de materias primas que se usan en la elaboración de las lacas estudiadas. Las pruebas de caracterización se realizaron bajo procedimientos descritos en las normas desarrolladas por la *American Society of Testing and Materials*, ASTM por sus siglas en inglés, y por la *Comisión Venezolana de Normas Industriales*, COVENIN. Para caracterizar los pigmentos se empleó la prueba del índice de adsorción de aceite. Esta se realizó bajo el procedimiento descrito en la norma ASTM D-281.^[33] El índice se expresa como gramos de aceite por 100 gramos de pigmento, de manera que:

$$IA = \frac{\text{gramos de aceite}}{\text{gramos de pigmento}} \times 100 \quad (\text{Ec-1})$$

De igual manera se midió el tamaño de partícula de los pigmentos analizados bajo la metodología indicada en la norma COVENIN 0255.^[34]

Las resinas se caracterizaron mediante la determinación del índice de acidez y del porcentaje de material no volátil. El procedimiento de la primera prueba se basó en la norma COVENIN 572^[35] mientras que la segunda fue desarrollada mediante el procedimiento indicado en la norma COVENIN 827.^[36] El índice de acidez se calculó empleando la siguiente expresión matemática:

$$Ia = \frac{(V_1 - V_2) \times N \times 56.1}{G \times \%NV} \times 100 \quad (\text{Ec-2})$$



Donde I_a es el índice de acidez, expresado como mgKOH por gramos de muestra, V_1 y V_2 es el volumen de KOH gastado en titular la muestra problema y el blanco respectivamente, N es la normalidad del hidróxido potásico, G es la cantidad de muestra en gramos y %MNV es el porcentaje de materia no volátil para la resina analizada. Este porcentaje se calculó usando la siguiente expresión matemática:

$$\%MNV = \frac{m_1 - m_2}{m_r} * 100 \quad (Ec-3)$$

Donde m_1 representa el peso del platillo de aluminio empleado en la prueba más la masa de resina, m_2 corresponde al peso del platillo de aluminio vacío y m_r a la cantidad de resina tomada como muestra. Todos los ensayos indicados se realizaron por triplicado, para obtener valores reproducibles. El solvente empleado fue analizado por un laboratorio externo, mediante el estudio del porcentaje de pureza, apariencia y color. Los resultados de este análisis en particular se muestran en el apéndice A. Estos ensayos representaron el cumplimiento del objetivo 1 de este trabajo de investigación.

3.2 Análisis de la formulación actual de las lacas estudiadas

Se montaron cinco batches de laboratorio por cada color de acuerdo a las fórmulas actuales de los colores estudiados, mostradas en la tabla 1.

Tabla 1. Fórmulas actuales de los colores estudiados

Fórmula Componente/%	Blanco Opaco	Rojo Ladrillo	Verde Opaco	Verde Transparente
Solvente M	52,00	53,30	53,63	77,17
Aditivo D	0,50	1,40	1,50	0,60
Resina 1V	10,00	12,80	11,61	12,75
Pigmento	26,00	21,00	22,56	2,96
Resina 1A	10,00	10,00	9,10	6,50
Aditivo B	0,20	0,00	0,00	0,02
Aditivo P	1,30	1,50	1,60	0,00
Total	100,00	100,00	100,00	100,00



Los batches se trabajaron en el laboratorio en cantidades de 400 g. El procedimiento empleado para la elaboración del mismo se indica en la figura 5^[37]. Las cantidades necesarias para preparar los batches de 400 g de cada color estudiado se indican en la tabla 2.

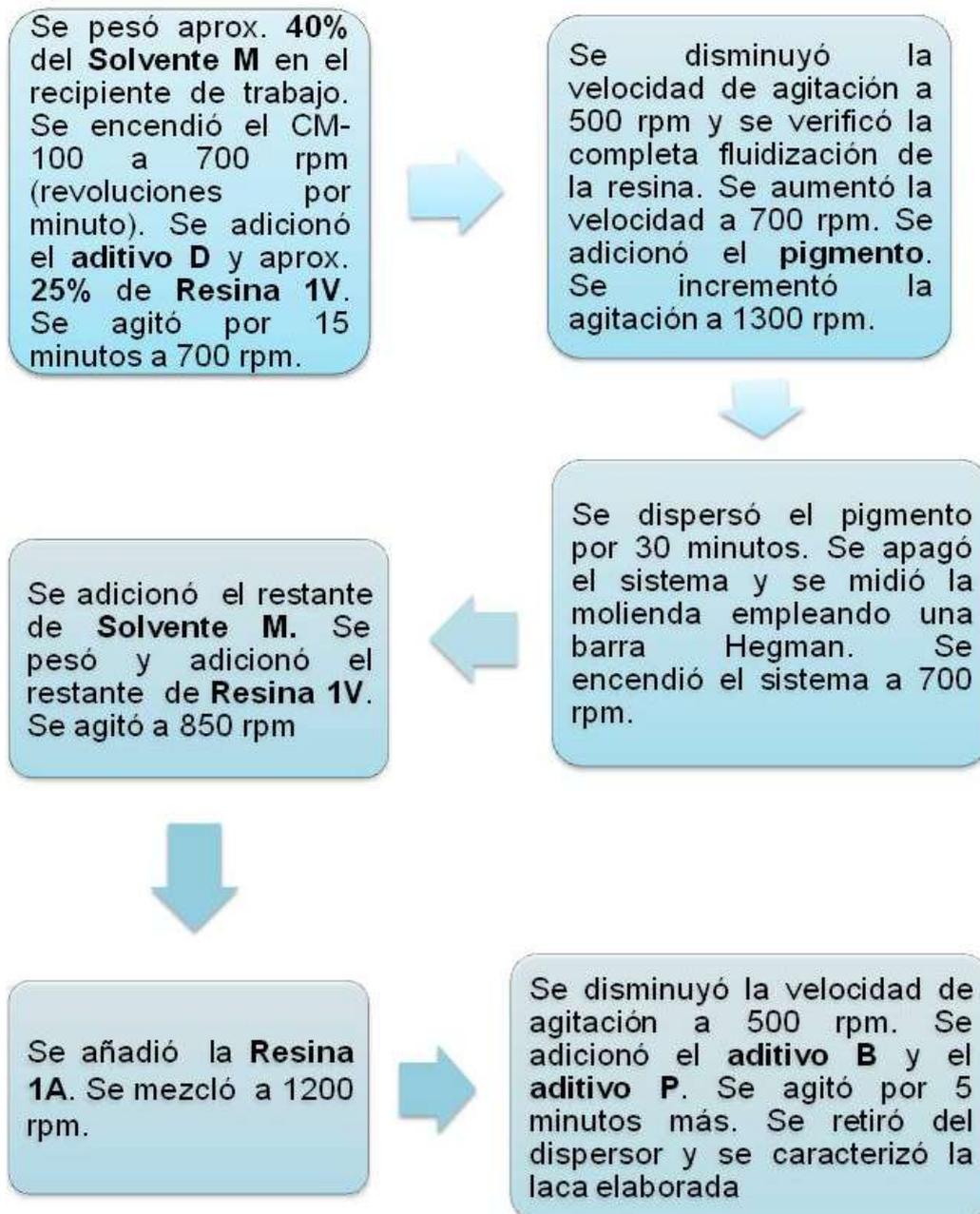


Figura 5: Esquema representativo de la elaboración de las lacas estudiadas.

**Tabla 2.** Fórmulas actuales de los colores estudiados. Cantidad de componente empleado (batches de 400 g).

Fórmula Componente/g	Blanco Opaco	Rojo Ladrillo	Verde Opaco	Verde Transparente
Solvente M	208,00	213,20	214,51	308,64
Aditivo D	2,00	5,60	6,02	2,40
Resina 1V	40,00	51,20	46,43	51,00
Pigmento	104,00	84,00	90,24	11,86
Resina 1A	40,00	40,00	36,40	26,00
Aditivo B	0,80	0,00	0,00	0,10
Aditivo P	5,20	6,00	6,40	0,00
Total	400,00	400,00	400,00	400,00

Estos batches de laboratorio fueron caracterizados mediante la medición de viscosidad y sólidos totales. El procedimiento para la medición de la primera propiedad se basó en la norma^[23] COVENIN 751-99. El método para la determinación de los sólidos totales se desarrolló en función de lo establecido en la norma^[24] COVENIN 680-96. Los sólidos totales se calcularon empleando la expresión matemática:

$$P = \frac{P_1 - P_2}{pm} \quad (\text{Ec-4})$$

Donde P representa los sólidos totales deseados, P_1 es la masa del platillo luego del calentamiento, P_2 es la masa del platillo y pm es la masa de la muestra de tinta pesada. Una vez evaluadas las fórmulas actuales, se verificó la validez de las especificaciones establecidas. Esto se realizó empleando el software pSTATGRAPHICS plus 5.1. El procedimiento fue meramente teórico. Se determinaron los límites o intervalos de confianza al 95% para la media experimental de cada color, de acuerdo a los resultados obtenidos al elaborar los batches con la formulación actual. De esta manera, se da cumplimiento a los objetivos 2 y 3 propuestos para el presente trabajo de investigación.



3.3 Diseños de los experimentos tipo mezcla para la determinación de la fórmula más adecuada para cada color.

La selección de las cuatro variables consideradas factores y sus niveles se debió a estudios previos realizados en la empresa en la que se realizó el presente trabajo de investigación. El diseño escogido fue mezclas del tipo de vértices extremos debido a que es el que proporciona mayores corridas para el análisis deseado, permitiendo tener más puntos para el modelado de la superficie de respuesta. Los niveles establecidos por factor para color se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 3. Niveles de los componentes seleccionados como factores para el diseño de experimentos de cada color estudiado.

Color	Componente	Valor bajo	Valor alto
Blanco Opaco	Solvente M	48,00	56,00
	Resina 1V	8,00	13,00
	Pigmento B	24,00	28,00
	Resina 1A	7,00	13,00
Rojo Ladrillo	Solvente M	49,50	55,80
	Resina 1V	12,30	13,30
	Pigmento R	19,00	23,00
	Resina 1A	10,00	13,00
Verde Opaco	Solvente M	50,50	56,00
	Resina 1V	10,00	12,00
	Pigmento V	20,00	24,00
	Resina 1A	7,50	11,50
Verde Transparente	Solvente M	75,00	80,00
	Resina 1V	12,00	14,00
	Pigmento VN	2,00	5,00
	Resina 1A	5,00	7,00



El diseño proyectado por el software empleado, el pSTATGRAPHICS PLUS 5.1, fue de tipo mezcla con vértices extremos, y las corridas elaboradas para cada color se muestran a continuación en la tabla 4.

Tabla 4. Corridas establecidas en el diseño de experimentos arrojado por el software empleado para cada uno de los colores estudiados.

Color	Corrida	Solvente M (%)	Resina 1V (%)	Pigmento (%)	Resinas 1A (%)
Blanco Opaco	1	56,0	11,0	24,0	7,0
	2	56,0	8,0	27,0	7,0
	3	56,0	8,0	24,0	10,0
	4	54,0	13,0	24,0	7,0
	5	55,0	8,0	28,0	7,0
	6	50,0	13,0	28,0	7,0
	7	48,0	13,0	28,0	9,0
	8	53,0	8,0	24,0	13,0
	9	48,0	13,0	24,0	13,0
	10	49,0	8,0	28,0	13,0
	11	48,0	9,0	28,0	13,0
Rojo Ladrillo	1	55,8	12,3	19,0	10,0
	2	54,8	13,3	19,0	10,0
	3	51,5	12,3	23,3	10,0
	4	49,5	12,3	23,3	12,0
	5	50,5	13,3	23,3	10,0
	6	49,5	13,3	23,3	11,0
	7	52,8	12,3	19,0	13,0
	8	49,5	12,3	22,3	13,0
	9	51,8	13,3	19,0	13,0
	10	49,5	13,3	21,3	13,0
Verde Opaco	1	56,0	10,0	23,4	7,5
	2	56,0	10,0	20,0	10,9
	3	56,0	12,0	21,4	7,5
	4	56,0	12,0	20,0	8,9

**Tabla 4.** Corridas establecidas en el diseño de experimentos arrojado por el software empleado para cada uno de los colores estudiados (continuación).

Color	Corrida	Solvente M (%)	Resina 1V (%)	Pigmento (%)	Resinas 1A (%)
Verde Opaco	5	55,4	10,0	24,0	7,5
	6	53,4	12,0	24,0	7,5
	7	50,5	12,0	24,0	10,4
	8	55,9	10,0	20,0	11,0
	9	53,9	12,0	20,0	11,0
	10	50,5	12,0	23,4	11,0
	11	51,9	10,0	24,0	11,0
	12	50,5	11,4	24,0	11,0
Verde Transparente	1	80,00	12,38	2,00	5,00
	2	80,00	12,00	2,31	5,00
	3	80,00	12,00	2,00	5,38
	4	78,38	14,00	2,00	5,00
	5	77,38	12,00	5,00	5,00
	6	75,38	14,00	5,00	5,00
	7	75,00	14,00	5,00	5,38
	8	78,38	12,00	2,00	7,00
	9	76,08	14,00	2,00	7,00
	10	75,00	14,00	3,38	7,00
	11	75,38	12,00	5,00	7,00
	12	75,00	12,38	5,00	7,00

Se elaboraron pilotos de laboratorio de 400 g, de acuerdo a los porcentajes indicados en las corridas respectivas, siguiendo el procedimiento planteado en la figura 5. Cada una de los ensayos fue caracterizada mediante la medición de las propiedades de viscosidad y sólidos totales. Los datos obtenidos se analizaron con la ayuda del software ya indicado, para encontrar las fórmulas más adecuada de cada color, que permitan asegurar el cumplimiento de las especificaciones. Estas nuevas fórmulas fueron desarrolladas en batches igualmente de 400 g, bajo el mismo procedimiento anteriormente descrito. De esta manera se cumplen los objetivos 4, 5 y 6.

CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se muestran los valores medidos de las variables respuestas para cada uno de las corridas ejecutadas (en función del diseño experimental tipo mezcla planteado para cada color, por el software estadístico utilizado) mostradas en el apartado 3.3 del capítulo anterior, de acuerdo a lo establecido para el logro del objetivo 4.

Tabla 5. Caracterización de los ensayos correspondientes al diseño de experimentos utilizado para la tinta blanco opaco.

Bloque	Corrida	Viscosidad ($V \pm 0,1$) s	Sólidos totales ($P \pm 0,01$)%
1	1	67,0	46,84
	2	62,3	42,58
	3	61,1	43,32
	4	64,0	45,32
	5	60,5	42,35
	6	63,2	43,80
	7	75,1	51,80
	8	64,6	44,25
	9	71,3	50,12
	10	68,1	48,47
	11	79,0	52,01
2	1	68,1	46,91
	2	61,9	42,85
	3	61,6	43,42
	4	65,1	45,31
	5	60,4	42,30
	6	62,9	43,49
	7	74,7	51,44
	8	65,1	44,31
	9	70,0	50,30
	10	69,0	48,93
	11	77,9	51,63



Tabla 6. Caracterización de los ensayos correspondientes al diseño de experimentos utilizado para la tinta rojo ladrillo.

Bloque	Corrida	Viscosidad ($V \pm 0,1$) s	Sólidos totales ($P \pm 0,01$)%
1	1	61,5	41,65
	2	63,0	42,46
	3	68,2	45,28
	4	72,0	47,13
	5	70,0	46,56
	6	74,7	47,36
	7	68,4	44,29
	8	76,6	47,59
	9	67,4	45,20
	10	77,1	47,93
2	1	62,1	41,79
	2	63,6	42,06
	3	67,5	45,27
	4	73,8	47,07
	5	72,3	46,39
	6	74,4	47,61
	7	67,0,	44,30
	8	75,7	47,60
	9	67,4	45,18
	10	75,1	47,71



Tabla 7. Caracterización de los ensayos correspondientes al diseño de experimentos utilizado para la tinta verde opaco.

Bloque	Corrida	Viscosidad ($V \pm 0,1$) s	Sólidos totales ($P \pm 0,01$)%
1	1	45,0	40,88
	2	44,4	41,08
	3	44,1	40,77
	4	46,0	40,89
	5	44,1	41,49
	6	48,8	43,53
	7	53,3	46,47
	8	47,4	40,99
	9	49,5	42,98
	10	59,3	46,12
	11	56,1	44,87
	12	59,0	46,49
2	1	44,0	40,90
	2	43,4	41,02
	3	45,5	41,12
	4	46,1	40,96
	5	45,1	41,61
	6	47,5	43,50
	7	55,3	46,32
	8	46,0	40,90
	9	47,0	42,97
	10	58,0	46,18
	11	54,7	45,02
	12	60,4	46,45



Tabla 8. Caracterización de los ensayos correspondientes al diseño de experimentos utilizado para la tinta verde transporte.

Bloque	Corrida	Viscosidad ($V \pm 0,1$) s	Sólidos totales ($P \pm 0,01$)%
1	1	22,1	19,28
	2	21,2	19,44
	3	21,4	19,35
	4	22,0	21,07
	5	25,4	22,00
	6	32,1	24,02
	7	33,1	24,42
	8	23,0,	21,07
	9	28,6	23,00
	10	35,9	24,56
	11	30,5	23,92
	12	32,1	24,40
2	1	23,1	19,36
	2	22,2	19,56
	3	21,5	19,39
	4	22,8	21,03
	5	26,7	22,02
	6	31,6	23,98
	7	33,3	24,56
	8	24,4	21,08
	9	28,8	23,02
	10	34,0	24,41
	11	31,1	24,02
	12	32,3	24,46



4.1 Caracterización de pigmentos y resinas empleadas como materia prima

A continuación se presentan los resultados obtenidos al caracterizar los pigmentos y resinas utilizadas como materias primas en la formulación de las lacas estudiadas en el presente trabajo de investigación, de acuerdo a la metodología indicada en el apartado 3.1 del capítulo III, para el logro del objetivo 1 de este trabajo de investigación.

4.1.1 Pigmentos

Como se mencionó en el capítulo anterior, éstos fueron analizado empleando la prueba del índice de adsorción de aceite (IA), una prueba típica de caracterización de pigmentos que se encuentra vinculada principalmente con el área superficial del mismo, y se emplea para determinar la cantidad de resina necesaria para asegurar la completa incorporación y estabilidad del pigmento en el producto final. Este análisis se complementó con la medición del tamaño de partícula (TP), mediante la determinación de la composición granulométrica de muestras de los pigmentos estudiados. Los resultados de las pruebas efectuadas a los pigmentos analizados se muestran en la tabla 9.

Tabla 9. Tamaño de partícula e índice de adsorción de aceite teórico y experimental para los pigmentos analizados.

Pigmento	TP _{TEÓRICO} nm	TP _{EXPERIMENTAL} (TP±ΔTP) nm	IA _{TEORICO} (IA±ΔIA) g _{aceite} /100g _{pigmento}	IA _{EXPERIMENTAL} (IA±ΔIA) g _{aceite} /100g _{pigmento}
B	500	350±10	15,5±1,5	27,9±0,1
R	400	375±12	20,0±5,0	26±4
VN	50	25±5	50,0±5,0	66±3
V	415	350±10	15,0±5,0	27,3±0.4

Los valores teóricos fueron extraídos de los valores típicos proporcionados en las hojas técnicas de los fabricantes y proveedores de cada



uno de los pigmentos estudiados, en las cuales no se reporta la variabilidad de los mismos.

Como se aprecia en la tabla 9, para los pigmentos B, V y VN, siendo los dos primeros de tipo inorgánico, puesto que son óxidos metálicos, se tiene que los valores experimentales no entran dentro de los intervalos señalados por los valores teóricos y, al determinar si hay diferencias entre las medias experimentales de la propiedad medida y el valor considerado como teórico mediante el cálculo del estadístico t , se encuentra que éstas son significativas al 95% de confianza. Sólo en el caso del índice de adsorción del pigmento R, se observa que al calcular el parámetro $t_{experimental}$ ($t=2.59$ para 2 grados de libertad al 95% de confianza), se determina que éste es menor del $t_{critico}$, ($t_{critico}=4.30$) y por ende, se acepta la hipótesis que no hay diferencias significativas entre la media experimental y el valor teórico para el índice de adsorción de aceite del pigmento en cuestión.

El índice de adsorción de aceite ha sido relacionado, desde el punto de vista teórico, con los conceptos de adsorción, humectabilidad y con los factores que influyen sobre el empaquetamiento de las partículas del pigmento. Tomando esta relación como base, es posible explicar el comportamiento observado en los resultados presentados si se sabe que, adicionalmente, el índice de adsorción de aceite se encuentra afectado por el tiempo empleado en la mezcla pigmento/aceite, la presión aplicada durante el proceso de mezclado, las características superficiales del pigmento, la afinidad entre los grupos activos del pigmento y el aceite empleado (aceite de linaza, cuya composición es aproximadamente 80% ácido linoleico) y el tamaño de partícula del mismo^[40].

Tal como se muestra en la tabla 9, se observa un mayor valor de IA para el pigmento VN que es el que posee un menor tamaño de partícula. Este resultado es lógico al considerar que si la partícula es más pequeña, el pigmento estará más finamente dividido, lo cual ocasionará entonces una mayor área superficial y en consecuencia, se necesitará una mayor cantidad de aceite para poder humectar uniformemente la superficie de determinada cantidad del pigmento. El pigmento VN es el único pigmento de tipo orgánico del conjunto estudiado, perteneciendo al grupo de las ftalocianinas. En la figura



6 se muestra la estructura típica de esta clase de pigmentos, en la que se ve que en su estructura existen grupos polares afines al ácido que conforma el aceite de linaza. Se sabe que, en general, los pigmentos orgánicos tienen tamaños de partículas inferiores, con índices de adsorción de aceite elevados ^[42].

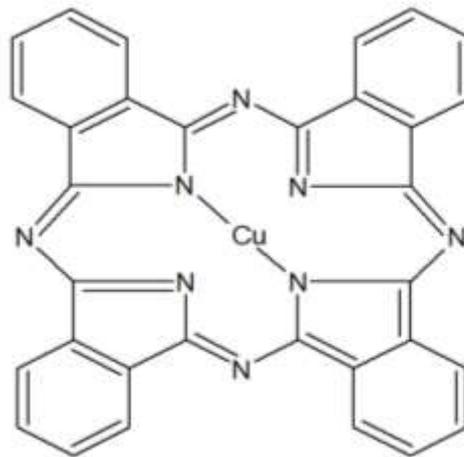


Figura 6: Estructura de una ftalocianina metálica clásica

Observando las diferencias entre los tamaños de partículas experimentales y teóricos, se puede comprender la variación en los valores prácticos del IA respecto a las cifras encontradas en las hojas técnicas. De acuerdo a esto, existe una discrepancia en la granulometría de los pigmentos recibidos como materia prima y lo que la empresa caso estudio ha solicitado al fabricante. Al revisar los catálogos de productos proporcionados por los proveedores, se encuentra que para el tamaño de partícula determinado existen pigmentos de la misma clase que los estudiados, cuyo rango para el índice de adsorción de aceite concuerda con los valores experimentales calculados de esta propiedad.

Sin embargo, es necesario mencionar que la determinación del índice de adsorción de aceite depende de los factores anteriormente mencionados, aun cuando, se ha establecido que los valores obtenidos deben ser considerados sólo como representación de posibles irregularidades entre diferentes fabricaciones del mismo tipo de pigmento o como un valor relativo de simple orientación ^[42], razón por la cual, se da un margen de aproximadamente ± 5 unidades para los valores en las especificaciones. En este trabajo de



investigación, sólo se pudo analizar un único lote de cada pigmento puesto que era toda la existencia de esta materia prima en el inventario del almacén.

Los restantes tres pigmentos poseen valores, tanto de IA como de tamaño de partícula cercanos entre sí y, dado que todos estos son de tipo inorgánico, es lógico entonces que sus valores de IA sean menores que el pigmento VN, puesto que, al ser de partícula de mayor tamaño están más compactos y por ende, hay menor área superficial, lo cual conduce a un menor consumo de aceite para lograr el cubrimiento superficial y entre espacios de las partículas de pigmento.

La importancia en la determinación de este parámetro radica en el concepto de P.V.C, o concentración de pigmento en volumen, que no es otra cosa que la relación, en porcentaje, del volumen total de pigmentos contenidas en un producto, respecto al volumen total de materias no volátiles^[41], o en otras palabras, la concentración de pigmento en volumen precisa para que se rellenen todos los espacios libres entre las partículas del mismo sin que exista un exceso de resina presente. Este valor puede ser referido a la capa de la película una vez aplicada y seca. De esta manera, al estimar el IA es posible determinar entonces, la concentración óptima de pigmento en una formulación y consecuentemente, las cantidades de resinas y solvente necesarias para obtener la mejor relación dispersión/cubrimiento en un revestimiento de calidad, asegurando sus propiedades y durabilidad. Para el presente trabajo de investigación, estos cálculos no fueron considerados dado que se realizó una reformulación, partiéndose de cuatro fórmulas que se originalmente se desarrollaron a partir de la determinación del P.V.C, cuando la empresa caso estudio comenzó la fabricación de las lacas estudiadas, en 2002.

4.1.2 Resinas

Al igual que en el caso de los pigmentos, las resinas se analizaron mediante el estudio de dos características. Para las resinas, éstas fueron Índice de acidez (*Ia*) y porcentaje de materia no volátil (sólidos totales) Los resultados de las pruebas para las dos resinas estudiadas se muestran en la tabla 10.

**Tabla 10.** Índice de acidez teórico y experimental y contenido de material no volátil de las mismas para las resinas estudiadas

Resina	Lote	$I_{a_{teorico}} (I_{a \pm \Delta I_a})$ mg _{KOH} /g _{resina}	$I_{a_{exp}} (I_{a \pm \Delta I_a})$ mg _{KOH} /g _{resina}	%MNV (%MNV $\pm\Delta$ %MNV) %
1A	1	0,2 \pm 0,1	0,14 \pm 0,03	99,25 \pm 0,02
	2		0,18 \pm 0,02	99,27 \pm 0,01
	3		0,14 \pm 0,02	99,22 \pm 0,02
1V	1	7,0 \pm 1,5	8,2 \pm 0,2	99,90 \pm 0,02
	2		7,6 \pm 0,2	99,69 \pm 0,02
	3		8,3 \pm 0,1	99,83 \pm 0,01

Los valores teóricos del índice de acidez se extrajeron de las hojas técnicas proporcionadas por el fabricante.^[44,45] En el caso del porcentaje de materia no volátil, %MNV, en ambas clases de resina, el valor teórico es del 99,5 \pm 0,5%, información proporcionada igualmente por el fabricante.

En el caso del análisis de caracterización de las resinas utilizadas, se empleó la propiedad del índice de acidez, debido a que es la propiedad que se encuentra normada en el manual de calidad de la empresa y está relacionada con la interacción entre la resina y el pigmento y a las características anticorrosivas y de degradación de la tonalidad del producto final. Como se indicó en el apartado 3.1.2, el índice de acidez está referido a la cantidad de KOH necesario para neutralizar *los grupos ácidos libres presentes* en determinada cantidad de resina. Esta parte del concepto es importante para poder explicar las diferencias de valores entre los resultados obtenidos para la resina 1A y 1V, considerando que la primera es una resina del tipo acrílico y la segunda del tipo vinílico.

Las resinas acrílicas son polímeros de ésteres acrílicos o metacrilatos, obtenidos por una reacción de esterificación entre el ácido acrílico respectivo y un alcohol. De acuerdo a la hoja técnica suministrada, la resina 1A es un copolímero cuyo componente principal es el metilmetacrilato,^[44] tal como se aprecia en la figura 7:

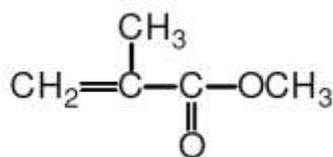


Figura 7: Estructura química del monómero metilmetacrilato.

Al observar la estructura del monómero se aprecia que ésta no posee grupos ácidos libres, ya sean del tipo OH o COOH, susceptibles de ser atacados o neutralizados por la base OH proveniente del KOH, de manera que es entendible entonces, porque la resina 1A posee un valor tan bajo de índice de acidez, y probablemente, la porción de KOH que reacciona, lo haga con impurezas provenientes del proceso de fabricación de la resina, como pequeñas cantidades de algún ácido acrílico o alcohol empleados en el proceso.

En el caso de la resina vinílica 1V, la hoja técnica proporcionada indica que es un terpolímero de composición 84% cloruro de vinilo, 15% acetato de vinilo y 1% ácido dicarboxílico^[43]. Para esta clase de resina resulta lógico el valor de índice de acidez observado, dado que el esqueleto de la misma posee varios grupos ácidos (en el ácido dicarboxílico), que pueden reaccionar con el KOH que se está adicionando al medio. En ambas resinas igualmente, se aprecia que, estadísticamente, el valor teórico y experimental se aproximan para la propiedad medida. Es importante destacar que se usan dos tipos de resina, dado que cada una aporta propiedades al revestimiento industrial, como se indica en el apartado 2.2.2.2, que compensan las debilidades de la otra. Por ejemplo, las resinas acrílicas tienen alta resistencia a la intemperie, debido al efecto inductivo que ejerce el grupo éster COO sobre los dobles enlaces de la resina acrílica, haciendo que sean estables.

El estudio del porcentaje de materia no volátil en las resinas, revistió un aspecto fundamental dado que una de las variables de respuesta en el producto final es justamente los sólidos totales de las lacas analizadas. Considerando que, teóricamente, las resinas son 100% sólidos, de acuerdo a las hojas técnicas, fue necesario comprobar que este porcentaje se mantenía



estadísticamente constante para los diferentes lotes recibidos de la materia prima y, así descartar que la variación de los sólidos totales de la laca fuese una consecuencia de la variación en dicha propiedad entre lotes utilizados de las resinas al fabricar el producto.

Tal como se muestra en la tabla 10, a pesar que la resina acrílica posee un porcentaje menor que la vinílica, ambas clases poseen valores de esta propiedad que entran en los rangos establecidos por los valores teóricos y no se observan diferencias significativas entre los tres lotes evaluados (se evaluaron los tres últimos lotes encontrados en el almacén de materia prima al mes de julio de 2011) para ambas resinas. De esta manera, se puede afirmar que los sólidos totales de las lacas producidas no varían directamente como consecuencia de cambios en las resinas usadas como materia prima, puesto que se verificó que no hay cambios en el parámetro sólidos totales para la resina pero si lo hay para las lacas estudiadas.

4.2 Análisis de la formulación actual de las lacas estudiadas y verificación de las especificaciones existentes.

Para el cumplimiento de los objetivos 2 y 3, tomando como base la información estadística de los años 2010 y 2011, se procedió a analizar el comportamiento de los procesos productivos con la formulación actual de cada color estudiado. Se usó como parámetro fundamental, la capacidad de proceso, o CP, definida en el apartado 2.2.5. Tal como se muestra en los gráficos 1 y 2, para el caso de la tinta blanco opaco, la mayor porción de los datos para viscosidad y sólidos totales no entran dentro del intervalo señalado por las especificaciones establecidos, con una alta variabilidad en los mismos, que conlleva a que el CP de proceso sea menor a 1, entendiéndose entonces, que el proceso en cuestión no está en capacidad de producir bajo especificación. Este fenómeno se repite para los restantes tres colores.

En la tabla 11 se muestran el CP calculado para cada color, en función de las dos variables de respuestas consideradas para este trabajo de investigación, tomando en cuenta la información estadística del año 2011. Sabiendo que el CP depende, principalmente, que la hipótesis de distribución



normal del proceso sea válida, que se pueda mantener el proceso bajo control durante mucho tiempo y que la calidad de las materias primas sea uniforme, se hace, entonces, evidente que es importante la verificación de estos supuestos.

Gráfico de Probabilidad

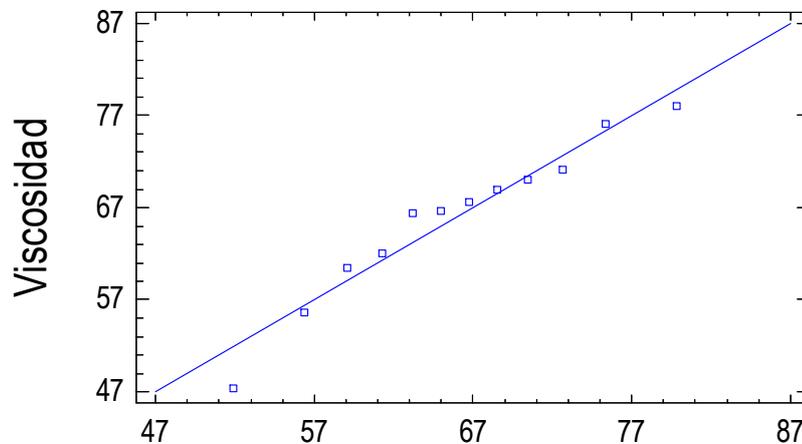


Gráfico 3. Verificación de distribución normal de la viscosidad, para los datos evaluados del color blanco opaco.

Empleando el software pSTATGRAPHICS 5.1 plus, se determinó gráficamente que, para los datos de cada color, los datos empíricos observados siguen una distribución normal cuando se los compara con una distribución teórica. Si la distribución de la variable es normal, los puntos quedarán cerca de una línea recta, como en efecto se muestra en el gráfico 3, realizado con los datos de la variable viscosidad de la tinta color blanco opaco. Este comportamiento se repite para los restantes tres colores.

En la parte 4.1 se verificó que las características de la materia prima no presentan mayores variaciones entre diferentes lotes (a excepción de los pigmentos puesto que sólo se analizó un lote para cada tipo de pigmento), aun cuando se detectó que para el caso de los pigmentos, ni el tamaño de partícula ni el IA corresponden con lo establecido en las especificaciones técnicas. Respecto al proceso, dado que es simplemente una operación de mezclado de diversas materias primas, puede ser mantenido bajo control en el tiempo, puesto que los errores o problemas, ya sean de tipo mecánico o humano, pueden ser resueltos con relativa rapidez, siempre y cuando se mantenga una fórmula estable y adecuada a los requerimientos deseados y materia primas con características dentro de las especificaciones requeridas.

**Tabla 11.** Capacidad de proceso (CP) para cada variable de respuesta de las tintas evaluadas.

Color	CP Viscosidad	CP Sólidos totales
Blanco Opaco	0,19±0,08	0,7±0,3
Rojo Ladrillo	0,09±0,04	0,07±0,03
Verde Opaco	0,2±0,1	0,5±0,3
Verde Transparente	0,3±0,1	0,5±0,2

Tal como se muestra en la tabla anterior, para la viscosidad, que es la propiedad que tiene la mayor variación, se tienen los menores valores de CP, lo cual es perfectamente lógico, de acuerdo a la expresión matemática que define al CP:

$$C_p = \frac{LSE - LIE}{6\hat{\sigma}}$$

Se recuerda que el CP se define matemáticamente como la estrechez relativa del proceso respecto a la tolerancia de diseño, expresada por las especificaciones, dada por la dispersión de los datos dispuesta simétricamente alrededor del valor medio. Se puede ver que mientras más dispersos estén los datos, mayor será la desviación estándar σ y por ende, el CP será menor. Respecto al CP calculado para los sólidos totales, se ve que aunque los valores están más cercanos del valor óptimo ($CP \geq 1$), como consecuencia de una menor variación entre los datos medidos para los pilotos desarrollados en el laboratorio, siguen estando fuera de especificaciones, tal como se mostró en el gráfico 2. El CP se expresa sin unidades.

Al desarrollar los cinco pilotos en el laboratorio se obtuvo que, a pesar que la variación en la viscosidad para cada color analizado no es estadísticamente alta, es notable que dichos valores se encuentran por fuera de los parámetros establecidos en las especificaciones actuales, tal como se muestra en el gráfico 4. En este gráfico se observa que las especificaciones actuales respecto a la viscosidad, no están centradas respecto a los valores observados en el proceso de producción, lo cual ocasiona que, bajo dichos



parámetros, el mismo no sea capaz de elaborar productos que cumplan estas condiciones.

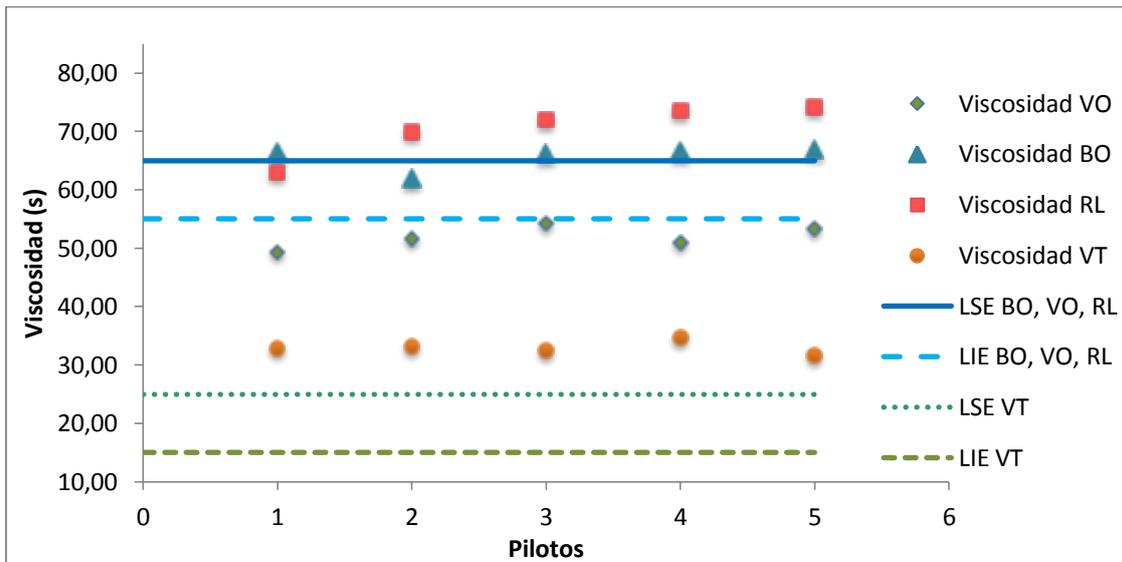


Gráfico 4: Viscosidad de los pilotos de laboratorio montados empleando la formulación actual de los colores blanco opaco, rojo ladrillo, verde opaco y verde transporte.

Esta situación ocurre, nuevamente, en el caso de los sólidos totales de las tintas en cuestión. En consecuencia, el CP de este proceso no puede considerarse adecuado, como se indicó anteriormente. Para mejorar esto se planteó un análisis estadístico, para establecer nuevas especificaciones que estén centradas respecto a la media experimental de las propiedades medidas para las tintas estudiadas, considerando los datos de producción de los años 2010-2011.

El procedimiento consistió en determinar los intervalos de confianza, a un nivel del 95%, para cada una de las medias experimentales. Se tomó dicho nivel de confianza para asegurar que los intervalos contengan 95% de los datos (hablando probabilísticamente) que conforman la población estudiada, premisa que es utilizada para el establecimiento de especificaciones a nivel industrial, dado que implica que el margen proporcionado para la desviación entre valores del proceso no es extremadamente rigurosa (como lo supondría un 99%) pero es estadísticamente representativa.

Como se sabe, los límites de confianza definen un intervalo alrededor del promedio de determinado conjunto de valores que, con cierta probabilidad, contiene a μ , el verdadero valor promedio de la población. En consecuencia, un



intervalo de confianza no es más que la magnitud numérica del límite de confianza.^[44] Para el caso estudiado, el intervalo de confianza puede determinarse mediante la expresión:

$$IC = \bar{x} \pm t \frac{s}{\sqrt{N}} \quad \text{Ec-5)}$$

donde \bar{x} representa la media experimental, s la desviación estándar experimental y N el número de mediciones. El parámetro estadístico t , conocido como la t de Student, se puede buscar en la tabla correspondiente o determinarse mediante expresiones matemáticas.

En el presente trabajo de investigación, los intervalos de confianza fueron determinados para cada color, empleando el software pSTATGRAPHICS plus 5.1, que automáticamente los determina al nivel de confianza requerido, pero está fundamentado en la expresión anteriormente presentada. Una vez obtenidos estos valores, se establecieron entonces, nuevas especificaciones, centradas adecuadamente respecto a los valores medidos en el proceso productivo. Las mismas se presentan en la tabla 12. Al establecerse las nuevas especificaciones se procedió a encontrar las fórmulas que representarán la combinación óptima de materias primas y que fuesen capaces de mantener sus propiedades dentro de las especificaciones establecidas.

Tabla 12. Especificaciones establecidas para las variables de respuesta de las lacas de los colores estudiados.

Color	Especificación anterior		Nueva especificación	
	Viscosidad ($V \pm \Delta V$) s	Sólidos totales ($P \pm \Delta P$)%	Viscosidad ($V \pm \Delta V$) s	Sólidos totales ($P \pm \Delta P$)%
Blanco Opaco	60±5	50±2	66±4	50±2
Rojo Ladrillo	60±5	43±2	71±4	48±2
Verde Opaco	60±5	46±2	54±4	47±2
Verde Transparente	20±5	20±2	30±5	22±2



En el caso de las especificaciones, se muestra como las cantidades relativas de los componentes de las formulaciones, influyen en las propiedades de las lacas estudiadas. Así, el hecho que la tinta verde transparente tenga un contenido aproximado del 80% en solvente y muy poco pigmento disperso, al compararse con los colores opacos, influye en que tenga la menor viscosidad del grupo, puesto que las moléculas de solvente se ven menos separadas unas de otras, como resultado de una menor cantidad de partículas a solvatar y, en consecuencia, la disminución de las propiedades reológicas del solvente es menor.

Para los colores opacos, el valor objetivo de la viscosidad esta igualmente relacionado con las cantidades de sólidos dispersos en el solvente, principalmente, las resinas. Como efecto de esto, es lógico que el color rojo ladrillo tenga el mayor valor deseado de viscosidad, dado que es la tinta cuya fórmula incorpora la mayor cantidad de resina, 23% aproximadamente. Al incorporar mayor cantidad de resina, hay mayor solvatación por parte del solvente, que ve modificadas sus características de viscosidad. Por el contrario, al poseer el color verde la menor cantidad de pigmento y de resinas, de los tres colores opacos, se produce un efecto inverso, es decir, al tener menos sólidos en el vehículo, las propiedades del solvente se ven menos afectadas, por lo que su viscosidad es menor. En el caso de los sólidos totales, los valores están directamente relacionados con la cantidad total de partículas sólidas dispersas en el revestimiento, por lo que el color VT posee el menor “valor objetivo”, como consecuencia de ser la formulación que requiere menos componentes sólidos.

4.3 Resultados del diseño de experimentos tipo mezcla para cada color.

Para los cuatros colores se empleó un diseño de experimentos de mezclas, tipo vértices extremos. Este diseño fue el disponible al emplear el software estadístico anteriormente mencionado, dado que al restringir los límites superior e inferior para los valores que podían tomar los componentes a considerar en las corridas a ejecutar, el simplex o región de diseño resultante



no se adaptaba a una forma regular, como el mismo software indicó. Así, el diseño que está disponible en estos casos, consiste en colocar las corridas en cada vértice de la región del diseño, sin tomar en cuenta su forma. En los cuatro casos se trabajó con una réplica para cada ejecución, proporcionando dos bloques de datos, presentados en las tablas 5, 6, 7 y 8. Para permitir, en consecuencia, una estimación más exacta de los errores estadísticos de los modelos matemáticos que mejor se adapten a los datos recabados, describiendo de manera acertada los fenómenos observados y, además, proporcionar reproducibilidad a los resultados aquí mostrados. El software estadístico empleado arrojó un diseño de experimentos que consiste en once corridas a ejecutar para el color blanco opaco, diez para el rojo ladrillo y doce para los dos colores restantes, variando los componentes solvente, resina 1A, resina 1V y pigmento, manteniendo constante las cantidades de aditivos de cada formulación (tabla 1). Los límites o restricciones a los valores que podían tomar cada variable, fueron seleccionados basándose en trabajos previos que ya se habían realizado en la empresa caso estudio.

4.3.1 Sólidos totales.

En el gráfico 5 podemos ver el comportamiento de la propiedad sólidos totales para cada corrida ejecutada al estudiar el color blanco opaco. Como se aprecia en el gráfico anteriormente mencionado, sólo las corridas 7, 9, 10 y 11 poseen los sólidos totales dentro de las nuevas especificaciones establecidas.

La tabla siguiente muestra los resultados del análisis de varianza, al estudiar el modelo matemático resultante para el parámetro sólidos totales, del diseño experimental planteado para los cuatro colores estudiados. Los resultados completos del análisis se presentan en las tablas del apéndice C.

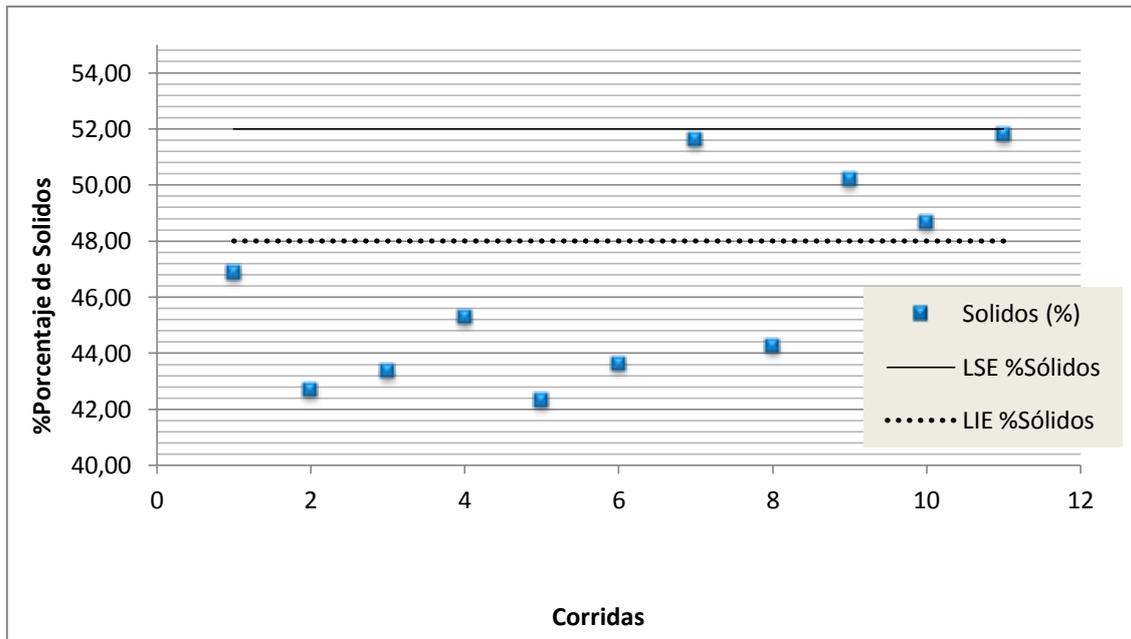


Gráfico 5. Valores promedio de sólidos totales para las corridas ejecutadas de acuerdo al diseño de mezclas utilizado, para el color blanco opaco.

Tabla 13. Términos estadísticos relevantes del análisis de varianza para el parámetro sólidos totales, del diseño experimental propuesto para cada color estudiado.

Color	Máximo modelo disponible	R ² modelo	R ² ajustado	p-valor	Error estándar estimado	Estad. Durbin-Watson
Blanco Opaco	Cuadrático	98,3705	97,1483	0,0000	0,5929	2,25027
Rojo Ladrillo	Lineal	98,9371	98,7378	0,0000	0,2409	2,2055
Verde Opaco	Cuadrático	99,7612	99,6077	0,0000	0,1438	2,05969
Verde Transparente	Cuadrático	99,9214	99,8708	0,0000	0,073965	2,35457

Al emplear la técnica del diseño de experimentos, se desean modelos cuyo R² (el estadístico coeficiente de determinación) esté más cercano al 100%, pero se consideran aceptables valores superiores al 70%. El estadístico R² indica que el modelo así ajustado, explica la variabilidad en la propiedad que se está midiendo. Si el p-valor, valor asociado al probar la hipótesis nula “que el modelo no explica cualquier variabilidad en la respuesta^[37]”, es inferior a 0.01,



es posible afirmar que hay una relación estadísticamente significativa entre los sólidos totales y los componentes, al 99% de nivel de confianza. Para los cuatro colores, el p-valor es menor a 0.01. El error estándar de la estimación muestra la desviación normal de los residuos o en otras palabras, la desviación estándar del error experimental.

El estadístico Durbin-Watson (DW) examina los residuos, es decir, la diferencia entre los valores medidos y lo que predice el modelo matemático empleado, para determinar si hay cualquier correlación significativa basada en el orden en el que se suceden los datos. Un valor de DW entre 2-4 indica que hay independencia entre el resultado de las corridas y el orden en el que se ejecutaron las mismas. Para las cuatro tintas estudiadas, esto se cumple, lo cual se muestra en el gráfico 6, para los datos del color blanco opaco. El mismo comportamiento se repite para los restantes tres colores. Un patrón de datos aleatorio, como el que se muestra en este gráfico, indica que no hay relación entre las variables anteriormente mencionadas.

Gráfico de residuos para Porcentaje de Sólidos

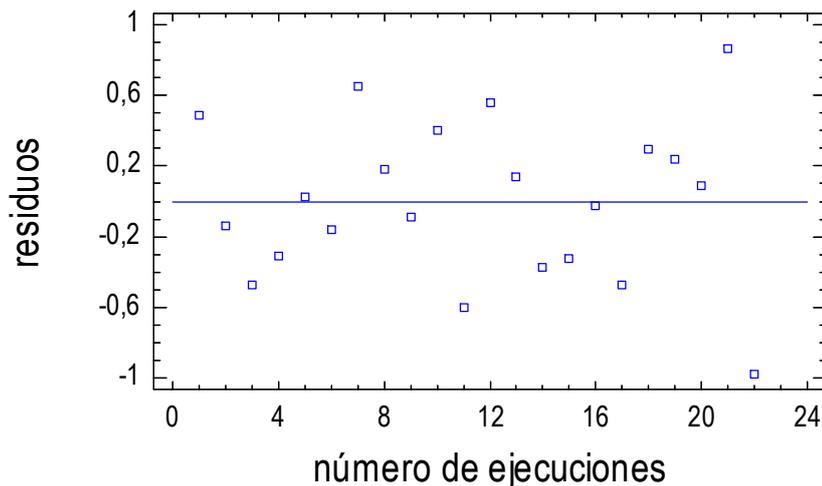


Gráfico 6. Residuos estadísticos en función del orden de ejecución para las corridas del diseño de mezclas utilizado para el color blanco opaco.

En la tabla 13 se aprecia que los colores blanco opaco, verde opaco y verde transparente, poseen datos que se ajustan a un modelo del tipo cuadrático, mientras la tinta rojo ladrillo sigue un modelo de tipo lineal. El modelo lineal consta, únicamente, de términos de primer orden para cada uno de los componentes. El modelo cuadrático incluye factores de primer y



segundo orden y, para el caso del parámetro sólidos totales de la tinta blanco opaco, la ecuación que representa dicho modelo es la siguiente:

$$Y = 8,1134A - 82,3555B - 127,349C - 34,1246D + 317,18AB + 360,718AC \\ + 237,953AD + 460,802BC + 428,573BD + 446,345CD$$

Donde (Y) representa sólidos totales, (A) es el solvente M, (B) corresponde a resina 1V, (C) es el pigmento B y (D) es la resina 1A. Como muestra la ecuación del modelo, los factores que poseen más peso, visto que poseen mayores coeficientes incluyen a las resinas y pigmento, lo cual es lógico al considerar que estos componentes son los que proporcionan la cantidad de sólidos que posee la laca. Los cuatro modelos obtenidos poseen valores de R^2 que permiten explicar la variabilidad del parámetro estudiado, en un porcentaje del 98-99%, lo cual es aceptable. En el gráfico 7 se tiene la superficie de respuesta estimada de los modelos matemáticos, que explica el comportamiento de la variable sólidos totales para los colores estudiados.

En el gráfico se aprecia que, para los cuatro colores, al incrementar los porcentajes de resina (ya sea del tipo 1A o 1V) y de pigmento, de acuerdo a la dirección de las flechas, se produce el incremento en los valores de la función que describe el comportamiento de la propiedad estudiada. Esto es lógico, dado que, como se explicó anteriormente, estos componentes contribuyen a la cantidad de sólidos totales del producto final. Para la tinta color rojo ladrillo, se aprecia que la superficie de respuesta corresponde a un plano, aceptable al saber que el modelo matemático que siguen los datos obtenidos es del tipo lineal.

En el gráfico 8 se muestra el comportamiento de los sólidos totales promedio, para cada corrida ejecutada del diseño de la tinta rojo ladrillo. Para este color, sólo las corridas 4, 5, 6, 8 y 10 poseen los sólidos totales dentro de las nuevas especificaciones establecidas.

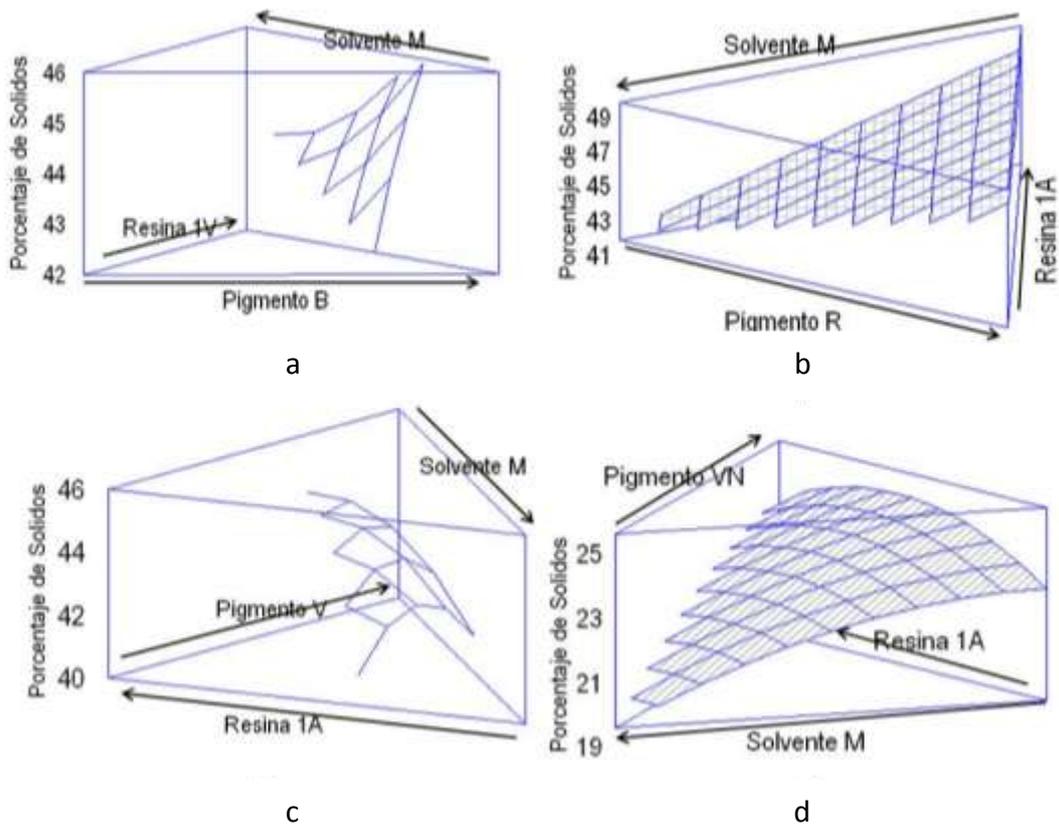


Gráfico 7: Superficies de respuesta para el parámetro sólidos totales de los colores blanco opaco (a), rojo ladrillo (b), verde opaco (c) y verde transparente (d)

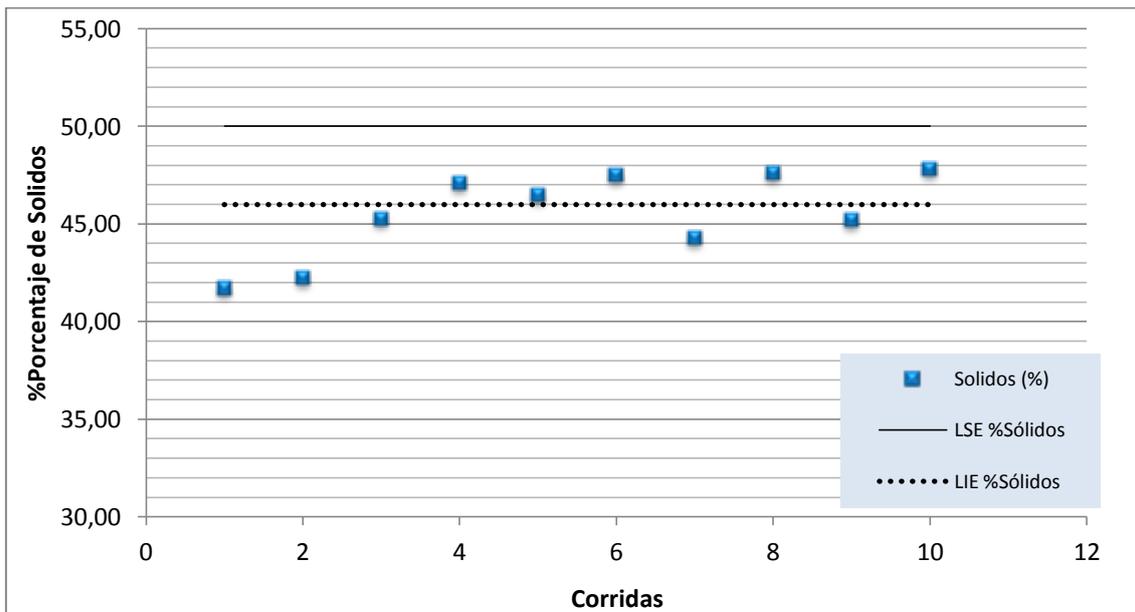


Gráfico 8: Valores promedio de sólidos totales para las corridas ejecutadas, de acuerdo al diseño de mezclas utilizado para la tinta color rojo ladrillo.



Para el color verde opaco, las corridas 7, 10, 11 y 12 tienen los sólidos totales dentro de especificaciones, como se muestra en el gráfico 9. Según las especificaciones establecidas, se muestra que el valor promedio de este color es el menor de los tres colores opacos (blanco, rojo y verde), con un objetivo de 47 ± 2 % de sólidos en la formulación final. Esto se debe a las características del pigmento empleado. El pigmento V, es un pigmento inorgánico cuyo índice de adsorción de aceite, de acuerdo a los datos de la tabla 9, es el menor de los cuatro evaluados. Al ser de menor índice de adsorción, significa que requiere menor cantidad de resina para mantener los espacios entre partículas pigmentarias una vez dispersas en el vehículo, incorporando así menor cantidad de resina y de pigmento, por lo que la formulación final posee menos sólidos en el vehículo del revestimiento.

En el estudio de los datos de la tinta verde transparente, cuyos valores se presentan en el gráfico 10, nuevamente en el caso del parámetro sólidos totales se aprecia que de los cuatro factores evaluados, las cantidades de resina y pigmento influyen en mayor grado, dado que, como se explicó previamente, son los componentes que contribuyen directamente a esta característica de la tinta. En esta formulación el pigmento utilizado es de tipo orgánico, con un mayor requerimiento de resinas (de acuerdo a su elevado índice de adsorción de aceite), por lo que, aun cuando la formulación contiene aproximadamente 3% en peso de pigmento, la cantidad de resina es el equivalente al de las formulaciones opacas, lo cual es lógico dado que siendo un pigmento más finamente dividido, el área superficial es mayor y por ende, la cantidad de resinas necesaria para evitar la floculación del pigmento y la sedimentación de la laca es mayor.

En este punto, se puede también explicar la importancia química del dispersante en la formulación. Los aditivos dispersantes, que actúan a través del mecanismo de adhesión superficial, poseen dos características primordiales: contienen uno o varios *grupos afines a pigmentos*, grupos de anclaje o de adhesión que se adsorben sobre la superficie del pigmento con fuerza de alta intensidad y larga duración y contienen cadenas compatibles con el sistema que, tras la adsorción del aditivo, deben extenderse e introducirse en la masa de resina que la envuelve. Esta capa de moléculas adsorbidas, con las



cadena extendida, impide que las partículas del pigmento entren en contacto, evitando así la floculación. Este efecto se conoce como impedimento estérico o estabilización entrópica.^[14]

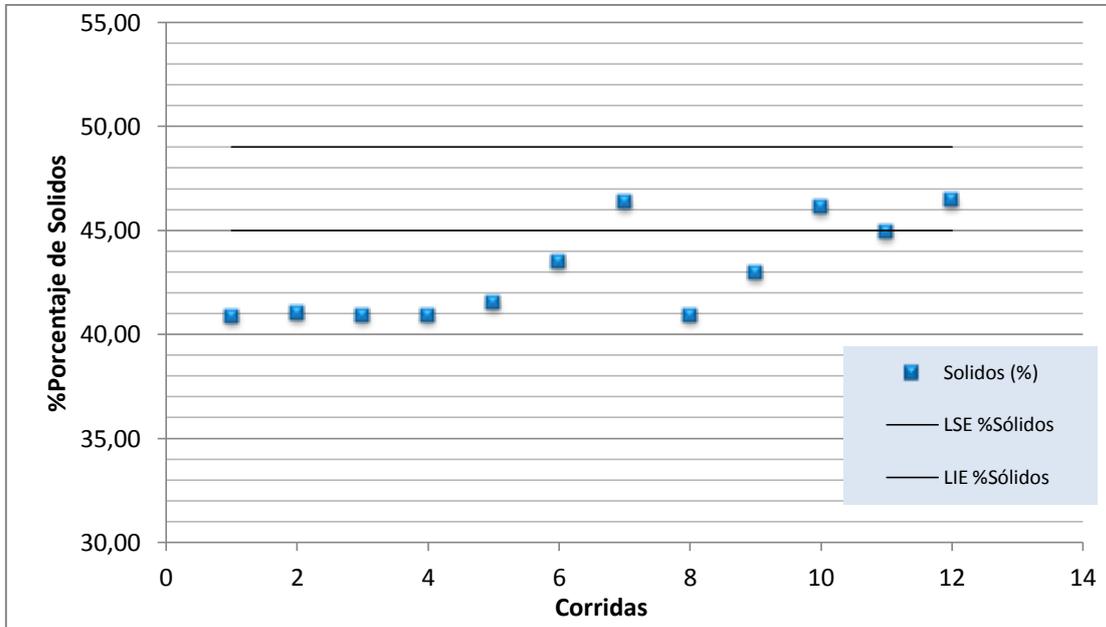


Gráfico 9: Valores promedio de sólidos totales para las corridas ejecutadas, de acuerdo al diseño de mezclas utilizado para la tinta verde opaco.

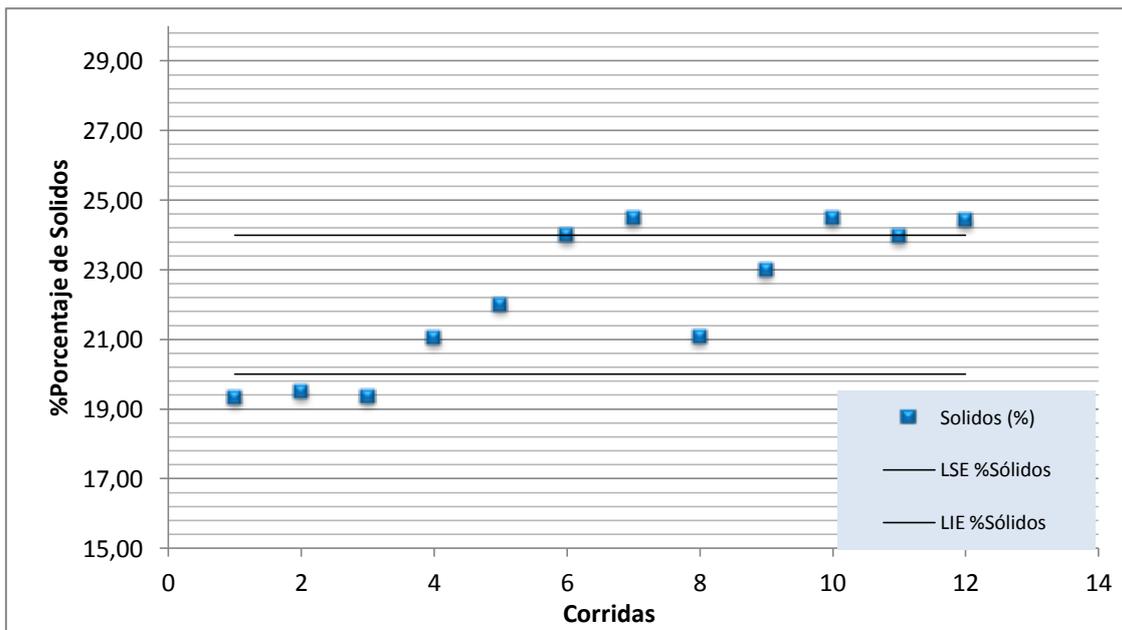


Gráfico 10: Valores promedio de sólidos totales para las corridas, ejecutadas de acuerdo al diseño de mezclas utilizado para la tinta verde transparente.



4.3.2 Viscosidad.

En el gráfico 11 se muestra el comportamiento de la viscosidad de las corridas ejecutadas, de acuerdo al diseño de experimento desarrollado para el estudio de la formulación del color blanco. Como se muestra en la figura, sólo las corridas 1, 4, 6, 8 y 10 tienen valores de viscosidad dentro de las nuevas especificaciones establecidas. La tabla 14 muestra los resultados del análisis de varianza, al estudiar el modelo matemático resultante para el parámetro viscosidad, del diseño experimental planteado para los cuatro colores considerados. Los resultados completos del análisis de varianza, se presentan en las tablas del apéndice C.

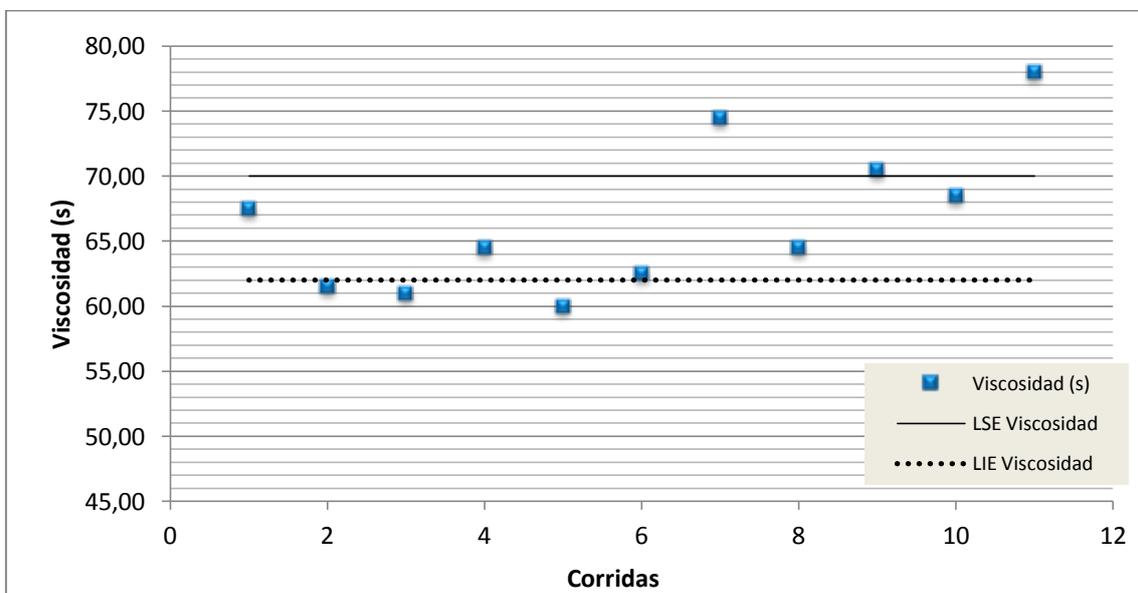


Gráfico 11: Valores promedio de viscosidad para las corridas ejecutadas, de acuerdo al diseño de mezclas utilizado para la tinta blanco opaco.

En la tabla anteriormente indicada, se presentan los parámetros estadísticos ya explicados en el apartado 5.3.1. Para tres de los cuatro modelos matemáticos propuestos, para explicar la variabilidad de los datos, tenemos que el modelo de segundo orden, es decir el modelo cuadrático, se adapta mejor a los datos medidos. Se recuerda en este punto, que el modelo cuadrático añade productos cruzados entre pares de componentes. Dado que el p-valor para los cuatro modelos es inferior a 0.01, existe una relación



estadísticamente significativa entre el parámetro viscosidad y los componentes de la formulación al 99% de nivel de confianza.

Tabla 14. Términos estadísticos relevantes del análisis de varianza para el parámetro viscosidad, del diseño experimental propuesto para cada color estudiado.

Color	Máximo modelo disponible	R ² modelo	R ² ajustado	p-valor	Error estándar estimado	Estad. Durbin-Watson
Blanco Opaco	Cuadrático	99,101	98,4408	0,000	0,71217	2,42546
Rojo Ladrillo	Lineal	91,1334	89,4709	0,0000	1,60862	2,40888
Verde Opaco	Cuadrático	95,7418	93,8788	0,0000	1,41218	2,62963
Verde Transparente	Cuadrático	98,9337	98,2482	0,0000	0,65112	2,60326

Para la viscosidad de la tinta blanco opaco, la función que explica el comportamiento observado es la siguiente:

$$Y = -26,6446A - 258,887B - 382,841C - 117,191D + 793,584AB + 934,166AC + 566,692AD + 1191,45BC + 1016,8BD + 1083,88CD$$

Donde (Y) representa sólidos totales, (A) es el solvente M, (B) corresponde a resina 1V, (C) es el pigmento B y (D) es la resina 1A. Se aprecia que los cuatros componentes tienen importancia en la ecuación de la función. Esto es lógico considerando que, aunque el solvente es el responsable principal de la reología de la laca, sus características de viscosidad se ven modificadas al incorporar las resinas al vehículo del recubrimiento. La fluidización de éstas en el solvente, ocasiona una interacción entre las moléculas del polímero que conforma a la resina y las de solvente, que las solvata^[47]. Al ocurrir esto, las moléculas de solvente quedan atrapadas entre moléculas de polímero, debido a las interacciones electrostáticas entre los



grupos polares de la cadena polimérica y el disolvente, lo cual ocasiona una disminución en el movimiento de las capas de fluido y, en consecuencia, un aumento de la viscosidad de la laca. Los pigmentos, al tener grupos afines en su estructura, ocasionan un efecto similar. En el gráfico 12 se muestran las superficies de respuesta estimadas para los modelos matemáticos representados en la tabla 14.

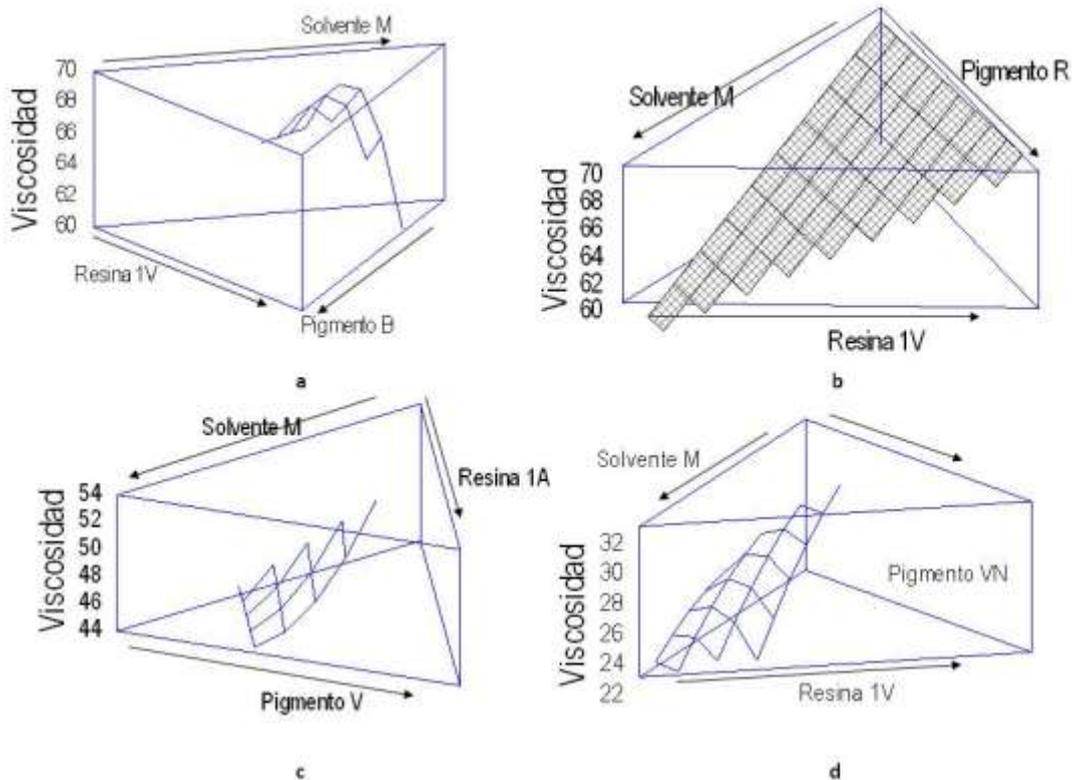


Gráfico 12: Superficies de respuesta para el parámetro viscosidad, de los colores blanco opaco (a), rojo ladrillo (b), verde opaco (c) y verde transparente (d)

Es importante destacar que la curvatura observada en el gráfico anterior de la superficie de respuesta, es totalmente aceptable considerando que tres de los modelos que se están graficando son del tipo cuadrático. En el gráfico anterior se muestra que al incrementar las cantidades de resina y pigmento, la viscosidad de la laca aumenta, por las razones anteriormente explicadas, mientras que al aumentar el solvente las características reológicas disminuyen, como se infiere de lo antes expuesto. Sólo para el color rojo ladrillo se tiene que la superficie de respuesta está representada por un plano, algo lógico



sabiendo que el modelo adecuado para los datos del diseño de este color, sigue un comportamiento lineal o de primer orden.

Respecto a la viscosidad de las corridas de este color, en el gráfico 13 se muestra el comportamiento de los valores promedios de las corridas ejecutadas de acuerdo al diseño empleado. Como se muestra en dicha figura, las corridas número 3, 4, 5, 6, 7 y 9 están dentro del margen indicado por las especificaciones de esta propiedad.

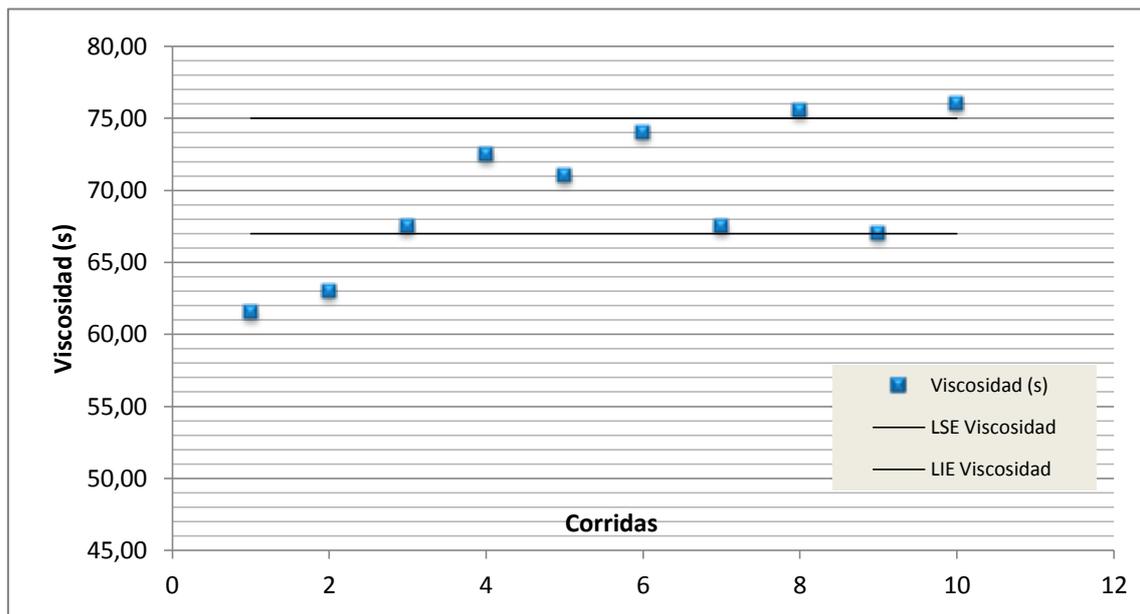


Gráfico 13: Valores promedio de viscosidad para las corridas ejecutadas de acuerdo al diseño de mezclas utilizado para la tinta rojo ladrillo

Tal como se presenta en la tabla 14, el estadístico R^2 indica que el modelo usado para el color rojo ladrillo, el modelo lineal explica el 89% de la variabilidad apreciada para la viscosidad de las corridas desarrolladas. En este modelo, a pesar que el R^2 es menor que en el caso del parámetro sólidos totales, es superior al 70%, por lo que se considera aceptable. Nuevamente, al ver el valor que toma el estadístico DW, se puede afirmar que no hay relación de dependencia entre los resultados de la variable de respuesta y el orden en el que se realizaron los experimentos. En el caso de la viscosidad de la tinta Rojo Ladrillo, se ve que es ligeramente superior, en promedio, a la observada para el color Blanco Opaco.

Esto es consecuencia del análisis del índice de adsorción de aceite para el pigmento R. Como se explicaba en el apartado 4.1.1, este pigmento, al tener



un tamaño de partícula menor que el pigmento B, posee una mayor área superficial. De esta manera, en la formulación se requiere una mayor cantidad de resina para lograr mantener las partículas de pigmento lo suficientemente alejadas una de otras, en el vehículo del revestimiento.

Este fenómeno también se aprecia al evaluar la cantidad de dispersante que requiere la formulación actual de la tinta Rojo Ladrillo, que es tres veces la requerida para la tinta Blanco Opaco. Sabiendo que el dispersante se adsorbe sobre el pigmento y mantiene la separación entre las partículas pigmentarias, mediante combinación de repulsión electrostática e impedimento estérico, es lógico entonces, considerar que al ser más pequeña la partícula, se requiere mayor cantidad de dispersante para evitar la floculación y por ende, la sedimentación del pigmento. De esta manera, estos factores contribuyen al aumento de la viscosidad de la laca estudiada.

Para el caso de la viscosidad de las corridas del color verde, de acuerdo a las especificaciones establecidas, se observa que esa propiedad es la menor de los tres colores opacos, como sucede con los sólidos totales, el valor promedio está ubicado en el rango 54 ± 5 s, esto es consecuencia directa de la cantidad de partículas sólidas presentes en la formulación. Dado que hay menos cantidad de resina y pigmento, las características reológicas del solvente se ven modificadas en menor grado, lo que causa que la viscosidad disminuya. En el gráfico 14 se presenta el resultado de este parámetro para las corridas ejecutadas para el dicho color. Finalmente, en el gráfico 15 se muestran los valores promedios que se midieron para la variable viscosidad, de las corridas experimentales realizadas para el estudio de la tinta verde transparente. En el caso de la tinta que estamos analizando, se aprecia que de las doce corridas ejecutadas, sólo las número 1, 2, 3, 4 y 8 no cumplen las especificaciones establecidas.

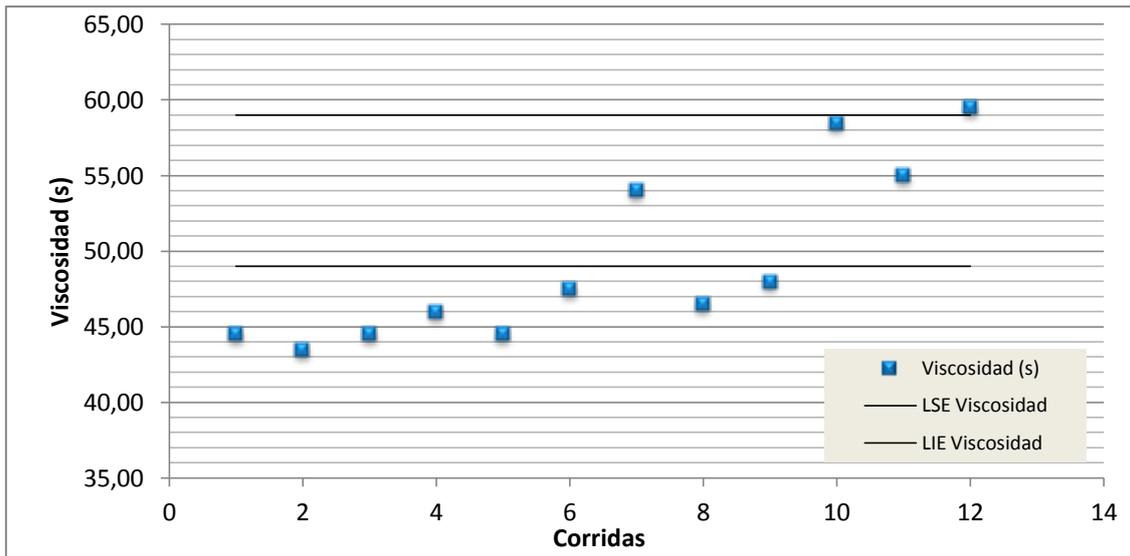


Gráfico 14: Valores promedio de viscosidad para las corridas ejecutadas de acuerdo al diseño de mezclas utilizado para la tinta verde opaco

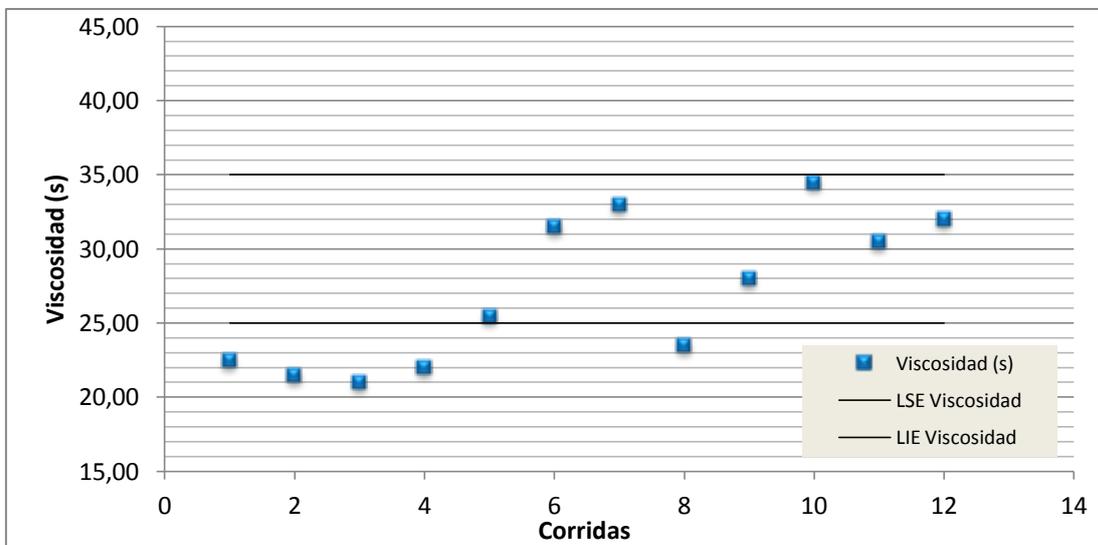


Gráfico 15: Valores promedio de viscosidad para las corridas ejecutadas de acuerdo al diseño de mezclas utilizado para la tinta verde transparente.

La tinta Verde Transparente es parte de la línea de tintas cuya principal característica es que la película final del recubrimiento es de aspecto traslucido. En función de esto, se busca que tenga bajos valores de viscosidad y de sólidos totales, lo cual ocasiona que aproximadamente el 80% de la fórmula este constituido únicamente por solvente. Esto explica la gran diferencia entre los valores que toman las variables de respuesta, respecto a los tres colores opacos. De acuerdo a esto, es lógico entonces, que la viscosidad sea mucho más baja respecto a los colores opacos, con mayor carga de sólidos en su



formulación. No obstante, dado que la formulación del verde transparente incorpora cantidades similares de resina que los colores opacos, la viscosidad del producto final sigue siendo diferente a la del solvente.

4.4 Optimización de respuesta múltiple para el desarrollo de nuevas fórmulas.

Con la finalidad de dar cumplimiento al objetivo 5 y una vez analizados las variables de respuesta para cada conjunto de datos, se buscó una optimización de respuesta múltiple, es decir, una optimización que permitiera mejorar las dos variables de respuesta simultáneamente, dado que se buscaba ajustar tanto viscosidad como sólidos totales de acuerdo a las nuevas especificaciones establecidas. En este aspecto, se deseaba maximizar sólidos totales minimizando la viscosidad. Esto está relacionado con la aplicación del recubrimiento, dado que en dicho proceso se necesita que la viscosidad sea la menor posible para permitir el flujo constante de laca por los rodillos aplicadores, sin ocasionar fricción en éstos, pero, considerando que la película final sea lo suficientemente gruesa y uniforme para lograr el revestimiento total del sustrato de aluminio con la menor cantidad de tinta posible. En este punto, se considera que la unión entre partículas para originar la capa del recubrimiento, se produce por atracción física entre las moléculas de resina y pigmento, a medida que la concentración de sólidos aumenta como consecuencia de la evaporación del solvente^[47].

En este caso, dado que ambas funciones (sólidos totales y viscosidad) tienen un comportamiento matemático muy similar y se desea maximizar una mientras se minimiza la otra, la conveniencia óptima, es decir, el punto de la región de trabajo donde se encuentra el punto óptimo deseado de cada función, se presenta en la ejecución número 10 (tabla 5) para el caso del color blanco opaco, dado que es la única corrida que satisface simultáneamente las especificaciones exigidas para los dos parámetros de respuesta. La conveniencia indica en qué proporción es posible ajustar los modelos matemáticos desarrollados para obtener formulaciones que satisfagan



determinadas restricciones^[46] En este punto, la conveniencia es de 0,1799, valor obtenido mediante el programa estadístico utilizado, (en una escala del 0 al 1, donde 1 es la conveniencia óptima), esto como consecuencia que se desea tomar los puntos máximos y mínimos de funciones matemáticas con “igual” comportamiento. Una conveniencia ideal de 1 significaría una baja capacidad de solvatación del solvente empleado, dado que de esta manera, las moléculas del mismo no se ven separadas al incorporar partículas de polímeros y de pigmentos, por lo que sus interacciones electrostáticas se mantienen relativamente constantes y, en consecuencia, las capas del solvente pueden seguir fluyendo unas con respecto a las otras. De esta manera, se logra una formulación que posee un aumento en su cantidad de sólidos dispersos, pero que no posee un incremento en su viscosidad. No obstante, es necesario comprender que, dada la afinidad entre partículas de resina y solvente, se presentan interacciones mediante fuerzas electrostáticas y como consecuencia, se modifican las características de viscosidad. Por eso, conveniencias tan cercanas a cero son totalmente razonables. En la tabla 15 se muestra la composición óptima de la mezcla para la formulación de la tinta blanco opaco.

Tabla 15. Composición de la fórmula para la tinta Blanco Opaco determinada mediante optimización de respuesta múltiple.

Componente	Composición fórmula anterior (%)	Composición fórmula optimizada (%)
Solvente M	52,00	49,00
Pigmento B	26,00	28,00
Resina 1A	10,00	13,00
Resina 1V	10,00	8,00
Aditivo D	0,50	0,50
Aditivo P	1,30	1,30
Aditivo B	0,20	0,20
Total	100	100

Considerando el aspecto económico, la nueva formulación resulta \$ 113,03 más costosa al producir una tonelada de producto, tomando en cuenta



sólo los costos de la materia prima. Esto es lógico dado que incorpora más cantidad de pigmento y resina 1V, componentes con precios más elevados dentro de la formulación. De acuerdo al modelo matemático de la optimización de múltiple respuesta, para la fórmula presentada, las respuestas de los sólidos totales y viscosidad serían 48,65% y 68,4 s. Al desarrollar tres pilotos de laboratorio con dicha fórmula, los resultados promedios indican valores de 48,66% y 68,0 s, respectivamente, lo cual demuestra que el modelo se corresponde a lo observado experimentalmente.

Para el color rojo ladrillo, la combinación considerada como óptima, posee una conveniencia de 0,2825, superior a la considerada para la tinta blanco opaco. En la tabla 16 se muestra la comparación entre la fórmula existente y la combinación optimizada mediante respuesta múltiple.

Tabla 16. Composición de la fórmula para la tinta Rojo Ladrillo determinada mediante optimización de respuesta múltiple.

Componente	Composición Fórmula anterior (%)	Composición Fórmula optimizada (%)
Solvente M	53,30	49,89
Pigmento R	21,00	23,30
Resina 1A	10,00	10,62
Resina 1V	12,80	13,29
Aditivo D	1,40	1,40
Aditivo P	1,50	1,50
Total	100,00	100,00

En términos económicos, la nueva formulación resulta 191,6 \$ más costosa que la formulación existente para producir una tonelada de producto, tomando en cuenta sólo los costos de la materia prima, lo cual es lógico puesto que consume mayor cantidad de pigmento y resina 1V, componentes con el precio más elevado dentro de la formulación. De acuerdo al modelo matemático de la optimización de múltiple respuesta, para la fórmula presentada, las respuestas del sólidos totales y viscosidad serían 47,03% y



72,5 s. Al montar tres pilotos de laboratorio con dicha fórmula, los resultados promedios indican valores de 47,02% y 72,2 s, respectivamente, lo cual permite afirmar que el modelo matemático de la optimización de respuesta múltiple se corresponde a lo observado experimentalmente.

Para el color verde opaco, la fórmula de máxima conveniencia, conseguida mediante esta técnica, se presenta en la tabla 17. Esta fórmula tuvo una conveniencia de 0,6292. Atendiendo lo expuesto anteriormente, vemos que el hecho que la formulación para el verde opaco implica una menor cantidad de sólidos, conlleva a que la función conveniencia aumente su valor para la combinación óptima buscada. Esto como consecuencia que, si se tienen menor cantidad de partículas sólidas, las características reológicas del solvente se ven afectadas en menor grado, como se explicó anteriormente. Los valores de las variables de respuesta serían 46,75% para los sólidos y 50,0 s para la viscosidad. Al evaluar los pilotos desarrollados empleando esta formulación, el valor promedio para las variables de respuesta es 46,77% de sólidos y 49,8 s de viscosidad.

Tabla 17. Composición de la fórmula para la tinta Verde Opaco determinada mediante optimización de respuesta múltiple.

Componente	Composición Fórmula anterior (%)	Composición Fórmula optimizada (%)
Solvente M	53,63	52,60
Pigmento V	22,56	23,30
Resina 1A	9,10	9,79
Resina 1V	11,61	11,21
Aditivo D	1,50	1,50
Aditivo P	1,60	1,60
Total	100,00	100,00

En el aspecto económico, la fórmula obtenida mediante optimización de respuesta múltiple resulta ser \$ 49,75 más costosa que la fórmula vigente, al producir una tonelada de producto, considerando sólo costos de materia prima. De las tres fórmulas optimizadas de los colores opacos, el color verde opaco



posee la menor diferencia de costos entre las actuales y las nuevas fórmulas propuestas.

Finalmente, para la tinta verde transparente, al realizar la optimización para obtener la mejor fórmula, se tiene que la conveniencia alcanza el valor de 0,7547, la más alta de las cuatros fórmulas evaluadas, lo cual indica que la formulación propuesta permite satisfacer las restricciones impuestas sobre las variables de respuesta, con un mayor rango de confianza. Esto está relacionado con lo ya explicado: dado que esta formulación incorpora la menor cantidad de sólidos al vehículo del recubrimiento de las cuatros tintas evaluadas, las propiedades de viscosidad del solvente empleado se ven modificadas en mucho menor grado, dado que la solvatación de las pocas partículas sólidas requiere menos moléculas de solvente, no influenciando acentuadamente el desplazamiento de las capas de líquido y por ende, de la viscosidad. La tabla 18 muestra los porcentajes de cada componente que resultaron en la fórmula de máxima conveniencia posible, al analizar ambos modelos matemáticos.

Tabla 18. Composición de la fórmula para la tinta Verde Transparente determinada mediante optimización de respuesta múltiple.

Componente	Composición Fórmula anterior (%)	Composición Fórmula optimizada (%)
Solvente M	77,16	77,02
Pigmento VN	2,96	2,00
Resina 1A	6,50	6,36
Resina 1V	12,75	14,00
Aditivo D	0,60	0,60
Aditivo B	0,02	0,02
Total	100,00	100,00

De acuerdo al modelo matemático resultante en la optimización, bajo estas cantidades de cada componente, las variables de respuestas tendrían como valor 22,47% para los sólidos y 25, 8 s para la viscosidad. Los pilotos experimentales, elaborados empleando esta formulación, tienen como valores



promedio de las variables de respuesta 22,51% de sólidos y 26,0 s de viscosidad. Respecto a la fórmula actual, sólo considerando los precios de la materia prima, esta formulación es \$ 57 dólares más económica para producir una tonelada de producto, siendo la única de las cuatro formulaciones desarrolladas mediante optimización de respuesta múltiple, que resulta más económica que la formulación vigente.

4.5 Determinación de la capacidad potencial del proceso CP, a nivel de laboratorio, bajo las nuevas condiciones de formulación y especificaciones

Una vez analizados los datos para las cuatro formulaciones acá desarrolladas, se procedió a verificar las capacidades de proceso CP a nivel de laboratorio, para cada color, cumpliendo de esta manera, con el último objetivo planteado en el presente trabajo de investigación. Esta verificación se realizó elaborando cinco pilotos de cada color, usando la nueva fórmula y midiendo sus propiedades de sólidos totales y viscosidad. Los CP fueron determinados empleando la ecuación indicada en el apartado 5.2. La tabla 19 contiene dichos resultados.

Tabla 19. Capacidad de proceso (CP) calculada a nivel de laboratorio para cada variable de respuesta de las nuevas fórmulas de los colores estudiados.

Color	CP Viscosidad	CP Sólidos totales
Blanco Opaco	6,74±0,05	10,8±0,3
Rojo Ladrillo	4,25±0,06	9,2±0,7
Verde Opaco	12,4±0,1	13,45±0,04
Verde Transparente	9,2±0,3	12,1±0,2

En los valores presentados en la tabla anterior se muestran que, de acuerdo a la información recabada a nivel de laboratorio, los CP calculados indican que la variabilidad en las mediciones de las propiedades de las lacas estudiadas, disminuyó sustancialmente al compararse con los datos de los años 2010-2011. Esto en parte se debe a la mejora en las especificaciones, al



centrarse respecto a la media experimental observada en el proceso y a la optimización de las fórmulas empleadas. Se aprecia que, respecto a la variable sólidos totales, el proceso es más estable, puesto que posee mayores valores de CP, dado que la variabilidad de esta propiedad entre los diferentes lotes evaluados, es considerablemente menor. No obstante, es importante destacar que, a nivel de planta, las condiciones difieren ampliamente, por lo que se hace necesario la realización de un estudio adicional para tener información estadísticamente representativa del proceso productivo como tal, de manera de controlar las variables operativas, mecánicas y humanas que influyen directamente y de esta manera, asegurar que el trabajo realizado sea relevante y ayude a solucionar el problema planteado inicialmente.

CAPITULO V CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones.

1. Mediante la caracterización de los pigmentos utilizados en el proceso como materia prima, se encontraron diferencias significativas entre los valores teóricos de índice de adsorción de aceite y tamaño de partícula indicados por el fabricante y los determinados experimentalmente para los cuatro pigmentos evaluados.
2. Se encontró que no hay diferencias significativas en los valores teóricos y experimentales para el índice de acidez y porcentaje de material no volátil para las resinas caracterizadas.
3. Al caracterizar las resinas estudiadas, se demostró que no existe variación en los sólidos totales de las lacas estudiadas como consecuencia en cambios de las propiedades de las resinas empleadas como materia prima.
4. Bajo las fórmulas y especificaciones actuales, los procesos productivos para las lacas estudiadas no tienen la capacidad de fabricar los productos requeridos que satisfagan los parámetros de calidad.
5. Las especificaciones existentes no representan el comportamiento de los valores medidos en el proceso productivo, puesto que no se encuentran centradas alrededor de los valores promedios de las propiedades evaluadas en el presente estudio.
6. Las nuevas especificaciones propuestas, se encuentran centradas respecto a la media experimental de los parámetros viscosidad y sólidos totales, para los cuatro colores estudiados, con un 95% de confianza.
7. Los valores promedios de las variables de calidad, para los lotes de los colores estudiados fabricados mediante las fórmulas optimizadas, cumplen las especificaciones propuestas.
8. Las capacidades potenciales de proceso, a condiciones de laboratorio y respecto a las nuevas especificaciones y fórmulas de las tintas analizadas, son mayores a 1, tanto para la viscosidad como para los



sólidos totales, lo que indica que el proceso está en capacidad de producir satisfaciendo las especificaciones establecidas.

5.2 Recomendaciones.

Debido a que se están analizando y desarrollando productos pertenecientes al sector de los recubrimientos metálicos, se recomienda realizar un estudio más completo, que involucre el uso de mayor cantidad de propiedades como variables de respuestas. Una de éstas puede ser fuerza o poder de tinteo, por ejemplo, basado en la norma ASTM D-4838 (*Standard Test Method for Determining the Relative Tinting Strength of Chromatic Paints*), para evaluar las tonalidades de las tintas estudiadas. En consecuencia, se recomienda desarrollar patrones y especificaciones para las tonalidades de cada color y usar esto como otro parámetro en la optimización de las fórmulas.

Se recomienda evaluar el desempeño de las lacas resultantes del presente trabajo de investigación, en el proceso de laqueado de las bobinas de aluminio, para de ésta forma tener mayor información que soporte estudios posteriores.

De igual manera, se recomienda realizar un estudio económico más exhaustivo, que considere los costos globales de producción de las lacas bajo los parámetros desarrollados en el presente trabajo de investigación.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. **Giudice C. y Pereyra A.** (1996) "*Tecnología de pinturas y recubrimientos: componentes, formulación, manufactura y calidad*" 1^{era} Edición. Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional. Buenos Aires, Argentina. 250 pp.
2. **Verdoy P., Mahiques J., Sagasta S. y Sirvent R.** (2006). "*Manual de control estadístico de calidad: teoría y aplicaciones*". Publicaciones de la Universidad Jaume I. España. 341 pp.
3. **Varela L.** (2001). "*Determinación de la influencia de las variables de formulación sobre la calidad de una pintura de tráfico a base de una resina hidrosoluble.*" Tesis de grado U.C. FACYT.
4. **Brizuela J.** (2002). "*Formulación de bases color para sistemas bicapa de pintura automotriz original tipo medianos sólidos*". Tesis de grado U.C. FACYT
5. **Padrón M.** (2003). "*Elaboración de un revestimiento industrial para foil de aluminio resistente a la intemperie*". Tesis de grado U.C. FACYT
6. **Albanco C., Papa J., Rincón G. y Blanco.** (2005). "*High quality emulsified paint formulation by mean of a software for the statistical design of experiments*". VIII International Conference on Computational Plasticity. Disponible en internet en: <http://congress.cimne.upc.es/complas05/admin/Files/FilePaper/p165.pdf> [consultado el 16 de mayo de 2010].
7. **Guédez A.** (2008). "*Diseño de 2 tintas universales bajo parámetros de aceptación de una empresa de pinturas*". Tesis de grado U.C. FACYT.
8. **Lambourne R. y Strivens T.** (1999) "*Paints and surface coating: theory and practice*" 2^{da} edición. Woodhead Publishing LTD. 784 pp.
9. **Rudin A.** (1999) "*The elements of polymer science and engineering*" 2^{da} edición. Academic Press. San Diego, USA. 529 pp.
10. **Dalik C., Said H. y Hare W.** (1989) "Polymer Applications". *Journal of Coatings Technology*. Vol. 58.



11. **Fleming H.** (1973). “*Tecnología de pinturas*”. Tomo III. Editorial Blumec. Madrid.
12. **Fink J.** (2005). “*Reactive polymers: fundamentals and applications*”. William Andrew INC. USA 809 pp.
13. **Calvo J.** (2009). “Pinturas y recubrimientos: Introducción a su tecnología”. Ediciones Díaz de Santos. Madrid, España.
14. **Caprari J.** (2007) “*Aditivos: dispersantes y humectantes (II)*”. Publicado en el blog “Pinturas y Recubrimientos”. Artículo disponible en internet: <http://www.inpralatina.com/2007080232/articulos/pinturas-y-recubrimientos/aditivos-dispersantes-y-humectantes-ii.html>. [Consultado el 20 de mayo de 2011.]
15. **BYK CHEMIE.** (2008). *Aditivos para concentrados de pigmentos*. Manual Técnico.
16. **Ministerio de sanidad, política social e igualdad.** (sin año). Circular del Ministerio. España. Disponible en internet en: <http://www.msps.es/ciudadanos/saludAmbLaboral/ProdQuimicos/sustPreparatorias/biocidas/introduccion.htm> [Consultado 01 de junio de 2011.]
17. **Schweigger E.** (2005). “*Manual de pinturas y recubrimientos plásticos*”. Ediciones Díaz de Santos. Madrid; España.
18. **EFKA.** “*Tecnología de los antiespumantes*”.(Sin año). Publicado por ARTISAM. Artículo en internet en: <http://www.artisam.org/descargaspdf/ANTIESPUMANTES.pdf> [Consultado 20 de mayo de 2011.]
19. **Pérez A.** (1983). “*Estudios de formulaciones de plastoides con cargas nacionales y agentes de acoplamiento*”. Tesis de grado U.C. Ingeniería.
20. **Mondragón V.** (2006) “*Molienda de pigmentos hasta tamaño de partícula submicrón con medición de potencial Z*” Tesis de grado Universidad de las Américas. Puebla, México.
21. **Empresas Flamuko.** (2005) “*Procedimientos técnicos de la calidad*”. Manual.
22. **Dupont.** “*Dupont pigment dispersión in liquids*”. Folleto de información técnica. Disponible en http://www2.dupont.com/Titanium_Technologies/es_US/tech_info/literature/Coatings/CO_B_E_77718_1_Pigment_Disp_in_Liquids.pdf [Consultado el 22 de mayo de 2011]



23. **Comisión Venezolana de Normas Industriales COVENIN** (1999).
“Norma 751: Pinturas y productos afines: Determinación de la viscosidad mediante el viscosímetro copa Ford”. FONDONORMA.
24. **Comisión Venezolana de Normas Industriales COVENIN** (1996).
“Norma 680: Pinturas y productos afines: Determinación de material no volátil”. FONDONORMA.
25. **Gutiérrez M. y Córdova A.** (2004). “Desarrollo programático de la asignatura Diseño de Experimentos”. Tesis de grado Universidad de El Salvador.
26. **González D.** “Definiciones en el diseño de experimentos”. (Sin año)
Blog Universidad de Puerto Rico. Disponible en:
<http://academic.uprm.edu/dgonzalez/6005/Definiciones.pdf>
27. **Valenzuela F.** (2006). “Aplicaciones de las metodologías QFD y diseños de experimentos a un proceso de manufactura en un contexto seis sigma” Tesis de grado Universidad de las Américas. Puebla, México.
28. **Comisión Venezolana de Normas Industriales COVENIN** (2001).
“Norma 3534-3:2001: Estadística, Vocabulario y Símbolos. Parte 3: Diseños de experimentos”. FONDONORMA.
29. **Montgomery D.** (2001). “Design and analysis of experiments” 5^{ta} Edición. John Wiley & Sons. USA. 697 pp
30. **Cornell J.** (1990). “Experiments with mixtures” 2^{da} Edición. John Wiley & Sons. USA.
31. **Kuehl R.** (2001). “Diseño de Experimentos”. 2^{da} Edición. Thompson Learning.
32. **Leardi R.** (2009). “Experimental design in chemistry: A tutorial”.
Analytica Chimica Acta, 652 (2009) 161–172 pp.
33. **American Society of Testing and Materials** (1995) “ASTM D-281: Standard test method for oil absorption of pigments by spatula rub-out”
34. **Comisión Venezolana de Normas Industriales COVENIN** (2006).
“Norma 0255: Agregados. Determinación de la composición granulométrica.”. FONDONORMA.
35. **Comisión Venezolana de Normas Industriales COVENIN** (2001).
“Norma 572: Determinación de índice de acidez”. FONDONORMA.



36. **Comisión Venezolana de Normas Industriales COVENIN** (2001). *“Norma 827: Resinas sintéticas. Determinación del contenido de material no volátil”*. FONDONORMA.
37. **Cindu de Venezuela**. (2008) Manual de Calidad del Área de Tintas.
38. **American Society of Testing and Materials** (2005) *“ASTM D-1210: Standard test method for fineness of dispersion of pigment-vehicle systems”*.
39. **Normas mexicanas NIT**. *“M-MMP-2-07-0007/01: Viscosidad de pinturas para recubrimiento de estructuras”*. Disponible en: <http://normas.imt.mx/NORMAS/1%20MMP/2%20Estructuras/07%20Pinturas%20Recub%20Est/M-MMP-2-07-007-01.pdf> [Consultado el 6 de junio de 2011]
40. **Statgraphics**. (2006) *“Diseño de experimentos-Diseño de mezclas”* (Rev. 9/4/2006)
41. **Hansen G., Hansen B. y Prabhkar M.** (1990). *“Control de calidad: teoría y aplicaciones”*. Ediciones Díaz de Santos. Madrid, España. 549 pp.
42. **Rando J., y Gonzalez R.** (2005). *“Fabricación de una pintura”* Tesis de Grado. Universidad Politécnica de Cataluña. España.
43. **Koleske J.** (1995). *“Paint and coating testing manual”* ASTM international. 925 pp.
44. **Dow**. (2011). Technical Data Sheet. Resina 1A.
45. **Wacker**. (2011). Technical Data Sheet. Resina 1V.
46. **Skoog D., West D., Holler F. y Crouch S.** (2001). *“Química analítica”* 7^{ma} Edición. McGraw-Hill. Mexico. 795 pp.
47. **Garriga A.** (2002) *“Reología de espesantes para pinturas al agua: modelización y mecanismo de espesamiento asociativo”*. Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona. España.
48. **Villavicencio M.** (2002). *“Optimización de múltiple respuesta por el método de la función de conveniencia para un diseño de mezclas”*. *Revista Investigación Operacional*. Vol 23, N° 1. 83-89

APENDICE A
Resultados del análisis del solvente M realizado por un laboratorio externo.



REBEIN INTERNATIONAL (ESPAÑA) S.L.
 C/ Dr. Trueta, nº 26-28, 2º 1ª
 Castelldefels 08800
 Barcelona, España
 N.I.F./V.A.T. ES B62492681
 Tel.: 0034 936342154
 Fax: 0034 936342067
 Spain@Rebein.com
 www.Rebein.com

CERTIFICATE OF ANALYSIS NO. S9000254

SPECIFICATION No.: 11000500 / 20210071		
PRODUCT NAME: Methylcelkatone		
BATCH NO.: P90000760		
PARAMETER/CONDITION	UNIT	RESULT
colour	Pt-Co	6 ✓
water	%wt	0.03 ✓
acid as acetic acid	%wt	0.001 ✓
purity	%wt	99.80 ✓
appearance	visual	clear & free ✓

(Faint, mirrored text from the reverse side of the page is visible through the paper)

Banco Sabadell, Rambla Catalunya 115, 08008 Barcelona, España - SPAIN - SWIFT code: BIC BSABES33
 Euro a/c nr: 0081 0200 23 0001507851 - Euro IBAN: ES 64 0081 0200 2300 0150 7851
 Usd a/c nr: 0081 0200 21 73730388 - Usd IBAN: ES 52 0081 0200 2100 7373 0388
 Rebein offices: Australia, Netherlands, New Zealand, Venezuela, Spain

APENDICE B
Tablas de datos

Tabla I: Masa de aceite de linaza empleada para la determinación del índice de adsorción de aceite de los pigmentos analizados

Pigmento	Masa de Pigmento ($m \pm 0.0001$)g	Masa de aceite de linaza ($m \pm 0.0001$)g
B	0,9993	0,2777
	1,0029	0,2815
	1,0083	0,2807
R	1,0201	0,2994
	1,0190	0,2698
	1,0116	0,2136
VN	1,0358	0,6715
	1,0025	0,6338
	1,0011	0,6888
V	1,0677	0,2751
	0,9994	0,2682
	1,0046	0,2750

Tabla II. Volumen de KOH ($0,1023 \pm 0,0002$) N empleado para la determinación del índice de acidez de las resinas analizadas.

Resina	Lote	Masa de Resina ($m \pm 0.0001$) g	V_{KOH} ($V \pm 0,05$) mL
1V	1	5,0012	7,55
		5,0036	7,94
		5,0025	7,66
	2	5,0015	7,10
		5,0029	6,90
		5,0018	7,25
	3	5,0024	7,70
		4,9989	7,85
		5,0027	7,60

Tabla II. Volumen de KOH ($0,1023 \pm 0,0002$) N empleado para la determinación del índice de acidez de las resinas analizadas. (Continuación)

Resina	Lote	Masa de Resina ($m \pm 0,0001$) g	V_{KOH} ($V \pm 0,05$) mL
1A	1	20,0123	1,05
		20,0095	1,10
		20,0069	0,95
	2	19,9986	1,10
		20,0012	1,24
		20,0035	1,15
	3	19,8969	0,90
		20,0034	1,05
		20,0014	1,05

Tabla III Viscosidad y sólidos totales para los batches desarrollados de acuerdo a las formulas actuales de los colores estudiados.

Color	Batch	Viscosidad ($V \pm 0,01$) s	Sólidos totales ($P \pm 0,01$)%
Blanco Opaco	1	66.50	48.22
	2	62.05	49.01
	3	66.35	49.48
	4	66.68	50.40
	5	67.00	51.22
Rojo Ladrillo	1	63.10	45.17
	2	70.00	46.87
	3	72.13	48.10
	4	73.63	48.67
	5	74.26	49.07
Verde Opaco	1	49.39	45.40
	2	51.64	46.57
	3	54.29	49.90
	4	51.00	47.28
	5	53.43	49.77
Verde Transparente	1	32.86	19.95
	2	33.25	22.27
	3	32.50	23.16
	4	34.69	22.80
	5	36.73	24.15

APENDICE C

Análisis de varianza para los modelos matemáticos desarrollados

Tabla IV. Análisis de varianza para el parámetro sólidos totales del diseño de experimentos para la tinta color blanco opaco.

Fuente	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado Medio	F-Ratio	P-Valor
Modelo Cuadrático	254,662	9	28,2958	80,49	0,0000
Error Total	4,21858	12	0,3515	Stat. Durbin-Watson	
Total	258,881	21	R ² modelo lineal	2,25027	
			67,26		
R ²	98,3705				
R ² Ajustado	97,1483				
Error estándar estimado	0,5929				
Error abs. de la media	0,3565				

Tabla V. Análisis de varianza para el parámetro sólidos totales del diseño de experimentos para la tinta color rojo ladrillo.

Fuente	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado Medio	F-Ratio	P-Valor
Modelo Lineal	86,438	3	28,8127	496,42	0,0000
Error Total	0,8296	16	0,0580	Stat. Durbin-Watson	
Total	87,3667	19	Modelo Cuadrático	2,2055	
			No disponible		
R ²	98,9371				
R ² Ajustado	98,7378				
Error estándar estimado	0,2409				
Error abs. de la media	0,1851				

Tabla VI. Análisis de varianza para el parámetro sólidos totales del diseño de experimentos para la tinta color verde opaco.

Fuente	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado Medio	F-Ratio	P-Valor
Modelo Cuadrático	121,012	9	13,4458	649,93	0,0000
Error Total	0,2896	14	0,0207	Estad. Durbin-Watson	
Total	121,302	23	R ² Modelo Lineal	2,05969	
			99,07		
R ²	99,7612				
R ² Ajustado	99,6077				
Error estándar estimado	0,1438				
Error absoluto de la media	0,0865				

Tabla VII. Análisis de varianza para el parámetro sólidos totales del diseño de experimentos para la tinta color verde transparente.

Fuente	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado Medio	F-Ratio	P-Valor
Modelo Cuadrático	97,318	9	10,8131	1976,49	0,0000
Error Total	0,07659	14	0,00547	Estad. Durbin-Watson	
Total	97,3946	23	R ² Modelo Lineal	2,35457	
			99,89		
R ²	99,9214				
R ² Ajustado	99,8708				
Error estándar estimado	0,073965				
Error absoluto de la media	0,041128				

Tabla IX. Análisis de varianza para el parámetro viscosidad del diseño de experimentos para la tinta blanco opaco.

Fuente	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado Medio	F-Ratio	P-Valor
Modelo Cuadrático	677,005	9	75,2227	148,32	0,0000
Error Total	6,086	12	0,5072	Estad. Durbin-Watson	
Total	683,091	21	R ² modelo lineal	2,42546	
			59,39		
R ²	99,101				
R ² Ajustado	98,4408				
Error estándar estimado	0,71217				
Error absoluto de la media	0,460243				

Tabla X. Análisis de varianza para el parámetro viscosidad del diseño de experimentos para la tinta rojo ladrillo.

Fuente	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado Medio	F-Ratio	P-Valor
Modelo Lineal	425,547	3	141,849	54,82	0,0000
Error Total	41,4026	16	2,58766	Estad. Durbin-Watson	
Total	466,95	19	Modelo Cuadrático	2,4088	
			No disponible		
R ²	91,1334				
R ² Ajustado	89,4709				
Error estándar estimado	1,60862				
Error absoluto de la media	1,20404				

Tabla XI. Análisis de varianza para el parámetro viscosidad del diseño de experimentos de la tinta verde opaco.

Fuente	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado Medio	F-Ratio	P-Valor
Modelo Cuadrático	717,425	7	102,489	51,39	0,0000
Error Total	31,9083	16	1,99427	Estad. Durbin-Watson	
Total	749,33	23	R ² Modelo Lineal	2,62963	
			90,09		
R ²	95,7418				
R ² Ajustado	93,87888				
Error estándar estimado	1,,41218				
Error absoluto de la media	0,93495				

Tabla XII. Análisis de varianza para el parámetro viscosidad del diseño de experimentos para la tinta verde transparente.

Fuente	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado Medio	F-Ratio	P-Valor
Modelo Cuadrático	550,69	9	61,1877	144,32	0,0000
Error Total	5,9354	14	0,42396	Estad. Durbin-Watson	
Total	556,625	23	R ² Modelo Lineal	2,60326	
			92,23		
R ²	98,9337				
R ² Ajustado	98,2482				
Error estándar estimado	0,65112				
Error absoluto de la media	0,38999				

APÉNDICE D
Modelo de los cálculos empleados

I.- Determinación del índice de adsorción de aceite.

Se empleó la ecuación 1. Para los datos del pigmento B, se tiene que

Tabla XII. Masas de vidrio reloj, pigmento y final necesarias para la determinación de índice de absorción de aceite del pigmento B.

Nº medición	Masa del vidrio reloj ($m \pm 0.0001$) g	Masa Pigmento ($m \pm 0.0001$) g	Masa Final ($m \pm 0.0001$) g
1	19,8310	0,9993	21,1080
2	21,9330	1,0029	23,2174
3	25,5759	1,0083	26,8649

En consecuencia, para la medición numero 1

Estos cálculos se repiten para los tres valores que se tienen y luego se promedian:

Y se calcula su desviación estándar:

Este procedimiento de cálculo se repite para los tres restantes pigmentos.

II.- Determinación del índice de acidez y porcentaje de material no volátil de las resinas empleadas.

El índice de acidez se calculó mediante la ecuación 2, mientras que el contenido de material no volátil se empleó la ecuación 3. Para los datos del lote 1 de la resina 1V:

Tabla XII. Masa de resina para la determinación de índice de acidez (mr1) y contenido de material no volátil (mr2) así como valores del volumen de titulante gastado durante la determinación del índice de acidez.

Lote	mr1 ($m \pm 0.0001$)g	V titulación ($V \pm 0,05$) mL	Masa platillo ($m \pm 0.0001$)g	mr2 ($m \pm 0.0001$)g	Masa final ($m \pm 0.0001$)g
1	5,0012	7,55	1,2563	0,5004	1,7561
	5,0036	7,94	1,3652	0,5006	1,8654
	5,0025	7,66	1,2453	0,5012	1,7460

Estos cálculos se repitieron para los restantes datos de las resinas. Se promediaron los resultados parciales de cada lote y luego se promediaron estos para encontrar el valor medio para cada tipo de resina. La ecuación acá presentada para la determinación del porcentaje de materias no volátil es la misma que se empleó para la determinación del parámetro sólidos totales cuando se caracterizaron las lacas estudiadas.

APENDICE E
ANÁLISIS DE LA TINTA VERDE OPACO ARROJADO POR EL SOFTWARE
ESTADÍSTICO STATGRAPHICS® PLUS 5.1

Resumen del análisis

Nombre de fichero: G:\TESIS V0 DEFINITIVO.sfx

Modelo Completo de Efectos Estimados para Porcentaje de Solidos

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Medio Cuadrado	F-Ratio	P-Valor
Media	44506,0	1	44506,0		
Lineal	120,17	3	40,0567	707,90	0,0000
Cuadrático	0,842077	6	0,140346	6,78	0,0016
Error	0,289633	14	0,0206881		
Total	44627,3	24			

Modelo Completo de Resultados

Modelo	SE	R-Cuadrado	R-Cuadrado Ajust.
Lineal	0,237877	99,07	98,93
Cuadrático	0,143833	99,76	99,61

El StatAdvisor

Esta tabla muestra los resultados de haber adaptado modelos distintos a los datos en Porcentaje de Solidos. El modelo medio consta de una sola constante. El modelo lineal consta de términos de primer orden para cada uno de los componentes. El modelo cuadrático añade productos cruzados entre pares de componentes. Cada modelo se muestra con un p-valor que comprueba si ese modelo es estadísticamente significativo cuando se compara al cuadrado medio para el término más bajo. Normalmente, seleccionaría el modelo más complicado con un p-valor inferior a 0.05, asumiendo que está operando al 95% de nivel de confianza. Según este criterio, parece que el modelo de cuadrático es el adecuado para los datos. El actual modelo seleccionado es el modelo cuadrático.

En la parte inferior de la salida se ha tabulado, para cada uno de los modelos, el error normal de la estimación y el estadístico R-cuadrado. Algunos análisis prefieren seleccionar el modelo que aumenta al máximo el R-cuadrado adaptado.

ANOVA para Porcentaje de Sólidos

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	F-Ratio	P-Valor
Modelo Cuadrático	121,012	9	13,4458	649,93	0,0000
Error Total	0,289633	14	0,0206881		
Total (corr.)	121,302	23			

R-cuadrado = 99,7612 por ciento
R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 99,6077 por ciento
Error Estándar de Est. = 0,143833
Error absoluto de la media = 0,0865038
Estadístico Durbin-Watson = 2,05969
Autocorrelación residual Lag 1 = -0,0782875

El StatAdvisor

Esta tabla muestra un análisis de varianza para el modelo cuadrático seleccionado actualmente. Dado que el p-valor para este modelo es inferior a 0.01, hay una relación estadísticamente significativa entre Porcentaje de Sólidos y los componentes al 99% de nivel de confianza.

El estadístico R-cuadrado indica que el modelo así ajustado explica el 99,7612% de la variabilidad en Porcentaje de Sólidos. El estadístico R-cuadrado ajustado, el cual es más adecuado para la comparación de números diferentes de variables independientes, es 99,6077%. El error estándar de la estimación muestra la desviación normal de los residuos para ser 0,143833. El error absoluto de la media (MAE) de 0,0865038 es el promedio del valor de los residuos. El estadístico Durbin-Watson (DW) examina los residuos para determinar si hay cualquier correlación significativa basada en el orden en el que se suceden en el fichero de datos. Puesto que el p-valor es inferior a 0.05, hay indicios de una posible correlación de serie. Represente los residuos frente al orden de la fila para ver si hay cualquier modelo que pueda ser visto.

Cuadrático Resultados del Modelo ajustado para Porcentaje de Sólidos

Parámetro	Estimación	Error Estándar	Estadístico T	P-Valor
A: Solvente M	34,7679	2,38155		
B: Resina 1V	-19,102	25,3279		
C: Pigmento V	36,1679	6,71409		
D: Resina 1A	32,5113	6,71409		
AB	86,8012	35,932	2,41571	0,0300
AC	24,3288	17,2259	1,41233	0,1797
AD	29,5993	17,2259	1,7183	0,1078
BC	102,004	42,4794	2,40126	0,0308
BD	105,339	42,4794	2,47976	0,0265
CD	40,1549	23,2474	1,72729	0,1061

R-cuadrado = 99,7612 por ciento

R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 99,6077 por ciento

Error Estándar de Est. = 0,143833

Error absoluto de la media = 0,0865038

Estadístico Durbin-Watson = 2,05969

Autocorrelación residual Lag 1 = -0,0782875

El StatAdvisor

Esta ventana muestra la ecuación del modelo cuadrático ajustado. La ecuación del modelo ajustado es

Porcentaje de Sólidos = 34,7679*Solvente M - 19,102*Resina 1V + 36,1679*Pigmento V + 32,5113*Resina 1A + 86,8012*Solvante M*Resina 1V + 24,3288*Solvante M*Pigmento V + 29,5993*Solvante M*Resina 1A + 102,004*Resina 1V*Pigmento V + 105,339*Resina 1V*Resina 1A + 40,1549*Pigmento V*Resina 1A

donde los valores de los componentes son especificados en seudo componentes. Para que STATGRAPHICS evalúe esta función, seleccione Predicciones de la lista de Opciones Tabulares. Para trazar la función, seleccione Gráfico de Respuesta de la lista de Opciones Gráficas.

Resumen del análisis

Nombre de fichero: G:\TESIS V0 DEFINITIVO.sfx

Modelo Completo de Efectos Estimados para Viscosidad

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Medio Cuadrado	F-Ratio	P-Valor
Media	58410,7	1	58410,7		
Lineal	675,069	3	225,023	60,60	0,0000
Cuadrático	47,9692	6	7,99487	4,26	0,0120
Error	26,2955	14	1,87825		
Total	59160,0	24			

Modelo Completo de Resultados

Modelo	SE	R-Cuadrado	R-Cuadrado Ajust.
Lineal	1,92698	90,09	88,60
Cuadrático	1,37049	96,49	94,23

El StatAdvisor

Esta tabla muestra los resultados de haber adaptado modelos distintos a los datos en Viscosidad. El modelo medio consta de una sola constante. El modelo lineal consta de términos de primer orden para cada uno de los componentes. El modelo cuadrático añade productos cruzados entre pares de componentes. Cada modelo se muestra con un p-valor que comprueba si ese modelo es estadísticamente significativo cuando se compara al cuadrado medio para el término más bajo. Normalmente, seleccionaría el modelo más complicado con un p-valor inferior a 0.05, asumiendo que está operando al 95% de nivel de confianza. Según este criterio, parece que el modelo de cuadrático es el adecuado para los datos. El actual modelo seleccionado es el modelo cuadrático.

En la parte inferior de la salida se ha tabulado, para cada uno de los modelos, el error normal de la estimación y el estadístico

ANOVA para Viscosidad

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	F-Ratio	P-Valor
Modelo Cuadrático	717,425	7	102,489	51,39	0,0000
Error Total	31,9083	16	1,99427		
Total (corr.)	749,333	23			

R-cuadrado = 95,7418 por ciento

R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 93,8788 por ciento

Error Estándar de Est. = 1,41218

Error absoluto de la media = 0,934953

Estadístico Durbin-Watson = 2,62963

Autocorrelación residual Lag 1 = -0,356075

El StatAdvisor

Esta tabla muestra un análisis de varianza para el modelo cuadrático seleccionado actualmente. Dado que el p-valor para este modelo es inferior a 0.01, hay una relación estadísticamente significativa entre Viscosidad y los componentes al 99% de nivel de confianza.

El estadístico R-cuadrado indica que el modelo así ajustado explica el 95,7418% de la variabilidad en Viscosidad. El estadístico R-cuadrado ajustado, el cual es más adecuado para la comparación de números diferentes de variables independientes, es 93,8788%. El error estándar de la estimación muestra la desviación normal de los residuos para ser 1,41218. El error absoluto de la media (MAE) de 0,934953 es el promedio del valor de los residuos. El estadístico Durbin-Watson (DW) examina los residuos para determinar si hay cualquier correlación significativa basada en el orden en el que se suceden en el fichero de datos. Puesto que el p-valor es inferior a 0.05, hay indicios de una posible correlación de serie. Represente los residuos frente al orden de la fila para ver si hay cualquier modelo que pueda ser visto.

Cuadrático Resultados del Modelo ajustado para Viscosidad

Parámetro	Estimación	Error Estándar	Estadístico T	P-Valor
A:Solvente M	45,0277	2,77831		
B:Resina 1V	27,7496	15,4105		
C:Pigmento V	43,4647	3,86345		
D:Resina 1A	75,0665	10,3564		
AB	25,1188	22,0767	1,13779	0,2720
AD	-51,7474	20,551	-2,518	0,0228
BC	45,7979	27,378	1,6728	0,1138
CD	1,58671	18,587	0,0853665	0,9330

R-cuadrado = 95,7418 por ciento
R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 93,8788 por ciento
Error Estándar de Est. = 1,41218
Error absoluto de la media = 0,934953
Estadístico Durbin-Watson = 2,62963
Autocorrelación residual Lag 1 = -0,356075

El StatAdvisor

Esta ventana muestra la ecuación del modelo cuadrático ajustado. La ecuación del modelo ajustado es

$$\text{Viscosidad} = 45,0277 \cdot \text{Solvente M} + 27,7496 \cdot \text{Resina 1V} + 43,4647 \cdot \text{Pigmento V} + 75,0665 \cdot \text{Resina 1A} + 25,1188 \cdot \text{Solvente M} \cdot \text{Resina 1V} - 51,7474 \cdot \text{Solvente M} \cdot \text{Resina 1A} + 45,7979 \cdot \text{Resina 1V} \cdot \text{Pigmento V} + 1,58671 \cdot \text{Pigmento V} \cdot \text{Resina 1A}$$

donde los valores de los componentes son especificados en pseudo componentes. Para que STATGRAPHICS evalúe esta función, seleccione Predicciones de la lista de Opciones Tabulares. Para trazar la función, seleccione Gráfico de Respuesta de la lista de Opciones Gráficas.

Conveniencia Óptima

Valor Óptimo = 0,629251

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Solvente M	50,5	56,0	52,596
Resina 1V	10,0	12,0	11,2149
Pigmento V	20,0	24,0	23,2983
Resina 1A	7,5	11,5	9,79076

Respuesta	Óptimo
Viscosidad	49,9605
Porcentaje de Sólidos	46,7521

El StatAdvisor

Esta tabla muestra la combinación de niveles de factores que aumentan al máximo la función de conveniencia por encima de la región indicada. También muestra la combinación de los factores en la que se logra la optimización. Utilice el cuadro de diálogo Opciones del Análisis para indicar la región en la que se realizará la optimización.