



Escuela Técnica Superior de Ingeniería  
Departamento de Ingeniería Química



VNIVERSITAT  
ID VALÈNCIA

***ESTUDIO REOLÓGICO Y OPTIMIZACIÓN DE LAS PASTAS  
OBTENIDAS EN LAS DISTINTAS ETAPAS DE  
FABRICACIÓN DE PINTURAS DE CATAFORESIS***

Memoria que para optar al grado de Doctor presenta

**NURIA MARTÍNEZ BERENGUER**

Valencia, Junio 2012

Programa de Doctorado Cursado: 675-245B "Ingeniería Química"

Directores de la Tesis:

D. Antoni Vicent Orchillés Balbastre

D. Ernesto Vercher Montañana

D<sup>a</sup>. M<sup>a</sup>. Vicenta González Alfaro



**D. ANTONI VICENT ORCHILLÉS BALBASTRE**, catedrático del Departamento de Ingeniería Química de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Universitat de València.

**D. ERNESTO VERCHER MONTAÑANA**, profesor titular del Departamento de Ingeniería Química de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Universitat de València.

**D<sup>a</sup>. M<sup>a</sup>. VICENTA GONZÁLEZ ALFARO**, profesora titular del Departamento de Ingeniería Química de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Universitat de València.

Certifican

Que D<sup>a</sup> NURIA MARTÍNEZ BERENGUER ha realizado bajo su dirección, el trabajo que bajo el título de: *"Estudio Reológico y Optimización de las pastas obtenidas en las distintas etapas de fabricación de pinturas de cataforesis"* presenta en esta Memoria y que constituye la Tesis Doctoral de D<sup>ña</sup>. Nuria Martínez Berenguer.

Y para que conste a los efectos oportunos firman el presente certificado en Valencia a 1 de Junio de 2012

D. Antoni Vicent Orchillés Balbastre

D. Ernesto Vercher Montañana

D<sup>a</sup>. M<sup>a</sup>. Vicenta González Alfaro



---

## **AGRADECIMIENTOS**

Quisiera expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas que de alguna forma han contribuido a la realización de este trabajo:

En primer lugar a mis directores, D. Antoni Vicent Orchillés, D. Ernesto Vercher y D<sup>a</sup>. M<sup>a</sup> Vicenta González, por su apoyo y por sus valiosos consejos y orientaciones en la elaboración de la presente tesis.

A Miguel Ángel Juárez, por su interés en la elaboración de este trabajo, por confiar en mí para formar parte de su equipo y por su inestimable contribución a mi desarrollo profesional.

A Rafael Carrasco, por haber depositado en mí su confianza a lo largo de todos estos años y por haber compartido conmigo su tiempo, transmitiéndome su interés y su conocimiento sobre la fabricación de resinas, pastas y seguridad en plantas industriales.

A ambos, por haber supervisado la presente memoria, certificando que no incumple ningún término de confidencialidad, y haber cedido la documentación y fotografías referentes a PPG Ibérica para la realización de la misma.

A Jesús Benages, por su apoyo incondicional, por su ayuda y por las horas que pasó a mi lado, colaborando, durante la fase de investigación de esta tesis.

A todo el equipo del departamento de pasta con los que compartí incontables horas de trabajo.

A todos mis compañeros de la planta de Quart de Poblet, de cada uno de ellos aprendí algo.



---

Y por último, a mi familia, especialmente:

A mis padres, sin su cariño y apoyo no habría llegado hasta aquí.

A mis abuelos, Antonio y María, por su cariño y por todo lo que aprendí de ellos. Sin duda, les habría gustado compartir este momento.

A Pablo y a María, por conseguir que sonría todos los días, incluso cuando el camino se ha puesto difícil.

A Aurelio, por su apoyo incondicional, su paciencia y su generosidad a lo largo de todo este tiempo.





---

<b>1</b>	<b>INTRODUCCIÓ</b> .....	<b>1</b>
1.1	LA PLANTA DE PPG DE QUART DE POBLET .....	3
1.2	CONCEPTOS SOBRE ELECTRODEPOSICIÓ.....	11
1.2.1	ANTECEDENTES.....	15
1.2.2	CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LA PINTURA.....	17
1.2.3	REACCIONES QUÍMICAS BÁSICAS .....	21
1.3	PROCESO DE FABRICACIÓ DE PINTURAS .....	26
1.3.1	MEZCLA Y DISPERSIÓ.....	28
1.3.1.1	DISPERSORES DE DISCO DE ALTA VELOCIDAD.....	28
1.3.1.2	VARIABLES DE LA GEOMETRÍA DEL DISPERMIX.....	31
1.3.1.3	HUMECTACIÓ, DESAGLOMERACIÓ Y DISPERSIÓ .....	35
1.3.1.4	ESTABILIZACIÓ DE LA DISPERSIÓ .....	38
1.3.2	MOLIENDA .....	42
1.3.2.1	AUMENTO DE LOS NIVELES DE ENERGÍA DEL MOLINO .....	46
1.3.2.2	CARACTERÍSTICAS DEL MEDIO MOLTURANTE.....	50
1.3.3	PREPARACIÓ DE UNA PASTA ÓPTIMA PARA DISPERSIÓ Y MOLIENDA .....	51
1.3.3.1	VEHÍCULO VOLÁTIL O DISOLVENTE .....	52
1.3.3.2	VEHÍCULO SÓLIDO O LIGANTE.....	54
1.3.3.3	PIGMENTOS Y CARGAS .....	54
1.3.3.4	ADITIVOS .....	59
1.3.4	DILUCIÓ Y COMPLETADO .....	60
1.3.4.1	EQUIPOS DE MEZCLA.....	62
1.3.5	FILTRADO .....	64
1.4	DEFECTOS EN SUPERFICIE .....	66

---



---

1.4.1	CRÁTERES Y OTROS DEFECTOS RELACIONADOS CON TENSIONES SUPERFICIALES .....	68
1.4.2	SUCIEDAD .....	71
1.4.3	DEFECTOS PRODUCIDOS POR MATERIALES VOLÁTILES .....	73
1.4.4	DEFECTOS DE FLUJO .....	77
1.5	<i>TRATAMIENTO TEÓRICO DE LA REOLOGÍA</i> .....	79
1.5.1	DEFINICIÓN DE VISCOSIDAD .....	80
1.5.2	FLUIDOS NEWTONIANOS.....	82
1.5.3	FLUIDOS NO NEWTONIANOS.....	82
1.5.3.1	FLUIDOS PSEUDOPLÁSTICOS, DILATANTES Y PLÁSTICOS .....	83
1.5.3.2	FLUIDOS TIXOTRÓPICOS Y REOPÉCTICOS .....	87
1.5.4	FACTORES QUE AFECTAN A LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS .....	89
1.5.4.1	TEMPERATURA .....	90
1.5.4.2	VELOCIDAD DE GIRO.....	90
1.5.4.3	HOMOGENEIDAD.....	91
1.5.4.4	TIEMPO.....	91
1.5.4.5	FLUJO LAMINAR.....	91
1.5.5	MODELOS REOLÓGICOS .....	92
1.5.6	VISCOSÍMETROS ROTACIONALES .....	94
<b>2</b>	<b>ANTECEDENTES E INTERÉS DEL ESTUDIO .....</b>	<b>99</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVO .....</b>	<b>103</b>
<b>4</b>	<b>BASE ESTADÍSTICA: TRATAMIENTO TEÓRICO DEL ANÁLISIS DE REGRESIÓN .....</b>	<b>105</b>
4.1	<i>POBLACIÓN Y MUESTRA, PARÁMETROS Y ESTADÍSTICOS .....</i>	<i>105</i>
4.2	<i>PLANTEAMIENTO DE UNA HIPÓTESIS ESTADÍSTICA .....</i>	<i>108</i>
4.2.1	<i>PLANTEAMIENTO DE LA HIPÓTESIS NULA Y DE SU ALTERNATIVA .....</i>	<i>109</i>

---



---

4.2.2	SELECCIÓN DEL NIVEL DE SIGNIFICANCIA.....	109
4.2.3	EL RIESGO DE UNA DECISIÓN EQUIVOCADA: ERRORES DE TIPO I Y DE TIPO II	111
4.2.4	ESTADÍSTICO DE PRUEBA.....	113
4.2.5	PRUEBA DE UNA Y DOS COLAS (UNILATERALES Y BILATERALES) .....	114
4.2.6	CRITERIOS DE RECHAZO.....	114
4.3	<i>ANÁLISIS DE REGRESIÓN LINEAL SIMPLE</i> .....	116
4.3.1	OBTENCIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO .....	118
4.3.2	PRUEBAS DE HIPÓTESIS EN REGRESIÓN SIMPLE .....	123
4.3.3	COMPROBACIÓN DE LA ADECUACIÓN DEL MODELO .....	126
4.3.3.1	NORMALIDAD DE LOS RESIDUOS .....	128
4.3.3.2	VARIANZA SOBRE LA LINEA AJUSTADA CONSTANTE.....	131
4.3.3.3	AUSENCIA DE CORRELACIÓN ENTRE LOS RESIDUOS .....	133
4.3.4	CALIDAD DEL AJUSTE EN REGRESIÓN SIMPLE .....	134
4.3.4.1	COEFICIENTE DE DETERMINACIÓN ( $R^2$ ).....	134
4.3.4.2	COEFICIENTE DE DETERMINACIÓN AJUSTADO ( $R_{aj}^2$ ).....	134
4.3.5	PUNTOS NO SIGNIFICATIVOS.....	135
4.4	<i>ANÁLISIS DE REGRESIÓN LINEAL MÚLTIPLE</i> .....	135
4.4.1	OBTENCIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO .....	136
4.4.2	PRUEBAS DE HIPÓTESIS EN REGRESIÓN MÚLTIPLE .....	139
4.4.2.1	ANÁLISIS DE LA VARIANZA.....	139
4.4.2.2	PRUEBAS SOBRE LOS COEFICIENTES INDIVIDUALES DEL MODELO .....	140
4.4.3	SELECCIÓN DE VARIABLES EN ANÁLISIS DE REGRESIÓN MÚLTIPLE.....	141
4.4.4	COMPROBACIÓN DE LA ADECUACIÓN DEL MODELO .....	142
4.4.5	CALIDAD DEL AJUSTE EN REGRESIÓN MÚLTIPLE .....	143
4.4.6	PUNTOS NO SIGNIFICATIVOS.....	143
4.5	<i>HERRAMIENTA ESTADÍSTICA JMP</i> .....	144

---



---

<b>5</b>	<b>METODOLOGÍA Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>145</b>
5.1	<i>OBTENCIÓN DE LA PASTA CATIONICA.....</i>	<i>145</i>
5.1.1	MATERIALES.....	145
5.1.1.1	RESINA DE MOLIENDA .....	145
5.1.1.2	SURFACTANTE .....	147
5.1.1.3	SOLUCIÓN ÁCIDA.....	147
5.1.1.4	PASTA DE ÓXIDO DE ESTAÑO .....	147
5.1.1.5	DIÓXIDO DE TITANIO .....	148
5.1.1.6	MICA .....	149
5.1.1.7	CAOLÍN.....	150
5.1.1.8	CUARZO .....	150
5.1.1.9	NEGRO DE HUMO .....	151
5.1.1.10	ÓXIDO DE YTRIO .....	152
5.1.1.11	AGUA DE PROCESO (OSMOTIZADA, REFRIGERACIÓN).....	152
5.1.2	INSTALACIONES Y EQUIPOS.....	153
5.1.2.1	DISPERSOR Y TANQUE DE DISPERSIÓN.....	153
5.1.2.2	TANQUES DE ALIMENTACIÓN, DISPERSIÓN DE SÍLICE Y ALMACENAMIENTO .....	154
5.1.2.3	BOMBAS .....	155
5.1.2.4	MOLINOS EN SERIE .....	158
5.1.2.5	MEDIO DE MOLIENDA .....	161
5.1.2.6	FILTROS.....	163
5.1.2.7	SISTEMA DE REFRIGERACIÓN (GRUPO FRÍO) .....	165
5.1.2.8	PLANTA DE ÓSMOSIS INVERSA.....	170
5.1.3	PROCESO DE FABRICACIÓN .....	175
5.1.3.1	MEZCLADO Y DISPERSIÓN .....	175
5.1.3.2	MOLIENDA.....	178
5.1.3.3	DILUCIÓN O COMPLETADO .....	179

---



---

5.2	FILTRACIÓN COMO ALTERNATIVA A LA PLACA EN L.....	180
5.2.1	DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.....	182
5.2.1.1	ENSAYO DE FILTRACIÓN .....	182
5.2.1.2	ENSAYO DE PLACA EN L .....	185
5.2.1.2.1	Equipos eléctricos: rectificador de corriente-culombímetro .....	186
5.2.1.2.2	Paneles (o placas) .....	187
5.2.2	EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE FILTRACIÓN.....	188
5.2.3	EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS DEL ENSAYO DE PLACA EN L.....	190
5.2.4	DISEÑO DE LOS EXPERIMENTOS PARA EL DESARROLLO DEL MÉTODO ALTERNATIVO.....	191
5.2.4.1	DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO MUESTRAL .....	191
5.2.4.2	PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	193
5.2.4.3	DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES OPERACIONALES DEL ENSAYO DE FILTRACIÓN .....	195
5.2.4.3.1	Caudales y tiempos de alimentación.....	195
5.2.4.3.2	Temperatura.....	195
5.2.5	DESCRIPCIÓN DE UN EXPERIMENTO PARA EL DESARROLLO DEL MÉTODO ALTERNATIVO.....	196
5.2.5.1	ENSAYO DE FILTRACIÓN .....	196
5.2.5.2	ENSAYO DE PLACA EN L .....	198
5.2.6	CARACTERIZACIÓN DE LOS DEFECTOS DE LOS ENSAYOS DE FILTRACIÓN .....	199
5.3	MÉTODO EXPERIMENTAL PARA ANALIZAR EL AUMENTO DE VISCOSIDAD .....	200
5.3.1	DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.....	202
5.3.1.1	VISCOSÍMETRO CONO-PLATO WELLS-BROOKFIELD .....	203
5.3.1.2	VISCOSÍMETRO ROTACIONAL DE DISCO BROOKFIELD .....	203
5.3.1.3	BAÑO TERMOSTÁTICO .....	205
5.3.1.4	TERMÓMETRO DE PRECISIÓN FLUKE .....	206

---



---

5.3.1.5	MOLINO DE LABORATORIO .....	207
5.3.2	DISEÑO DE LOS EXPERIMENTOS .....	208
5.3.2.1	OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS.....	210
5.3.2.2	VARIABLES DE OPERACIÓN EN LOS ENSAYOS DE VISCOSIDAD .....	211
5.3.3	DESCRIPCIÓN DE LOS ENSAYOS DE MEDIDA DE LA VISCOSIDAD .....	212
5.3.3.1	ENSAYO DE VISCOSIDAD EN EL VISCOSÍMETRO ROTACIONAL DE DISCO ..	212
5.3.3.2	ENSAYO DE VISCOSIDAD EN EL VISCOSÍMETRO CONO-PLATO.....	216
5.3.3.3	DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE FLUIDEZ DE DANIEL (“FLOWPOINT”) ...	219
<b>6</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>221</b>
6.1	<i>FILTRACIÓN COMO ALTERNATIVA A LA PLACA EN L .....</i>	<i>221</i>
6.1.1	ANÁLISIS POR REGRESIÓN SIMPLE DE LA PLACA EN L CON EL ENSAYO DE FILTRACIÓN DE 45 $\mu\text{m}$ Y CON EL ENSAYO DE FILTRACIÓN DE 20 $\mu\text{m}$ .....	223
6.1.1.1	RESULTADOS DE LOS ENSAYOS .....	223
6.1.1.2	TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS DEL ANÁLISIS POR REGRESIÓN SIMPLE DE LA PLACA EN L CON EL ENSAYO DE FILTRACIÓN DE 45 $\mu\text{m}$ ...	225
6.1.1.2.1	Obtención del modelo matemático .....	225
6.1.1.2.2	Pruebas de hipótesis .....	227
6.1.1.2.3	Comprobación de la adecuación del modelo .....	231
6.1.1.2.4	Calidad del ajuste .....	236
6.1.1.3	TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS DEL ANÁLISIS POR REGRESIÓN SIMPLE DE LA PLACA EN L CON EL ENSAYO DE FILTRACIÓN DE 20 $\mu\text{m}$ ...	238
6.1.2	ORIGEN DEL DEFECTO OBSERVADO EN LA PLACA EN L.....	246
6.1.2.1	FILTROS LIMPIOS .....	247
6.1.2.2	FILTROS DE PRODUCTO CON SUCIEDAD .....	247
6.1.2.3	FILTROS DE PASTA MADRE CON FALTA DE MOLIENDA.....	252
6.1.2.4	FILTROS CON PASTA FINAL FLOCULADA.....	255

---



---

6.1.2.5	PANEL DE DECISIÓN.....	257
6.1.2.6	INCORPORACIÓN DEL ENSAYO DE FILTRACIÓN DE 20 $\mu\text{m}$ EN LA LÍNEA DE MOLIENDA DE LA PASTA MADRE .....	264
6.2	<i>ANÁLISIS DEL AUMENTO DE LA VISCOSIDAD Y SEDIMENTACIÓN.....</i>	<i>265</i>
6.2.1	ESTUDIOS PREVIOS.....	265
6.2.1.1	VARIACIÓN DE LA VISCOSIDAD CON LA VELOCIDAD DE GIRO PARA LA PASTA MADRE .....	265
6.2.1.2	VARIACIÓN DE LA VISCOSIDAD CON LA VELOCIDAD DE GIRO PARA LA DISPERSIÓN DE SÍLICE.....	270
6.2.1.3	VARIACIÓN DE LA VISCOSIDAD CON LA VELOCIDAD DE GIRO PARA LA PASTA FINAL.....	273
6.2.1.4	VARIACIÓN DE LA VISCOSIDAD CON EL TIEMPO PARA LA PASTA MADRE A 35°C .....	277
6.2.1.4.1	Determinación de la variación de la viscosidad con el tiempo a velocidad de 1 rpm y temperatura de 35°C.....	282
6.2.1.4.2	Influencia de la velocidad de cizalla: Ensayos a velocidades de 6, 10 y 20 rpm en el viscosímetro de disco .....	286
6.2.1.4.3	Análisis de la volatilidad de disolventes .....	288
6.2.1.5	VARIACIÓN DE LA VISCOSIDAD CON EL TIEMPO PARA LA PASTA FINAL A 35°C EN UN VISCOSÍMETRO DE DISCO.....	289
6.2.2	ESTUDIOS FINALES PARA LA PASTA MADRE .....	291
6.2.2.1	VARIACIÓN DE LA VISCOSIDAD CON EL TIEMPO DE LOS COMPONENTES DE LA PASTA MADRE .....	292
6.2.2.2	ANÁLISIS POR REGRESIÓN SIMPLE DE LA VARIACIÓN DE LA VISCOSIDAD CON EL TIEMPO DE LA PASTA MADRE Y LA RESINA DE MOLIENDA .....	299
6.2.2.2.1	Resultados de los ensayos de medida de la viscosidad.....	300
6.2.2.2.2	Tratamiento estadístico de los resultados del análisis de regresión.....	312

---



---

6.2.2.3	ANÁLISIS DE LAS CAUSAS QUE PROVOCAN EL AUMENTO DE LA VISCOSIDAD EN LA RESINA DE MOLIENDA.....	317
6.2.2.3.1	Ensayos de viscosidad y estudio de los parámetros de proceso.....	318
6.2.2.3.2	Tratamiento estadístico de los resultados .....	321
<b>7</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>333</b>
<b>8</b>	<b>APÉNDICE.....</b>	<b>341</b>
<b>9</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>347</b>





---

## 1. INTRODUCCIÓ

---





## 1 INTRODUCCIÓN

PPG Industrias fue fundada en 1883 como una Compañía dedicada a la fabricación de vidrio de Pittsburg (Pittsburgh Plate Glass Co.). La primera planta de la empresa se construyó en Creighton, Pensylvania, cerca de Pittsburgh y fue la primera fábrica de vidrio con éxito comercial en los Estados Unidos. PPG expandió rápidamente sus operaciones de producción de vidrio plano durante la siguiente década y media a través de nuevas instalaciones y adquisiciones.

La diversificación comenzó a finales del siglo XIX con la construcción de una planta en Ohio para asegurar un suministro fiable de alcaloide para hacer vidrio, el primero de los negocios químicos de PPG, y la adquisición en 1900 de una empresa de pinturas que fue el inicio de sus posteriores negocios de revestimientos. En 1902, PPG se convirtió en una de las primeras empresas productivas de América que se estableció en Europa. Tanto el vidrio como la fabricación de pinturas proporcionaron una prosperidad continuada durante muchos años.

Durante todo este período, PPG también aumentó su compromiso para el desarrollo de una tecnología que lograra una mejora de la eficiencia de la producción y una alta calidad y versatilidad de sus productos. Uno de los primeros éxitos de la empresa fue, en 1924, el desarrollo del tren de transporte constante para la producción de vidrio, lo que avanzó su proceso de producción de la misma forma que el desarrollo de la cadena de montaje transformó la industria del automóvil. En las siguientes décadas, PPG ha seguido desarrollando nuevos vidrios y productos de pintura para satisfacer las necesidades que el mercado demandaba y de esta forma ampliar su colección de productos químicos.



---

En 1952, la empresa descubrió el potencial de un producto derivado del vidrio y así, estableció su negocio de fibra de vidrio, la cual ha alcanzado un uso extendido en una gran variedad de productos. Además, PPG ha estado a la vanguardia del desarrollo de nuevos productos y procesos.

PPG concentra sus actividades en cuatro áreas:

- Vidrio
- Resinas y recubrimientos
- Productos químicos
- Fibra de vidrio

El grupo de vidrio es uno de los mayores productores del mundo. Sus productos se utilizan para la industria automovilística, aeroespacial y para la construcción en general.

La división de productos químicos fabrica cloro y sus derivados, sosa caústica, compuestos de azufre y sílice, entre otros.

El grupo de recubrimientos y resinas constituye el mayor fabricante de pinturas del mundo. Sus mercados principales son:

- La industria del automóvil
- Equipos industriales
- Electrodomésticos
- Envases
- Industria de la construcción
- Tintas

A finales de los años sesenta PPG desarrolló el sistema de electrodeposición catiónica para el recubrimiento de chapas metálicas. Desde



entonces, el método se ha implantado en todas las industrias automovilísticas, convirtiendo a PPG en la primera compañía mundial en este sector. Este sistema de recubrimiento asegura una penetración máxima en los intersticios metálicos y aumenta considerablemente la garantía contra la corrosión.

Pinturas Pittsburgh Ibérica (PPI inicialmente y posteriormente PPG) es una filial de PPG desde 1981, fecha en la que formó parte de su grupo de resinas y recubrimientos. Aunque está al servicio de la industria en general, se ha especializado, dentro del mercado europeo y español, en el sector del automóvil. Su actividad fundamental es el suministro de pinturas de imprimación, acabados y masillas para la industria automovilística. Actualmente consta de tres plantas de producción: Rubí (Barcelona), Laguna de Duero (Valladolid) y Quart de Poblet (Valencia).

## 1.1 LA PLANTA DE PPG DE QUART DE POBLET

La planta de Quart de Poblet (Figura 1.1) era en sus orígenes una empresa valenciana familiar dedicada a la fabricación de barnices para el sector del mueble que fue adquirida por PPG en Noviembre de 1983. Desde entonces está dedicada totalmente a la fabricación de productos de electrodeposición catiónica con dos unidades de fabricación bien diferenciadas: resinas y pastas catiónicas.

Se encuentra ubicada en una parcela de 23577 m<sup>2</sup>, en el Polígono industrial de Quart de Poblet y rodeada de otras industrias. Tiene una superficie global construida de 6458 m<sup>2</sup> y consta de cuatro naves principales, tres parques de tanques (PT), tres muelles de carga y descarga, y una serie de instalaciones y edificios auxiliares (Figura 1.2).



Fig. 1.1: Vista aérea de la planta de PPG Ibérica en Quart de Poblet

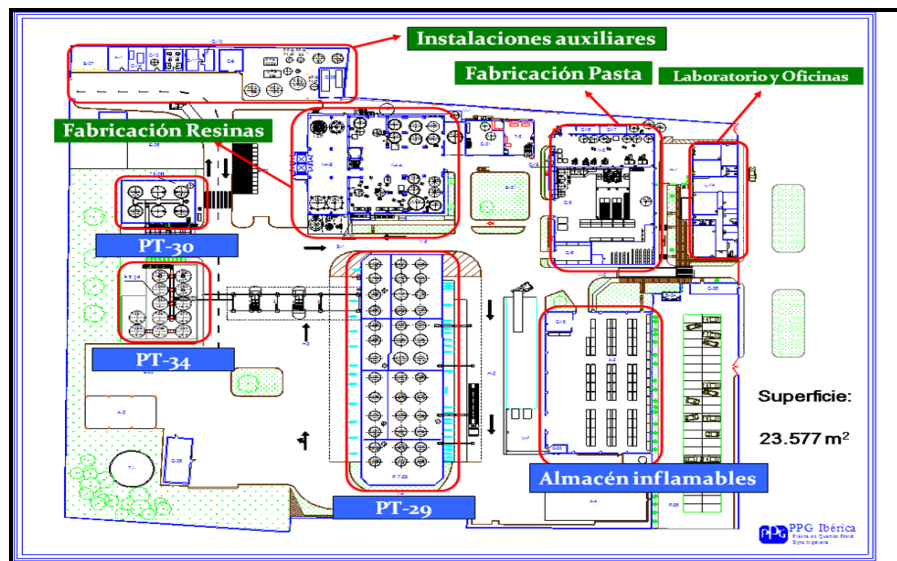


Fig. 1.2: Distribución de las instalaciones de la planta de PPG Ibérica en Quart de Poblet

Las naves principales son las que se describen a continuación:



- Nave de administración, oficinas y laboratorio. La primera nave es una edificación de dos plantas dedicada a administración, oficinas, laboratorio (Figura 1.3), vestuarios y comedor.



(a)



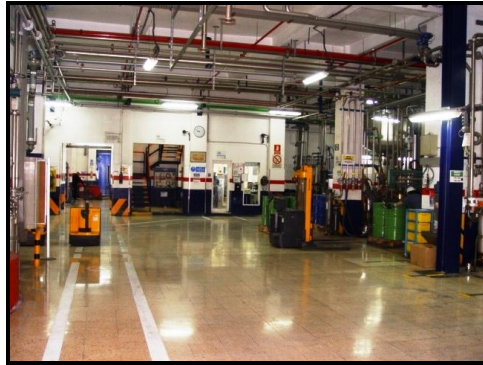
(b)

Fig. 1.3: Vista general del laboratorio de control de calidad: Laboratorio de determinación de IR (a) y determinación de parámetros básicos (b)

- Nave de fabricación de resinas (Figura 1.4). Es una planta de fabricación distribuida en cuatro pisos. En la misma se encuentran los equipos de producción de resinas: reactores, diluidores, tanques de pesada, stripper, así como diferentes equipos auxiliares. En el cuarto piso de esta nave se encuentran almacenadas algunas materias primas y los tanques de pesada.

Su superficie total es de unos 2500 m<sup>2</sup> distribuidos en dos edificios anejos: Zona 1 de 1500 m<sup>2</sup> (tres alturas) y Zona 2 con 1000 m<sup>2</sup> (cuatro alturas).

El flujo del proceso es descendente; se inicia en las cotas superiores con el aporte de materias primas, y finaliza en la cota cero con diversas operaciones de acabado (filtración, mezclas y envasados para expedición). Anexa a esta nave se encuentra la de mantenimiento.



(a)



(b)

Fig. 1.4: Nave de resinas: envasado (a) y reactores (b)

- Nave de fabricación de pastas. En la tercera nave se produce la fabricación de pastas. Esta nave se divide en dos zonas: La zona de almacenamiento de materias primas, tanques de cabecera y de preparación de pastas (Figura 1.5a) y la zona donde se ubican los molinos y los filtros (Figura 1.5b).



(a)



(b)

Fig. 1.5: Zona de preparación de pastas (a) y zona de molinos y filtros (b)





- Nave de almacenamiento de productos inflamables (Figura 1.6): La cuarta nave se dedica a almacén de productos inflamables. El almacenamiento se realiza según especificaciones establecidas en las instrucciones de almacenamiento de líquidos inflamables y combustibles (Norma MIE APQ-001).



*Fig. 1.6: Nave de almacenamiento de productos inflamables*

- Parques de tanques. La planta contiene tres parques de almacenamiento:
  1. Parque de tanques PT 29: Con 38 tanques en cubeto y zona de carga y descarga habilitada, destinado al almacenamiento tanto de materias primas como de producto acabado (Figura 1.7).



*Fig. 1.7: Parque de tanques PT 29*

2. Parque de isocianatos PT 30 (Figura 1.8): Es un parque de almacenamiento con 4 tanques en cubeto y zona de carga y descarga, destinado al almacenamiento de isocianatos.



*Fig. 1.8: Parque de tanques PT 30*

3. Parque de tanques de Mezclas PT 34 (Figura 1.9): Es un parque de almacenamiento con 10 tanques en cubeto y zona de carga y descarga. Estos tanques están destinados al almacenamiento de mezclas.



*Fig. 1.9: Parque de tanques PT 34*

- Instalaciones auxiliares. Las principales son las siguientes:
  1. Planta de ósmosis inversa. La elaboración de pastas, resinas, mezclas y aditivos, necesita incorporar en el proceso productivo agua que cumpla unas especificaciones determinadas tanto en conductividad como en otros parámetros. Para ello existe una pequeña planta de ósmosis inversa que proporciona el agua osmotizada necesaria (Figura 1.10).



*Fig. 1.10: Planta de ósmosis inversa*



2. Sistema de inertizado por nitrógeno. En la planta se ubica un depósito criogénico de nitrógeno líquido de 11,7 m<sup>3</sup> de capacidad, propiedad de ABELLO. El nitrógeno se emplea en el inertizado de tanques y reactores.
3. Zona de almacenamiento de residuos. La planta dispone de un almacén de residuos. Entre los residuos peligrosos almacenados se encuentran envases de plástico contaminado, disolvente no halogenado, filtros y lodos de pintura con disolvente no halogenado, líquidos de limpieza y licores madre acuosos, resinas con disolvente no halogenado y aceite usado (Figura 1.11).



*Fig. 1.11: Zona de almacenamiento de residuos*

4. Instalaciones de servicios (Figura 1.12). Éstas constan de una caldera de gas natural, un sistema de aire comprimido, un grupo de frío y unas torres de refrigeración.



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 1.12: Instalaciones de servicios: Caldera de gas (a), sistema de aire comprimido (b), grupo de frío (c) y torre de refrigeración (d)

## 1.2 CONCEPTOS SOBRE ELECTRODEPOSICIÓN

La cataforesis o electrodeposición catódica es una técnica de pintado por inmersión total en una pintura hidrosoluble, que permite la aplicación de un acabado monocapa en 2 ó 3 minutos, sobre piezas tan grandes como pudieran ser, por ejemplo, las carrocerías de los coches y tan pequeñas como pernos o

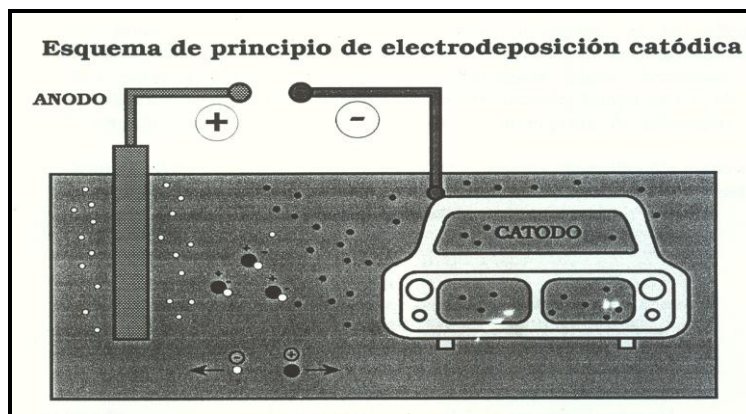




remaches. El término cataforesis significa desplazamiento hacia el cátodo (Lozano, 1999), por lo que este proceso está basado en el desplazamiento de partículas cargadas (pintura) dentro de un campo eléctrico, uno de cuyos polos (cátodo) es la pieza a pintar y el otro (ánodo) es un electrodo.

Las piezas a pintar son sumergidas en un baño de pintura cataforésica que está conectado a un generador de corriente eléctrica continua. De esa forma, las piezas a pintar se cargan negativamente y atraen a las partículas de pintura, las cuales llevan carga positiva (Figura 1.13).

La cataforesis se aplica únicamente a piezas metálicas debido a la necesidad de conducción de la corriente eléctrica y con ella se consigue una película de pintura uniforme. De esta forma se garantiza un pintado correcto, incluso en los interiores y cuerpos huecos, aportando una gran protección anticorrosiva y aumentando su resistencia a deformaciones mecánicas (gravillonado, embutición, doblado, impactos, etc.).



*Fig. 1.13: Principio de electrodeposición catódica*



Previamente a la electrodeposición, las piezas deben someterse a un complejo tratamiento (desengrase, fosfatado, etc.) que asegure el anclaje de la pintura sobre el metal.

La fosfatación es uno de los pretratamientos más utilizados para aumentar la resistencia a la corrosión de un metal, favorecer la adherencia de la capa de pintura, facilitar la conformación en frío de los metales y aumentar la resistencia al desgaste. Permite tratar todo tipo de sustratos metálicos tanto planos como conformados (aceros, aceros galvanizados, electrocincados, aluminio, magnesio, etc.) empleados en la industria del automóvil, línea blanca (electrodomésticos), mobiliario metálico, etc.

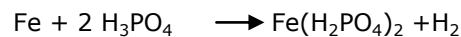
La fosfatación es el tratamiento de una superficie metálica que proporciona un recubrimiento de cristales de fosfato metálico insoluble, el cual se adhiere fuertemente al material base. Dichos recubrimientos afectan a la apariencia, a la dureza superficial y a las propiedades eléctricas del metal, proporcionando cierta resistencia a la corrosión, aunque no son lo suficientemente protectores por sí mismos como para usarse en atmósferas corrosivas. El proceso de fosfatado en general, se produce a través de un ataque ácido y un posterior crecimiento cristalino sobre una superficie metálica. La capa formada está en completa unión con la superficie, a diferencia de otros recubrimientos aplicados sobre metales (Kirk Othmer, 1998).

El proceso de fosfatado de las piezas requiere una serie de etapas que se comentan a continuación:

- Desengrase: Tiene por misión la limpieza y la eliminación de la eventual capa de grasa o aceite que presente la superficie del metal. Los productos utilizados son sustancias alcalinas con tensoactivos y detergentes.



- Lavado: Su objeto es evitar un eventual arrastre y envenenamiento de una etapa a la siguiente.
- Afinado: Favorece la homogeneización de la densidad y tamaño de grano de los cristales de fosfato. Las disoluciones utilizadas son mayoritariamente sales de titanio.
- Fosfatado: Es la operación fundamental. La capa de fosfato formada puede ser de un solo metal o bien precipitación conjunta de fosfatos de varios metales, por ejemplo, de Zn, Mn y Ni. Cuando una superficie ferrosa se trata con una solución fosfatante, es atacada por el ácido fosfórico libre de acuerdo con el siguiente esquema de reacción (Kirk Othmer, 1998; Yeates, 1968):



En la misma se libera hidrógeno y el hierro se introduce en la solución como fosfato ferroso primario soluble. Los fosfatos de hierro, manganeso o zinc, los cuales están presentes como constituyentes del baño, se hidrolizan fácilmente en las soluciones acuosas y producen los fosfatos metálicos secundarios y terciarios menos solubles, de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



donde M es zinc, manganeso o hierro.





El ácido fosfórico producido en estas reacciones se consume por el hierro disuelto de la parte tratada. El equilibrio se desplaza de izquierda a derecha por la precipitación de los escasos fosfatos secundarios y terciarios menos solubles. Por último, los fosfatos metálicos insolubles precipitan sobre la superficie de hierro para formar una capa cristalina muy interconectada y muy adherente.

- Lavado: Se realiza utilizando agua desmineralizada para eliminar los restos ácidos del fosfatado.
- Pasivado: Tiene por objeto inhibir la capacidad reactiva de la superficie de fosfato depositada hasta su utilización final o revestimiento definitivo.
- Lavado final

Posteriormente a la electrodeposición, las piezas deben someterse a un horneado que facilite la polimerización correcta para obtener una garantía total de las prestaciones de la pintura. El horneado resulta ser un proceso realmente eficaz contra la corrosión, que están utilizando todos los fabricantes de automóviles y a su vez también los fabricantes de recambios, pequeña industria, línea blanca (electrodomésticos) y un sinnúmero de industrias donde la protección contra la corrosión en sus productos es necesaria.

### 1.2.1 ANTECEDENTES

La electrodeposición anódica o anaforesis fue la primera versión de este tipo de técnica de pintado cuya utilización se inició en 1966. En la industria del



automóvil su uso no fue posible hasta 1968, y gradualmente se introdujo en la industria en general (Lozano, 1999).

Con el paso del tiempo la industria del automóvil incrementó sus exigencias de calidad, las cuales no podían ser satisfechas por anaforesis, en especial la resistencia a la niebla salina (ensayo diseñado para estudiar el comportamiento de diferentes materiales y recubrimientos con el paso del tiempo y en ambientes externos agresivos, como son los cloruros) y la protección interior de los cuerpos huecos, de difícil acceso para las pinturas aplicadas por inmersión y de imposible accesibilidad para las aplicadas por aspersion a pistola.

Todo ello llevó a que en 1971 se efectuara el pintado por cataforesis en los primeros electrodomésticos, y en 1977 se realizara en Estados Unidos el primer pintado de automóviles utilizando esta técnica. En la Figura 1.14 se señala de forma esquemática el principio de los dos tipos de electrodeposición.

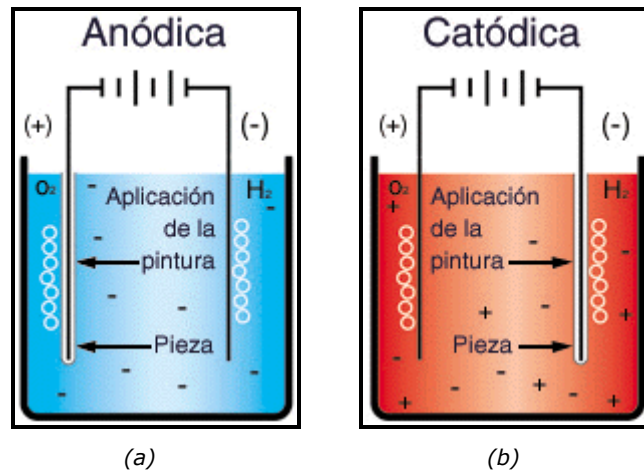


Fig. 1.14: Clasificación de la electrodeposición: (a) anódica, (b) catódica

En la siguiente tabla se puede ver la evolución de los métodos de aplicación de la pintura de imprimación, donde se aprecia que el contenido en



disolventes orgánicos ha ido disminuyendo y el aprovechamiento de la pintura ha ido aumentando, lo que hace que los problemas de contaminación se hayan minimizado extraordinariamente debido al menor contenido de disolventes orgánicos que puedan evaporarse y al poco caudal de aguas residuales.

*Tabla 1.1: Evolución de los métodos de aplicación de la pintura de imprimación (Lozano, 1999)*

<b>AÑOS</b>	<b>1962</b>	<b>1966</b>	<b>1968</b>	<b>1971</b>	<b>1977</b>	<b>1980</b>	<b>1988</b>	<b>1993</b>
<b>Método de aplicación</b>	Pistola	Inmersión	Anaforesis	Anaforesis	Cataforesis	Cataforesis	Cataforesis	Cataforesis
<b>Tipo de ligante</b>	Alquídico Melamina	Fenol Alquídico	Aceites maleinizados	Resinas maleicas	Epoxi Amina	Epoxi Amina	Epoxi Amina	Epoxi Amina
<b>Resistencia a la niebla salina (h)</b>	240	240	240	360	500	1000	1000	1000
<b>Recubrimiento interior de cuerpos huecos</b>	No es posible	Deficiente	Deficiente	Suficiente	Muy bueno	Muy bueno	Muy bueno	Muy bueno
<b>Disolventes orgánicos (%)</b>	100	50	20	10	<10	<5	<5	<2
<b>Contaminación</b>	Total evaporación del disolvente	Menor evaporación del disolvente	Poca evaporación del disolvente	Poca evaporación del disolvente y poco caudal de aguas residuales	Poca evaporación del disolvente y poco caudal de aguas residuales	Poca evaporación del disolvente y poco caudal de aguas residuales	Poca evaporación del disolvente y poco caudal de aguas residuales	Mínima evaporación del disolvente y mínimo caudal de aguas residuales

### 1.2.2 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LA PINTURA

Un baño de pintura de cataforesis está siempre compuesto de tres elementos principales (Poliz, 2001):

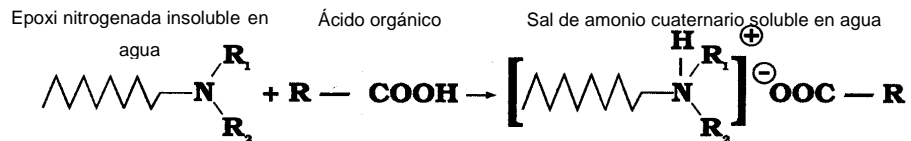
- Agua desionizada
- Ligante catiónico
- Pasta pigmentada o pasta catiónica



que se incorporan directamente sobre el baño para compensar el consumo por el pintado de piezas, evaporaciones, arrastres, etc. Al ser tres componentes es posible una regulación de parámetros rápida y eficaz.

-Agua desionizada: Es un agua tratada con intercambiadores de iones o por separación osmótica para que esté exenta de sales minerales que perjudiquen la estabilidad de la pintura y el aspecto de la película electrodepositada. Para conseguir la protección frente a microorganismos (algas, bacterias) es conveniente instalar algún sistema de microfiltración o lámparas UV, etc. La conductividad del agua debe ser inferior a 10  $\mu\text{S}/\text{cm}$  en el punto de utilización.

-Ligante catiónico: Es una resina o mezcla de resinas generalmente epoxi (aunque se utilizan también acrílicas y de otra naturaleza) con grupos nitrogenados neutralizados con un ácido para solubilizarla (Yeates, 1968:82):



Por su naturaleza catiónica es quien aporta a la pintura la propiedad de ser electrodepositable.

Esta cadena epoxi contiene grupos  $\text{OH}^-$  que, además de contribuir a la solubilidad en agua de la resina, constituyen los puntos de reticulación a través de grupos isocianato aromáticos que, inicialmente bloqueados por un alcohol, se liberan por elevación de la temperatura durante el estufado posterior a la aplicación de la pintura.



Como las resinas epoxi tienen un peso molecular bajo y son generalmente líquidos viscosos, sólo producen recubrimientos útiles cuando se generan enlaces cruzados que dan lugar a un material de muy alto peso molecular. A pesar de que algunas de estas reacciones tienen lugar en los grupos hidroxilos secundarios de la cadena epoxi, muchas de ellas tienen lugar en los grupos epoxi terminales, que poseen alta reactividad. Estos grupos son capaces de reaccionar con casi cualquier molécula que tenga un átomo de hidrógeno activo, incluyendo aminas, ácidos carboxílicos, fenoles, aminas anhídridos e isocianatos (Weldon, 2002:68).

Para que tenga lugar la reacción durante el curado, el ligante catiónico lleva en forma de mezcla una resina de poliuretano (Crosslinker), obtenido mediante la reacción de un isocianato (por ejemplo diisocianato de tolueno) con un agente de bloqueo de bajo peso molecular (alcoholes, fenoles, lactanos, ...).

La reacción del grupo isocianato con el agente de bloqueo de bajo peso molecular se puede considerar reversible. Si un isocianato ha sido bloqueado de esta forma y se calienta con un polímero que tiene grupos reactivos, se libera el material bloqueante (Turner y Bentley, 1980) como puede verse en la Figura 1.15.

El "Crosslinking" se define como la reacción química que ocurre sobre el substrato imprimado para proporcionar las siguientes ventajas (Solomon, 1967):

- Aumentar peso molecular
- Mejorar las propiedades de la película aplicada
- Controlar la reología

El ligante incluye, además de la resina, pequeñas cantidades de disolventes orgánicos y agua desmineralizada, y en su forma de suministro comercial es un líquido lechoso de baja viscosidad y con un contenido de sólido seco entre 35-38% (determinado a 105°C, 3h). Se puede afirmar que el ligante



aporta las propiedades de flexibilidad, extensibilidad y resistencia a deformaciones mecánicas de la película de pintura.

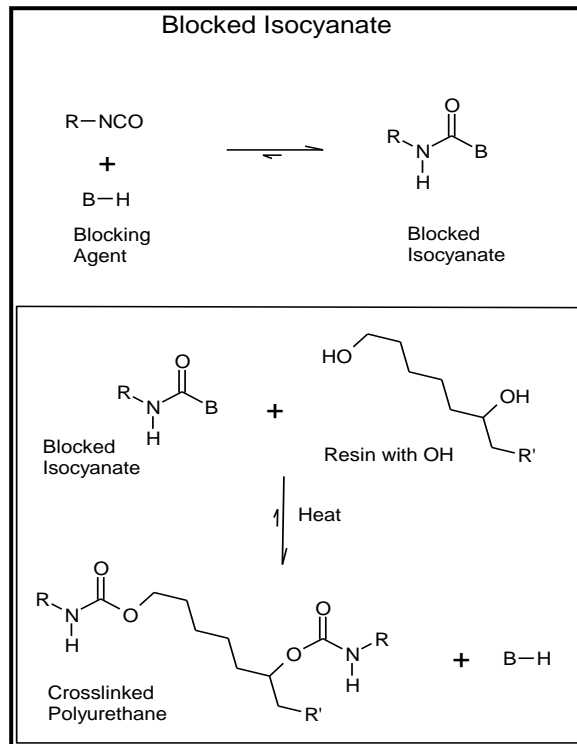


Fig. 1.15: Liberación del material bloqueante de un isocianato bloqueado

-Pasta pigmentada o pasta catiónica: Es un concentrado de pigmentos y cargas minerales que se obtiene por molienda con una resina epoxi modificada del mismo tipo que la del ligante. En algunas formulaciones se añade a esta suspensión concentrada de pigmentos molidos (pasta madre) otra suspensión de sílice previamente dispersada, agua desionizada, resina de molienda y aditivos obteniendo de esta forma lo que se denomina pasta final.

Los pigmentos se eligen teniendo en cuenta sus propiedades anticorrosivas, color, cubrición, etc., y en el momento de la coagulación de la



pintura quedan retenidos en la película de la resina debido a que llevan una carga superficial que asegura la unión pigmento-ligante y facilita el transporte del pigmento por el ligante hacia el cátodo (pieza a pintar).

La pasta incluye además de resina y pigmentos, disolventes orgánicos, agua desionizada y catalizadores de polimerización. En su forma de suministro comercial es una suspensión generalmente gris o negra (aunque puede ser de diferentes colores) con un porcentaje de sólidos que varía del 45% al 60% (determinado a 105°C, 3h) según el tipo de pintura de que se trate.

Para mantener correctamente los parámetros de la pintura de cataforesis se utilizan también diferentes aditivos de regulación de pH y/o disolventes, aunque en cantidades muy inferiores a las de los elementos principales.

### 1.2.3 REACCIONES QUÍMICAS BÁSICAS

La aplicación de pintura por cataforesis está basada en el principio de desplazamiento en un campo eléctrico de partículas cargadas (electroforesis). Las partículas de pintura experimentan en el baño una ionización por disociación electroquímica y un desplazamiento a lo largo de las líneas de fuerza del campo eléctrico hacia la pieza a pintar que está conectada a una tensión eléctrica continua negativa (cátodo). Al mismo tiempo el electrodo positivo está conectado a unas planchas de acero (ánodos) sumergidas en la pintura que permiten cerrar el circuito (Figura 1.16) (Poliz, 2001:3).

Las reacciones químicas básicas que tienen lugar en el proceso de pintado por cataforesis son las siguientes (Poliz, 2001:6-9):

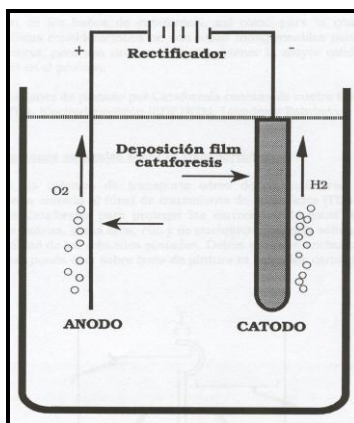
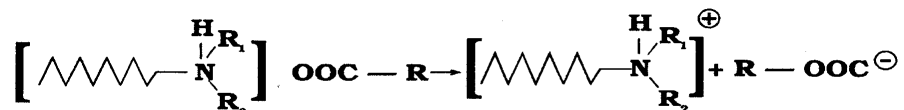


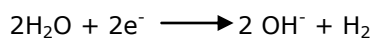
Fig. 1.16: Aplicación de pintura por cataforesis

- A. Disociación de la molécula de pintura, provocada por la aplicación de la corriente continua:



- B. Reacciones en el cátodo:

1. Electrólisis del agua:



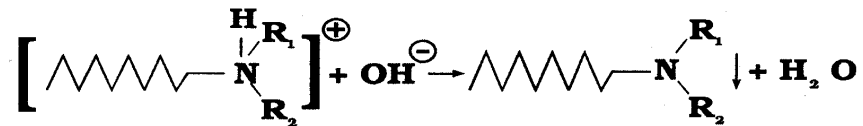
Esta reacción debe mantenerse dentro de ciertos límites para evitar el deterioro de la película en formación por un desprendimiento gaseoso ( $\text{H}_2$ ) demasiado violento y por esto se hace necesaria la utilización de





agua desmineralizada con una conductividad máxima de  $10 \mu\text{S cm}^{-1}$  (medida a  $25^\circ\text{C}$ ).

2. Coagulación de la pintura:



En la zona próxima al cátodo, a causa del aumento de concentración de los iones hidroxilo provenientes de la electrólisis del agua, se produce un gran aumento del pH, perdiendo estabilidad la dispersión de pintura y coagulando sobre la pieza metálica.

A medida que va coagulando la pintura, aumenta el espesor de la película depositada y por lo tanto su resistencia eléctrica, terminando la formación de película cuando ya no se alcanza la intensidad mínima de corriente precisa para la deposición (Figura 1.17).

La intensidad de corriente sigue la Ley de Ohm:

$$I = \frac{V}{R_b + R_p} \quad [1.1]$$

donde,

I = Intensidad de corriente

V = Diferencia de potencial

$R_b$  = Resistencia del baño

$R_p$  = Resistencia de la película

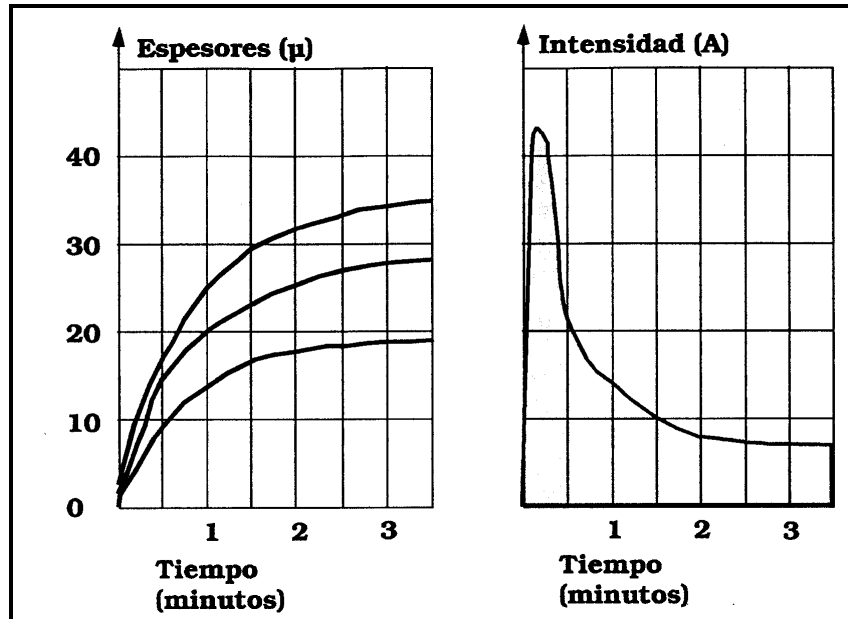
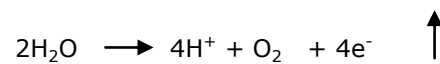


Fig. 1.17: Aumento del espesor y disminución de la intensidad durante la coagulación de la pintura

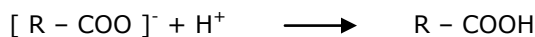
El hidrógeno que se va produciendo en el cátodo por electrólisis del agua, atraviesa la capa de pintura que se va depositando, lo que permite la continuidad de cambios electroquímicos entre baño y cátodo.

C. Reacciones en el ánodo:

1. Electrólisis del agua:



2. Neutralización del ácido:



Para mantener el pH, este ácido producido en la electrodeposición se retira del baño a través de un circuito específico (anolito), que se describe más adelante.

El proceso de aplicación de pinturas por vía electrolítica, llamado electrodeposición, que apareció hace 38 años, se generalizó muy rápidamente para el recubrimiento de objetos metálicos. Se empleó a veces para recubrir una pieza de metal con una monocapa de pintura, aunque el proceso de electrodeposición se usa mucho más para la aplicación de una imprimación en un sistema multicapa. Evidentemente, es para este segundo caso donde la industria del automóvil utiliza este proceso.

La utilización generalizada de la electrodeposición como método de aplicación proviene de las ventajas del proceso en sí. Éstas son algunas de ellas:

- Accesibilidad: el proceso por inmersión es el más idóneo para pintar en su totalidad los objetos de forma compleja.
- Uniformidad: el carácter aislante de la película electrodepositada garantiza una autolimitación del espesor.
- Automaticidad: el proceso es totalmente automático y la mano de obra se reduce al personal de mantenimiento.
- Modularidad: el espesor de la película puede adaptarse mediante el simple uso de un potenciómetro.
- Respeto por el medio ambiente: al manejar un producto al agua con muy poco contenido en disolvente, resulta ser un proceso limpio para la



atmósfera, y gracias a las tecnologías sin plomo, los residuos líquidos y los residuos sólidos no inciden prácticamente sobre el medio ambiente.

Estas ventajas y los progresos realizados en la formulación de las pinturas, en particular catiónicas, explican el lugar que ocupa la electrodeposición en los procesos cuyo objetivo es una mejor protección de las carrocerías contra la corrosión.

### 1.3 PROCESO DE FABRICACIÓN DE PINTURAS

En la fabricación de pinturas y pastas catiónicas se producen fundamentalmente tres procesos físicos (García, 2003:61):

- Mezclado íntimo de sus componentes líquidos (disoluciones de resina) y sólidos (pigmentos).
- Disolución de los componentes sólidos en los líquidos.
- Separación física de las partículas sólidas que se reciben en forma de aglomerados o agregados.

Todo ello se consigue con un aporte de energía, que inicialmente es eléctrica y se transforma en mecánica, mediante motores de potencia adecuada a las cantidades de masa a mover. Con ello se logra, por una parte un movimiento turbulento general adecuado para lograr la mezcla íntima y homogénea en el menor tiempo posible, y por otra concentrar la mayor cantidad de energía en pequeñas zonas para que se rompan o desagreguen los aglomerados de pigmento.



Se pueden clasificar, así, las máquinas de proceso en aquellas que buscan producir una agitación lo más eficaz y rápida posible de los líquidos o pastas, y las que principalmente buscan esa dispersión o desagregación de las partículas de pigmento o carga con el menor desperdicio de energía posible.

En el proceso de producción de pasta se distinguen cinco fases:

1. Mezcla
2. Dispersión
3. Molienda
4. Dilución o completado
5. Filtración

Antes de profundizar en cada una de las etapas conviene destacar que:

- Normalmente en pinturas se suele llamar mezcla a la incorporación de los pigmentos y cargas en un medio líquido, como comienzo del proceso de fabricación. Casi inmediatamente después de la mezcla se produce la acción de humectación de los pigmentos, que seguirá con la dispersión para acabar en una dispersión fina o molienda hasta el grado deseado (pasta madre). Finalizada la molienda se procede a añadir otros líquidos y pastas en la fase de dilución o completado, que en términos mecánicos no deja de ser una nueva mezcla de esos componentes hasta lograr la homogeneidad completa (pasta final). Por último, se procede al filtrado del producto final. Durante el proceso inicial de mezcla, los sólidos deben incorporarse en los líquidos, produciendo una pasta con la viscosidad adecuada para facilitar la pre-dispersión en la máquina destinada a este fin y completar la dispersión en el molino.
- En general los términos de dispersión y amolado se usan erróneamente para identificar el mismo proceso. Este es el caso especialmente en la



industria de los recubrimientos. El término dispersión define el proceso de descomposición de los aglomerados o agregados en los elementos que los componen, o sea, lo que se conoce como partículas básicas. Es un proceso de separación, con poca o ninguna reducción en el tamaño de la partícula básica. Con la dispersión, se pretende desplazar la capa de aire que rodea la partícula con el vehículo líquido usado en la formulación. El término amolado se relaciona con la reducción del tamaño de la partícula básica. Este proceso consume significativamente más energía que la dispersión. El amolado fractura una estructura sólida y reduce el tamaño de las partículas básicas, en comparación con la separación de agrupaciones de partículas.

### 1.3.1 MEZCLA Y DISPERSIÓN

#### 1.3.1.1 DISPERSORES DE DISCO DE ALTA VELOCIDAD

En esencia, la física involucrada en el proceso de dispersión consiste en acelerar una partícula, o en este caso un aglomerado o agregado, a través de un medio viscoso. La interacción de las partículas entre sí mismas y el medio viscoso que las rodea proporciona la suficiente energía para conseguir la separación de las partículas que forman los aglomerados iniciales. El siguiente paso de este proceso permite la encapsulación de la partícula libre en el medio líquido, impidiendo la reaglomeración y consiguiendo una fórmula química estable.

Para la preparación típica de una mezcla, la porción sólida se añade al vehículo líquido en algún tipo de dispositivo mecánico de dispersión de alta velocidad.



Una parte de la energía que produce el motor eléctrico se emplea para que la máquina encargada de efectuar la mezcla se mueva y realice su función. Otra parte se necesita para llevar a cabo la acción de humectar los pigmentos en polvo, es decir, desplazar el aire y la humedad que los rodea cuando se añaden al tanque o cuba de mezcla. Por último, otra porción de energía se emplea en conseguir que las partículas que componen los aglomerados de pigmento se separen, se desagreguen e inmediatamente se dispersen y se repartan uniformemente en toda la masa de la pasta.

Esta energía necesaria se origina en un motor eléctrico y se transmite mecánicamente a través de los componentes (correa de transmisión, eje, disco, ...) del dispersor de alta velocidad, a la pasta formada por aglomerados y partículas de pigmento disueltos en un líquido compuesto por resinas de molienda, disolventes y a veces aditivos.

Los dispersores de alta velocidad son las máquinas más utilizadas en la industria de pinturas desde hace décadas. Se trata de mezcladoras que trabajan a elevadas revoluciones y que constan de un disco plano horizontal y dentado situado al final de un eje. Al girar éste a altas velocidades se produce una velocidad tangencial muy alta en el borde del disco, que permite dispersar pastas de elevada viscosidad (Mennesson, 1977:42-44).

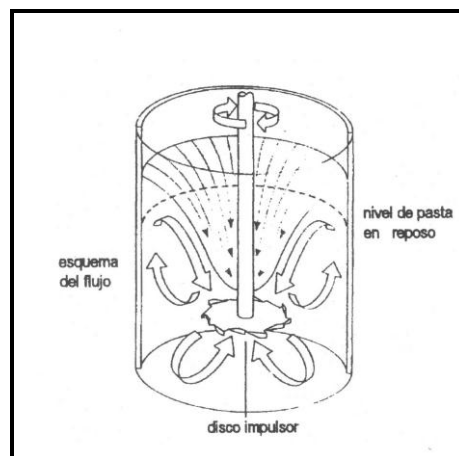
En la bibliografía inglesa y americana se les denomina por las siglas HSD (High Speed Dispenser), siendo también bastante frecuente usar el nombre genérico de "Cowless" correspondiente al de una marca comercial de estas máquinas, de gran venta en USA (García, 2003:63).

La marca "Cowless" de la firma americana Morehouse, fue la primera que se introdujo en España en los años 50 y, como además fue de las primeras referencias que aparecieron en la bibliografía técnica de aquella época, también se popularizó el uso de su nombre en nuestro país.



Posteriormente la firma Oliver y Batlle empezó la fabricación en España de este tipo de máquinas, logrando una gran difusión y popularizando así mismo el uso genérico de su marca "Dispermix", que identifica muy apropiadamente las dos funciones para las que se utiliza: mezcla y dispersión.

Aunque en realidad el dispersor de disco de alta velocidad está diseñado para desaglomerar agregados de partículas de pigmentos, la formación de un vórtice con esta máquina es una ventaja para usarlo simplemente como mezclador, pues el pigmento puede verterse poco a poco en el vórtice y ser rápidamente absorbido en el seno de la masa aprovechando así su dualidad de acción tanto para mezclar como para alcanzar, en ciertos casos, la dispersión en el grado deseado sin necesidad de recurrir a un molino posterior. Como también puede servir para disolver resinas, diluirlas, homogeneizar íntimamente pinturas ya terminadas, etc., es la máquina más versátil utilizada en una fábrica de pinturas.



*Fig. 1.18: Circulación y movimiento de la pasta impulsada por un disco dentado a alta velocidad*





Un dispersor de disco de alta velocidad bien diseñado debe ser capaz de impulsar y mover la pasta de manera que todas sus partes vayan pasando por el disco, se deslicen por ambas caras para ser lanzadas a gran velocidad por la fuerza centrífuga que genera su giro, y además, transmitir una gran cantidad de energía mecánica a las partículas que salen despedidas de su periferia (Figura 1.18).

#### 1.3.1.2 VARIABLES DE LA GEOMETRÍA DEL DISPERMIX

En primer lugar hay que establecer la cantidad de pasta correspondiente a un lote normal para cada unidad de fabricación, teniendo en cuenta las recomendaciones del fabricante y la geometría de la unidad de mezcla y dispersión.

En ocasiones el nivel de pasta una vez iniciada la agitación puede sobrepasar el borde del tanque y llegar a derramarse. Por lo tanto, hay que dejar un margen de la capacidad del tanque para evitar el derrame, y también para las posibles adiciones de disolvente o resina que se añadan al final del proceso para estabilizar la pasta o para ajustarla a la viscosidad apropiada para ser trabajada en la máquina de dispersión o molienda posterior (García, 2003:87).

Las relaciones geométricas entre las distancias de un dispermix y el tanque de dispersión, tomando como referencia el diámetro del disco dispersor ( $D$ ), que tanto en la práctica como en estudios realizados por diversos autores se aconseja respetar, son las siguientes (Dörr, 1991:41):

- La posición del dispermix debe estar centrada y a una altura del fondo entre  $0,25D$  y  $0,5D$ .
- El tanque debe tener un diámetro entre  $1,3D$  y  $3D$ .
- La altura de la pasta en reposo no debe sobrepasar los  $2D$ , recomendándose estar entre  $0,5D$  y  $2D$ .



En la Figura 1.19 se han representado las relaciones geométricas que deben respetarse para optimizar la acción de la dispersión. Por medio de flechas se ha indicado las direcciones del flujo de la pasta, tanto por debajo como por encima del disco plano.

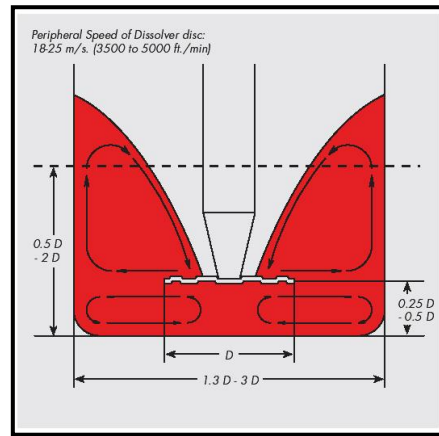


Fig. 1.19: Relaciones geométricas entre el dispersor y el tanque de dispersión

El fondo del tanque, para tanques superiores a 2000 L, debe ser de forma esférica y el orificio de salida debe estar en el centro del mismo. En este caso la distancia de referencia para respetar la recomendación anterior, suele tomarse desde la línea que marca la mitad de la curvatura del casquete esférico.

La dispersión se produce en zonas muy próximas a la superficie del disco y especialmente en la periferia del mismo, por lo que un disco sin dientes también podría llegar a producir un efecto de cizallamiento en sus proximidades pero sin conseguir mover la pasta. Por lo tanto, los dientes del disco son imprescindibles para conseguir mover la pasta más allá de la zona de fricción y que al chocar con las paredes del tanque se produzca un movimiento de circulación que consiga hacer volver a pasar por la zona de fricción cada grumo o zona de pasta.



La fricción que se produce en el disco, y sobre todo en los dientes que impulsan la pasta, es muy fuerte y los desgasta más o menos rápidamente, dependiendo de la naturaleza más o menos abrasiva de los aglomerados, y por supuesto de la resistencia de la aleación utilizada en su fabricación. Se debe sustituir el disco cuando el desgaste haya reducido la altura de los dientes en un 50%. Un indicio de que se ha producido un desgaste excesivo es el hecho de que la pasta se mueve más lentamente de lo normal.

Una vez obtenido el volumen óptimo de la pasta, se conecta la máquina y se aumentan las revoluciones hasta alcanzar en el borde del disco una velocidad periférica de 18 a 25 m/s, que se considera el rango óptimo para conseguir la mejor dispersión posible (García, 2003:90). El aspecto de la pasta en movimiento debe parecer como si la parte superior de un donut o roscón gigante rodara suavemente alrededor del eje. Las características de este vórtice se reflejan en la Figura 1.20.

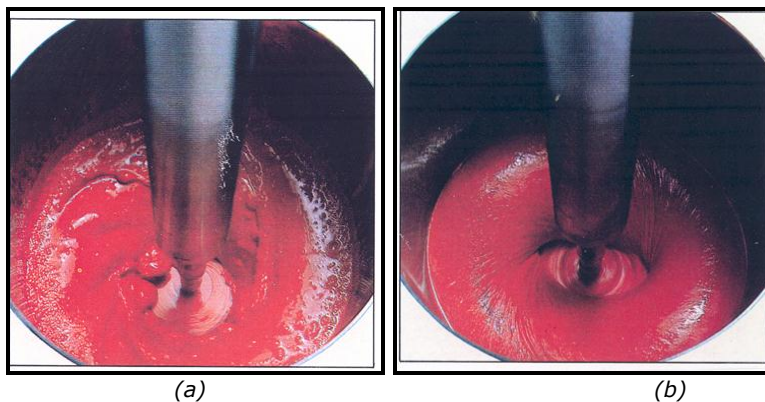


Fig. 1.20: Características del vórtice en función de la velocidad de giro: (a) vórtice incorrecto, (b) vórtice correcto (Dörr, 1991)



La velocidad periférica se calcula con la siguiente ecuación (García, 2003:90):

$$V_p = \pi \cdot D \cdot n \quad [1.2]$$

donde:

$D$  = diámetro del disco expresado en metros

$n$  = revoluciones por minuto (rpm) a las que gira el eje.

La tensión de cizalla que se consigue en las inmediaciones del borde del disco se calcula con la ecuación:

$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma} \quad [1.3]$$

donde:

$\mu$  es la viscosidad

$\dot{\gamma}$  es el índice de cizallamiento que se calcula de forma aproximada como el cociente entre la velocidad periférica en el borde ( $V_p$ ) y la distancia al fondo del tanque.  $\dot{\gamma}$  debe ser del orden de  $100 \text{ s}^{-1}$ , y esto significa que  $\tau$  será del orden de 0,5 kPa.

La separación de las partículas de pigmento es más poderosa a medida que la viscosidad y la velocidad periférica (y por tanto  $\tau$ ) son más altas.

Estas condiciones se deben mantener durante 20-30 minutos. La práctica ha demostrado que todo lo que se pueda conseguir con una pasta en esas



condiciones, se conseguirá en ese espacio de tiempo, pasado el cual ya no se consigue ninguna mejora en la dispersión.

El aumento de la temperatura de la pasta durante la acción del dispersor ejerce un efecto claramente negativo en la dispersión, por lo que habrá que tomar medidas para contrarrestarlo; por ejemplo, enfriando con una camisa de agua fría. Este aumento de temperatura se deriva de la gran cantidad de energía que se dedica a crear turbulencias (se estima que solo del 5% al 10% de la energía va al proceso útil de la dispersión), y toda esa energía cinética se disipa en forma de calor y produce un aumento de temperatura de la masa.

De ahí se deduce que todo el material sólido debe añadirse a unas rpm bajas, para que la temperatura se mantenga todavía baja y la viscosidad alta cuando el dispersor se ajuste a su máxima velocidad (García, 2003:91).

#### 1.3.1.3 HUMECTACIÓN, DESAGLOMERACIÓN Y DISPERSIÓN

Para conseguir que un pigmento aporte toda la contribución que se espera de él en las propiedades de la pintura (color, poder cubriente, brillo, etc.), debe estar presente en la pintura con el mayor número posible de partículas individuales separadas entre sí, repartidas de forma estable en el seno de la pintura líquida, y no perder este estado por reagrupamiento de sus partículas a corto o a largo plazo.

La dispersión de los pigmentos se obtiene a través de tres procesos físicos que se solapan (García, 2003:66):

1. **Humectación:** Consiste en el desplazamiento de los gases (aire) y otros contaminantes (por ejemplo, agua) que se encuentran adheridos a las



partículas, mediante un vehículo líquido humectante. También se llama mojabilidad.

La humectación del polvo por un líquido supone en primer lugar el desplazamiento de la capa de aire que rodea la superficie de la partícula reemplazándola por el líquido que la moja o humecta. Ello supone una cierta cantidad de trabajo y de tiempo, mayor o menor según las características de la superficie del polvo y del líquido (tensión superficial y ángulo de contacto con el sólido), para que el líquido penetre por los capilares que existen en los grumos de pigmento seco que se forman simplemente por añadir el polvo al líquido.

El desplazamiento del aire que se encuentra dentro de la masa del pigmento se consigue introduciéndolo en el vehículo líquido. Una vez introducido, el líquido avanza por el interior de los canales creados en el pigmento, desplazando el aire por su parte superior. La velocidad con la que la resina penetra en una partícula de pigmento ( $U$ ) se muestra en la ecuación [1.4], donde  $r$  es el valor medio del radio de los capilares internos del pigmento,  $\mu$  es la viscosidad de la resina de molienda, y  $k$  una constante de proporcionalidad. De esta expresión se puede deducir que aglomerados de pigmentos muy compactados y líquidos muy viscosos impedirán la correcta humectación (Patton, 1979:377-378):

$$U = k \cdot (r / \mu) \quad [1.4]$$

La presencia de agentes tensoactivos (humectantes) hará que la humectación sea más rápida. Un líquido muy viscoso o una pasta espesa dificultará la humectación, por ello las últimas porciones de pigmento añadidas tardarán en mojarse y humectarse mucho más que al principio de



---

la mezcla. Se recomienda por ello, si hay una mezcla de pigmentos, añadir primero los más difíciles de humectar y luego los más fáciles.

2. Desaglomeración: Consiste en la destrucción mecánica de los aglomerados y posterior separación de las partículas.

Una vez alcanzado el estado de pasta humectada, o incluso mientras se está alcanzando, se empiezan a separar los agregados (grupos de aglomerados de pigmentos), pues las fuerzas que los unen suelen ser relativamente débiles. A medida que les llega energía suficiente los aglomerados se separan ya que están unidos por fuerzas mucho más fuertes, que necesitan un aporte mayor de energía para vencer estas fuerzas y separarse.

En el dispersor de alta velocidad la energía puede llegar por la acción de cizalla. Las fuerzas de cizalla se producen cuando el aglomerado de pigmento se encuentra entre dos superficies muy próximas que se desplazan a distinta velocidad en el mismo sentido o en sentido contrario. Estas fuerzas se generan junto a un disco de alta velocidad girando en el seno de una pasta.

La acción de un dispersor de disco de alta velocidad, que es el elemento más útil para lograr una buena predispersión, se basa en la acción de cizalla ejercida sobre la pasta por el gradiente de velocidad que se crea en las cercanías del disco.

3. Dispersión: Consiste en el movimiento de las partículas en el interior del vehículo para lograr una distancia y una separación permanente (fase de estabilización). Si esta última fase del proceso no se realiza de forma eficaz



---

pueden volver a reagruparse las partículas, produciéndose la floculación del producto.

#### 1.3.1.4 ESTABILIZACIÓN DE LA DISPERSIÓN

Una vez dispersadas, las partículas individuales del pigmento están rodeadas de una capa de ligante diluido adsorbida en su superficie y este conjunto flota en el seno de más ligante. Aunque esa masa dispersa tiene una cierta viscosidad que hace que sus movimientos sean más lentos y compensa la fuerza de la gravedad sobre los pigmentos, hay otras fuerzas de atracción entre ellos que tiende a reaglomerarlos y flocularlos de nuevo, aunque sea de forma más débil que como lo estaban antes de dispersarlos. Esto es más probable en las pastas de molienda altamente cargadas de sólidos (García, 2003:71-73). Por ello las partículas dispersas deben ser protegidas contra esta tendencia hacia la floculación, no sólo durante el proceso de molienda y completado, sino también durante el almacenamiento prolongado de la pintura líquida terminada y durante la aplicación y secado de la misma; esto evita problemas de poso, descompensación del color, etc. La utilización de agentes dispersantes permite mantener el sistema en estado defloculado.

Cuando se acercan entre sí dos partículas dispersadas, se ponen en acción dos fuerzas contrapuestas, una de atracción y otra de repulsión. Las fuerzas atractivas son fuerzas de Van der Waals, que existen a distancias inferiores a unos pocos diámetros de las moléculas; son fuerzas electromagnéticas que se producen por la interacción de los dipolos moleculares de las partículas. Son más débiles que las fuerzas de enlace iónico o de enlace covalente, pero son efectivas cuando la distancia entre partículas es menor a una micra, aumentando rápidamente a medida que disminuye la distancia entre ellas.





---

En la fase de dispersión también se presentan otras fuerzas de atracción, como son:

- Los puentes de atracción entre cadenas de polímero.
- Los enlaces de hidrógeno, cuya fuerza de atracción es mayor que las de Van der Waals, pero su radio de acción es menor.
- Las fuerzas electrostáticas, asociadas a la presencia en la superficie de los pigmentos de cargas eléctricas opuestas.
- La fuerza gravitatoria, que tiene una cierta influencia cuando el tamaño de las partículas es mayor de una micra.

En las formulaciones de pinturas se introducen agentes dispersantes que pueden modificar las cargas eléctricas de los pigmentos y/o pueden introducir barreras estéricas que separan más las partículas y por lo tanto disminuyen las fuerzas de atracción (Mennesson, 1977:24-26). Estos agentes también pueden cambiar las características de la superficie del pigmento para aumentar la adsorción de las cadenas de polímero.

Las fuerzas repulsivas entre partículas que llevan a una estabilización de la dispersión son:

- Fuerzas de repulsión electrostática, o iónica, entre partículas cargadas con el mismo signo.
- Repulsión estérica entre capas de polímero adsorbido en la superficie de las partículas, por la creación de una barrera estérica o dimensional.



La estabilización electrostática se produce principalmente en las dispersiones en agua, pero pocas veces en las dispersiones en disolvente, mientras que la estabilización estérica se encuentra más en las dispersiones en disolvente y menos en agua.

Para conseguir la estabilización electrostática se tiene que obtener una capa de iones del mismo signo sobre toda la superficie de la partícula de pigmento, y al mismo tiempo las otras partículas de pigmento han de tener otra capa de iones de ese mismo signo. Así, al aproximarse se repelerán debido a esa doble capa iónica.

La estabilización estérica se consigue por la acción de macromoléculas no iónicas adsorbidas en la superficie de las partículas mediante el anclaje de una parte de esa macromolécula en la superficie, mientras que la otra parte continúa disuelta en la fase líquida que rodea la partícula. Este mecanismo es aplicable tanto en medios acuosos como en medio disolvente.

Al aproximarse dos partículas recubiertas de macromoléculas, se produce una repulsión mayor que la atracción por las fuerzas de Van del Waals como resultado de varios mecanismos de interacción. Para que sea eficaz este efecto, la capa adsorbida debe ser suficientemente gruesa y la parte no anclada debe quedar bien disuelta en la fase líquida, por lo que la estructura de la capa adsorbida y la del medio que le rodea deben ser relativamente similares. Es decir, la composición de la mezcla resina/disolvente es importante para alcanzar la eficacia óptima de la dispersión y estabilización.

Estos agentes dispersantes y estabilizadores deben introducirse al principio de la mezcla, para darles la máxima oportunidad de alcanzar la superficie de todas las partículas a medida que se vayan separando de los agregados iniciales.



Una vez separadas inicialmente las partículas hay que llevarlas a una distancia mayor entre sí, y mantenerlas así para que no se vuelvan a aproximar y se unan de nuevo, ya sea porque se produzca un "shock", un desequilibrio en la dispersión al añadirle de golpe el resto de los líquidos de la fórmula de pintura, ya sea por decantación en el tiempo.

Si se añade una solución concentrada de resina (50% en sólidos o más) a una pasta recién molida de alta concentración de pigmento y bajo contenido en sólidos de resina, puede producirse una reaglomeración o floculación de las partículas de pigmento dando un producto de mala finura. Este "shock" se atribuye de una manera simplificada, a la difusión gradual de disolvente por la interfase entre la pasta de molienda y la disolución más concentrada de resina, perdiendo aquella una parte de disolvente en la fase de contacto, con lo que reduce su volumen y llega a ser incapaz de mantener en estado dispersado una elevada concentración de pigmento, por lo que éste se reaglomera. La tendencia a flocular o reaglomerarse es tanto mayor cuanto más alto es el contenido de pigmento en la pasta.

De ahí se deduce que puede evitarse el "shock" previniendo la formación de una fase de contacto significativa entre la pasta y la resina añadida. Esto se consigue mediante una agitación casi inmediata de ambas partes, o asegurando que la diferencia en contenido en sólidos de resina entre ellas no sea demasiado grande, es decir, aumentando el contenido en sólidos de resina en la pasta.

También puede darse un "shock" inverso si se añade disolvente puro a la pasta de molienda. En este caso lo que ocurre es que el disolvente puro se difunde dentro de la masa y diluye más la resina, disminuyendo por ello su efecto estabilizador de la dispersión.



### 1.3.2 MOLIENDA

Aunque los dispersores de disco de alta velocidad producen, en ocasiones, pastas con la finura deseada, en muchos casos no es suficiente para alcanzar el grado de dispersión necesario para conseguir todas las propiedades de la pintura final (García, 2003:101). En esos casos debe continuarse con una fase de mayor dispersión realizada mediante una máquina llamada molino, y de ahí que se le llame molienda a esa operación que permite conseguir una mayor dispersión. Ésta se logrará mediante un mayor aporte de energía que ayude y acelere la separación de los aglomerados y agregados de pigmentos. Esta energía puede venir por dos vías diferentes:

- Por la acción de un impacto: Los aglomerados de pigmento se deshacen al encontrarse en medio de dos masas que chocan con una velocidad lo suficientemente grande. Esta situación se produce cuando dos bolas dentro de un molino chocan entre sí por impacto directo, lo cual sucede cuando una bola es elevada hasta lo más alto de la cámara del molino y cae sin resbalar sobre otras. El procedimiento del impacto requiere un medio líquido, con una viscosidad baja para que no frene el golpe, mientras que en el caso de la cizalla la viscosidad ha de ser la máxima posible.
- Por la acción de frotamiento: Los aglomerados pueden deshacerse también por el efecto de rozamiento de dos bolas o perlitas que se deslicen o rueden a distinta velocidad una sobre otra, o que se deslicen a lo largo de las paredes de un recipiente o cámara de dispersión. Este tipo de acción es importante cuando el molino está lleno de bolas y no tienen espacio para colisionar sino que simplemente se mueven frotando unas con otras. Una viscosidad baja ayuda a lograr un mayor efecto en este tipo de mecanismo.



Los aglomerados deben tener ya un tamaño relativamente pequeño para que el efecto del frotamiento pueda actuar eficazmente sobre ellos.

El diseño de los diferentes tipos de molinos que se utilizan en la industria de pinturas tiene como objetivo optimizar al máximo la transferencia de energía desde el motor hasta los aglomerados de pigmento, procurando realizarla con el menor consumo de energía y tiempo posible.

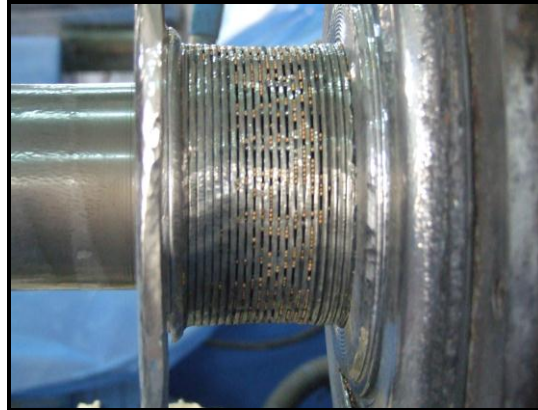
Uno de los molinos más utilizados en la fabricación de pinturas es el molino de arena o perlitas, también llamado molino de medios. Este tipo de molino se ha vuelto muy habitual en la elaboración de formulaciones de recubrimientos técnicos, con el fin de lograr una distribución granulométrica pequeña que es necesaria para satisfacer las exigencias del mercado, los factores de calidad o las consideraciones de rendimiento. Por lo general, los molinos disponibles hoy en día tienen la capacidad de transmitir la energía suficiente para terminar de dispersar cualquier formulación pigmentada (Premier Mill Corp., 1994).

El primer molino de arena fue desarrollado por Du Pont (Du Pont, 1947) y se conoce como "molino de arena" porque usaba arena de Ottawa como medio molturante. En el diseño del modelo original, el molino se alimentaba por la parte superior y disponía de un tamiz al final para la retención del medio molturante (Figura 1.21) y de unos discos de agitación para evitar el empaquetado del mismo. Los fallos en la retención del medio molturante por el tamiz, obligaron al rediseño del molino, alimentándolo por la parte inferior y resituando el tamiz de forma separada en la parte superior del molino (Edwards, 1994:7).

Hoy en día, el molino de disco (molino de medios que utiliza discos como medio de impulsión) es el tipo más común de molino de medios. Se comercializa por un gran número de fabricantes y cada uno proporciona su "propio" diseño de disco. La velocidad de giro es alta (8 a 10 m/s de velocidad periférica) y los discos



impulsan la mezcla de pasta y perlitas hacia la pared exterior, donde en parte rebotan y retornan al hueco entre los discos, y en parte pasan por el espacio existente entre el borde del disco y la pared de la cámara (García, 2003:140).



*Fig. 1.21: Tamiz de un molino, donde puede observarse parte del medio molturante incrustado en las ranuras del tamiz*

En este tipo de molino de medios se aconseja que la carga del medio ocupe entre un 75 y un 85% del volumen de cámara libre (Premier Mill Corp., 1994). Normalmente, un molino de medios de disco contiene:

- Una cámara o casco cilíndrico (horizontal o vertical) provista de una camisa externa por donde circula agua de refrigeración (Parker, 1965).
- Un eje centrado en la cámara y una serie de impulsores (discos), separados entre sí. Estos discos son relativamente grandes, siendo normalmente de un diámetro equivalente al 85% del diámetro de la cámara.

La cámara se llena hasta un nivel prefijado con el medio (perlitas de vidrio, cerámica o acero) y se le aplica agitación con el conjunto eje y discos. La base de



amolado o formulación se desplaza a través de este sistema dinámico mediante una bomba.

Por otra parte, los discos de agitación transmiten una acción de bombeo a la mezcla de producto que junto con el medio de molienda producen cambios direccionales importantes en el flujo.

La interacción de las partículas a través de este sistema proporciona la energía necesaria para reducir aún más los aglomerados en el sistema premezclado. La presencia del medio de molienda introduce toda una población nueva de partículas para mejorar la interacción dentro del sistema. Por esta razón, es muy efectivo para conseguir dispersar las partículas.

El movimiento dentro del molino se logra con el conjunto eje de molienda/impulsor. La rotación de los discos acelera la pasta y el medio de molienda. La velocidad más alta se encuentra en la capa líquida próxima a la superficie de los discos y va disminuyendo gradualmente a medida que nos alejamos de la misma. Los volúmenes de llenado son relativamente elevados en los molinos horizontales, obligando al medio a orientarse en capas que siguen los mismos patrones de flujo que el medio líquido (base de amolado). Debido a que la velocidad varía en función de la distancia a los discos, las capas del medio se mueven a distintas velocidades relativas. También se establece una velocidad de fluido diferencial, que genera un sistema de partículas de medio de molienda y producto que viajan a distintas velocidades (Premier Mill Corp., 1994).

El mecanismo de dispersión se crea entre las partículas del medio de molienda en las capas adyacentes que se mueven a distintas velocidades, estableciendo zonas de cizallamiento a través de las cuales pasarán los aglomerados. Por lo general, cuanto mayor sea el aglomerado en relación con el espacio entre el medio de molienda, mayor será el cizallamiento al cual está sujeto. En un sistema bien diseñado, esta energía, en términos de cizallamiento,



será suficiente para superar las fuerzas de atracción que mantienen unidos los aglomerados.

El proceso continúa hasta que el aglomerado se vuelva tan pequeño, en relación con el espacio entre las perlitas, que las fuerzas debidas al cizallamiento sean iguales, o menores que las fuerzas que mantienen unidos a los aglomerados. En este punto no ocurre más dispersión salvo que puedan aumentarse los niveles de cizallamiento. Esto puede lograrse aumentando la velocidad del agitador, o reduciendo el espacio o distancia eficaz entre el medio de molienda. Para ello se aumenta el porcentaje relativo de la carga de medio o se disminuye el tamaño del medio.

La formulación se descarga del molino a través de un dispositivo separador (tamiz) que permite la salida de la base de amolado a la vez que conserva el medio en el interior del molino.

#### 1.3.2.1 AUMENTO DE LOS NIVELES DE ENERGÍA DEL MOLINO

En general existen varias maneras para lograr niveles energéticos más altos en los molinos de medios (Premier Mill Corp., 1994):

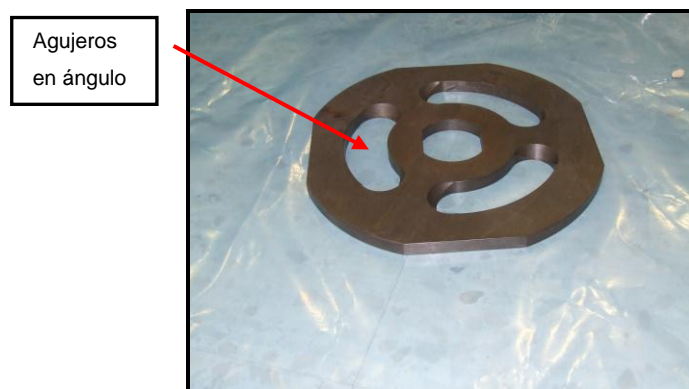
- Aumentar la carga del medio.
- Disminuir el tamaño del medio.
- Aumentar la velocidad de agitación.
- Aumentar el área superficial del impulsor.

Antes de desarrollar cada uno de estos puntos es importante destacar cómo se produce el flujo del medio en el interior del molino.





Cuando no hay agitación, el medio molturante se empaqueta por la fuerza de la gravedad. No obstante, cuando se inicia la agitación éste fluye con normalidad casi de forma instantánea, aún cuando no haya flujo de producto en el interior de los molinos. Una vez que se inicia la alimentación del producto, el medio molturante continúa fluyendo de forma uniforme mientras se va incrementando el flujo de producto a través del molino, hasta que se alcanza el flujo de alimentación. Llegados a este punto, el medio molturante puede empezar a concentrarse a la salida del molino y puede llegar a parar el flujo cuando la concentración del mismo supera el 94,5%. A esta situación se le conoce como empaquetamiento hidráulico. El empaquetamiento hidráulico del medio, a menos que sea detectado, puede producir deterioros importantes de la cámara, discos y tamiz del molino. Éste se puede detectar mediante una inspección del sistema de agitación del molino. Si el molino opera con un medio distribuido de forma uniforme, el deterioro del agitador será uniforme desde el principio hasta el final del molino. Un deterioro excesivo o falta de uniformidad del agitador normalmente indica una concentración excesiva de medio en ese punto (Edwards, 1994:15). El empaquetamiento hidráulico se puede evitar utilizando discos con ranuras o con agujeros en ángulo (Figura 1.22). Estos discos están diseñados para impulsar las bolas hacia la alimentación del molino contra el flujo del producto, evitando la concentración de las mismas a la salida del molino.



*Fig. 1.22: Disco con agujeros en ángulo*



---

### Carga de medio

Al aumentar el volumen del medio dentro de la cámara, obligamos a las perlitas individuales a acercarse cada vez más la una a la otra. Como resultado de esto se crea un esfuerzo deslizante más elevado y por tanto aumentará el número de puntos de deslizamiento debido a la mayor población de partículas ahora presentes en el sistema.

Sin embargo, la mayor concentración del medio conduce a disposiciones muy densas, que consumirán más potencia, generarán más calor y serán más susceptibles al empaquetamiento hidráulico.

### Tamaño del medio

La carga de un molino de volumen equivalente con un tamaño de medio más pequeño, disminuirá el espacio eficaz entre las perlitas a la vez que aumentará el número de zonas de deslizamiento, o puntos de contacto dentro del sistema. El efecto de reducir el tamaño de las perlitas en su población total se corresponde con una función exponencial, pues la reducción del tamaño de las perlitas a la mitad de su tamaño original aumenta la población mucho más de dos veces. Este enorme aumento en el número de zonas de deslizamiento tendrá un efecto positivo sobre la acción de dispersión de un molino.

Con respecto a las limitaciones habrá que tener en cuenta los siguientes aspectos: las perlitas más pequeñas son más susceptibles a los esfuerzos de flujo viscoso creados por el bombeo del material a través del sistema; en consecuencia, el medio más pequeño será más propenso a la aglomeración hidráulica, en comparación con un medio de tamaño más grande para el mismo régimen de bombeo. Este aumento de población también puede estar acompañado de un aumento en el consumo de energía y temperaturas de proceso más elevadas. El



---

medio más pequeño no durará tanto tiempo, ya que llegará más rápidamente a un tamaño para el cual los dispositivos separadores (tamices) serán menos efectivos.

#### Velocidad del agitador

El aumento de la velocidad del agitador aumenta las velocidades relativas a través del sistema. En general, las velocidades diferenciales tenderán a ser más eficaces debido a esta aceleración, lo que generará niveles más altos de deslizamiento entre las perlitas. Un aumento de la velocidad del agitador solo resulta interesante mientras no se produzcan temperaturas de operación más altas o aumentos del desgaste del medio y de los componentes del molino.

#### Aumento del área superficial de amolado

El aumento del área superficial de amolado pasa por aumentar el número de discos, lo que proporciona más aceleración del medio y genera más zonas de velocidad diferencial, dando como resultado un número mayor de zonas de deslizamiento individuales y en consecuencia una mayor eficiencia de dispersión.

El aumento del área superficial también aumenta el consumo de energía y a veces eleva la temperatura de proceso al aumentar la fricción.

#### Tiempo de residencia

Las operaciones de amolado involucran la aplicación sistemática de energía de forma eficaz durante un período de tiempo específico. Este período, durante el cual sometemos la formulación a un esfuerzo de deslizamiento continuado, se denomina tiempo de residencia.

Por lo general, las formulaciones que son más difíciles de dispersar requieren tiempos de residencia más prolongados.



### 1.3.2.2 CARACTERÍSTICAS DEL MEDIO MOLTURANTE

La existencia de arena de Ottawa, con sus propiedades singulares de bajo coste, abundancia, tamaño uniforme y adecuado, densidad relativamente baja y gran dureza, fue un factor muy favorable para la introducción y rápido desarrollo de los molinos de arena. Todavía hoy se usa, pero se empezó a sustituir por perlitas de vidrio que eran más asequibles en Europa y más baratas, y éstas a su vez se están sustituyendo cada vez más por materiales sintéticos, más uniformes, más densos y más duros, con mayor resistencia al desgaste, aunque más caros, y que permiten dispersar aglomerados de mayor tamaño y trabajar con pastas de mayor densidad (Tabla 1.2). También tienen la ventaja de fabricarse con diámetros más pequeños (García, 2003:143).

*Tabla 1.2: Diferentes tipos de medios molturantes existentes en el mercado*

<b>TIPO</b>	<b>COMPOSICIÓN</b>	<b>DENSIDAD (kg/l)</b>	<b>NOTAS</b>
Arena de Ottawa	Cuarzo	2,5	Partículas redondeadas
Vidrio	Sin plomo	2,5	Baratas
Estearita	Silicato aluminico magnésico	2,7	
Alúmina	80% Óxido de aluminio	3,4	Caro y resistente al desgaste
SERP	69% Zirconio 31% Sílice	3,9	Caro y resistente al desgaste
Zirconia	100% Óxido de zirconio	5,3	Caro y resistente al desgaste
Acero	Endurecido térmicamente	8,1	Caro y resistente al desgaste, se agrisa



---

### 1.3.3 PREPARACIÓN DE UNA PASTA ÓPTIMA PARA DISPERSIÓN Y MOLIENDA

El dispersor de alta velocidad está diseñado para conseguir una buena y rápida mezcla de los componentes, pero como además se va a utilizar como un eficaz pre-dispersador de las partículas de pigmento (o incluso como dispersador final), se deben respetar y mantener ciertas normas respecto a la relación geométrica entre las dimensiones del tanque, el diámetro del disco y el volumen de la pasta, para conseguir su óptimo rendimiento, como se explicó en el capítulo 1.3.1.2. Además, la obtención de un buen resultado dependerá de la forma adecuada de añadir y dosificar los materiales que se vierten en el tanque, el orden de adición, las proporciones de cada uno, la viscosidad de la pasta, el volumen final de la pasta, etc., es decir, de la fórmula y de la pericia del operario que realice la operación.

Una molienda eficaz en un molino de arena requiere que la pasta tenga una buena adherencia a los discos y una buena cohesión en sí misma. Si la viscosidad de la pasta es baja, ésta resbalará sobre la superficie del disco y las fuerzas de cizallamiento no se transmitirán a lo largo de la masa, por lo que la eficacia de la molienda será inferior.

La cohesividad no es fácil de definir, pero en la práctica significa que debe haber suficiente pegajosidad en la superficie del impulsor para que las fuerzas de cizallamiento se produzcan al máximo y se transmitan a la masa. Sin embargo, la condición correcta no parece depender sólo de la viscosidad, ya que influye mucho en el resultado la proporción de ligante, así como la de disolvente y de pigmentos.

Con el término "flowpoint" o punto de fluidez de Daniel, se puede cuantificar la dispersabilidad de una pasta, de un pigmento o de una mezcla de ellos al ser humectados y empastados con una resina o ligante. Este parámetro



mide la cantidad de ligante necesario para transformar una masa grumosa y suelta de pasta o pigmento en una sola bola cohesionada primero (punto de bola) y luego en una pasta espesa pero que ya fluye o se desliza por una superficie inclinada (punto de fluidez) (García, 2003:105-106).

En los sistemas a los que se podría llamar de “buena dispersión”, los puntos de bola y de fluidez están muy próximos entre sí, e incluso a veces coinciden, pero en los de mediana o mala dispersión puede ser necesario añadir varios mL de vehículo para pasar del punto de bola al de fluidez. Estas últimas dispersiones se caracterizan por ser fluidos pseudoplásticos con un umbral de fluencia (Patton, 1979:385).

Desde el punto de vista de la humectación y molienda, las materias primas se clasifican en cuatro grupos:

1. Vehículo volátil o disolvente
2. Vehículo sólido o ligante
3. Pigmentos
4. Aditivos

#### 1.3.3.1 VEHÍCULO VOLÁTIL O DISOLVENTE

Su misión es facilitar la movilidad de la pintura para que pueda ser producida, envasada y posteriormente aplicada correctamente. En última instancia el disolvente desaparece completamente por evaporación dejando una película continua de pequeño espesor (10-50 micras), que contiene las partículas de pigmento envueltas y ligadas por el vehículo sólido o ligante.

Todos los disolventes favorecen la humectación, por lo que conviene poner una parte al principio de la mezcla, teniendo en cuenta que no suele haber mucho



---

disolvente libre en la fórmula, y que siempre se necesitará una cierta cantidad para arrastrar y recoger la pasta residual, al final de la operación de molienda para reducir al mínimo las mermas (García, 2003:86).

Los disolventes también se utilizan para controlar la viscosidad, ya que para que la aplicación de la pintura sea efectiva, su viscosidad debe encontrarse dentro de unos valores razonables. Sin embargo, los disolventes no ayudan sólo en el control de la viscosidad y en la humectación de los pigmentos, sino que tienen una fuerte influencia en la apariencia de la película seca y sobre algunas propiedades de flujo, como veremos en la descripción de los defectos en superficies.

La elección equivocada de los disolventes puede producir un defecto de apariencia o un fallo de recubrimiento (rotura de sus propiedades protectoras). Una viscosidad muy baja da como resultado descuelgues y un menor espesor de la película generada en los bordes y en las superficies verticales. Esta película reducida es muy probable que dé lugar a fallos posteriores como la corrosión prematura. Por el contrario, una viscosidad demasiado alta producirá defectos como la piel de naranja, y puede disminuir la capacidad del recubrimiento para mojar al sustrato, dando lugar a un fallo de adherencia (Weldon, 2002:49).

Una de las principales características de los disolventes es su efecto en la viscosidad, y un factor que ejerce una gran influencia sobre la viscosidad es su velocidad de evaporación. La viscosidad y la velocidad de evaporación están relacionados debido a que la cantidad y tipo de disolvente que permanece en la película aplicada afecta a la apariencia de la película seca. Si la velocidad de evaporación es demasiado lenta, el tiempo de secado aumentará y pueden producirse defectos como los descuelgues. Si por el contrario la velocidad de evaporación es demasiado rápida, la película puede no fluir adecuadamente ocasionando el defecto de piel de naranja (Weldon, 2002:5).



### 1.3.3.2 VEHÍCULO SÓLIDO O LIGANTE

El vehículo sólido o ligante generalmente está compuesto de polímeros orgánicos (resina de molienda); es la fase continua de la película seca y tiene las características de un líquido solidificado. Es amorfo y transparente; a veces tiene un color ligeramente amarillento, pero prácticamente no influye en las propiedades colorísticas de la pintura excepto en los colores blancos.

Su misión es retener y sujetar los pigmentos, siendo responsable de la adherencia de la película de pintura, así como de las propiedades mecánicas y químicas de la misma. Estas últimas propiedades, así como la dureza de la película seca, pueden ser muy variables, dependiendo de la composición del polímero o ligante, pero también en ellas tienen influencia el tipo de pigmento y las proporciones relativas entre la cantidad (en volumen) de pigmento envuelto y la de ligante envolvente.

### 1.3.3.3 PIGMENTOS Y CARGAS

Los pigmentos y cargas, en forma de partículas dispersas, constituyen la fase discontinua de la película seca de pintura.

Se llama cargas a una serie de pigmentos, que cuando están en estado de polvo son blancos, pero que al dispersarlos en los ligantes de las pinturas pierden su color y se vuelven incoloros. Esto es debido a que su índice de refracción está próximo al de dicho ligante y no se produce refracción ni difusión de la luz. Por lo tanto, se puede afirmar que las cargas son pigmentos blancos que tienen un índice de refracción inferior a 1.8. Las cargas se conocen también como pigmentos extendedores o pigmentos inertes (García 2006:109). Son materiales neutros con respecto al resto de materiales de la formulación, casi todas son de tipo inorgánico





y de mayor tamaño de partícula que los pigmentos, y se humectan mucho más fácilmente (García, 2003:85).

Aunque la particularidad de volverse incoloros en el seno de la pintura es muy característica de las cargas, solo se usa con esa intención en los barnices y lacas transparentes. En el resto de pinturas, se utilizan las cargas por otras características. Una de ellas es su acción de aumentar el volumen, reforzar la estructura y disipar tensiones en la película seca para evitar la formación de grietas, disminuir la tendencia a la formación de poso, controlar mejor la viscosidad, aumentar el poder de relleno, etc. (García 2006:110).

Los pigmentos son los que aportan las características ópticas a la pintura (color, poder cubriente), dispersando y/o absorbiendo la luz que incide y penetra en la película.

La propiedad más importante de un pigmento es su color. Su contribución al color final la puede realizar un pigmento dominante o principal, o una mezcla de pigmentos que proporcionen el matiz deseado. Sin embargo, existen otros pigmentos que se incorporan a las pinturas porque aportan otras propiedades interesantes como pueden ser resistencia y durabilidad a la luz solar (pintado de automóviles), poder cubriente o alguna otra propiedad específica para el mercado al que va dirigida la pintura, como por ejemplo su acción anticorrosiva, su luminiscencia, etc. (García, 2006:23).

Los pigmentos son por lo general sólidos pulverulentos más o menos finos. Los pigmentos inorgánicos son de humectación más fácil y rápida que los orgánicos. Estos últimos presentan un tamaño de partícula mucho más pequeño y su proceso de fabricación induce a que se peguen las partículas con más fuerza que en los inorgánicos. En general se habla de pigmentos blandos (más fáciles de dispersar) o duros (más difíciles de dispersar).



Los pigmentos orgánicos son aquellos en cuya composición entra como base fundamental el C y el H, pudiendo tener otros elementos como componentes minoritarios. El resto de pigmentos son inorgánicos, a excepción del negro de humo que, aunque solo está compuesto por C, se incluye en los inorgánicos.

Por el hecho de ser productos en polvo (pigmentos y cargas), que se dispersan en el medio líquido de la pintura, su presencia y sobre todo su cantidad influirá tanto en las propiedades de las pinturas líquidas como en las propiedades de la pintura seca, pues aumentan su dureza, pueden disminuir su flexibilidad, varían el brillo, modifican las propiedades reológicas, etc. (García, 2003:24).

La participación de los pigmentos en las propiedades de la pintura depende no sólo de la naturaleza del pigmento sino de la cantidad que se vaya añadiendo a la pintura. La relación o proporción entre la fase continua (ligante) de la película seca y la discontinua (partículas de pigmento) es uno de los factores más importantes en la formulación de pinturas, cuando se trata de pigmentos inorgánicos. En el caso de los pigmentos orgánicos, por la proporción relativamente baja en que se usan, sólo suele notarse en la reología de la pintura.

Para que un material se comporte como un pigmento debe tener (García, 2006:40-43):

- un comportamiento óptico característico, con una acción diferenciada cuando incide un rayo de luz sobre el mismo, debido a su alto valor del índice de refracción y/o coeficiente de absorción de toda o parte de las longitudes de onda de la luz incidente.
- una gran insolubilidad en agua y en la mayoría de los disolventes utilizados generalmente en pinturas.
- una gran inercia química.



- un tamaño de partícula inferior a 20 micras.

Algunas de las propiedades ópticas de los pigmentos son:

- Color; Tono diluido: Se refiere al color o tonalidad que presenta una mezcla del pigmento con un pigmento blanco, como por ejemplo el  $\text{TiO}_2$ .
- Amarillez: El índice de amarillez se define por la ASTM (American Society for Testing Materials) como el atributo por el cual un objeto coloreado se considera que se desvía, desde un tono incoloro o desde un blanco, hacia el amarillo. Los índices de ASTM de amarillez están establecidos para muestras casi blancas que tienen una longitud de onda dominante entre 570 y 580 nm. Cuando el índice tiene un valor cero significa que la muestra es igual a la de un patrón blanco escogido como estándar. Valores positivos indican que la muestra tiene un color que se separa del preferido tendiendo hacia el amarillo. Valores negativos indican que la muestra tiene un color menos amarillento que tiende hacia el azul. Estos índices se utilizan, entre otros objetivos, para cuantificar la amarillez de un pigmento blanco o de una pintura sometida a un envejecimiento o a unas condiciones determinadas.
- Poder cubriente: Por lo general, las pinturas tratan de ocultar el color del substrato sobre el que se aplican, por lo que se pretende que la luz refractada por la partícula no llegue al fondo de la película y vuelva a salir con luz en todas (blancos) o parte (colores) de sus longitudes de onda. Este poder cubriente se consigue interponiendo en el camino de ese rayo refractado tantas partículas como sean necesarias para que el rayo vaya modificando su trayectoria y salga otra vez por la superficie sin tocar el fondo (difusión de la luz).



---

Algunas de las propiedades físico-químicas de los pigmentos son (García, 2006:58-65):

- Dispersabilidad: El objetivo de un fabricante de pinturas es lograr una suspensión del pigmento en el vehículo líquido de la pintura, tan completa y uniforme como sea posible, en el menor tiempo posible y con el menor consumo de energía. Esta suspensión y distribución uniforme se logra en la fase de molienda-dispersión, y su facilidad o dificultad para conseguirla dependerá de:
  - la facilidad con que el vehículo humecte y recubra cada partícula elemental del pigmento, desplazando al aire y humedad con que viene recubierto el pigmento tras su fabricación.
  - las fuerzas con que las partículas elementales estén unidas a otras formando agregados (difíciles de separar) o aglomerados (más fáciles de separar). Estas últimas fuerzas que hay que vencer son las que hacen que un pigmento se clasifique como fácil o difícil de dispersar, es decir, como "blando" o "duro" para moler. En esta lucha de fuerzas contrapuestas pueden tener un efecto importante el uso de resinas muy humectantes y el de aditivos tensoactivos adecuados. Esta mayor o menor facilidad para la dispersión de los pigmentos puede verse modificada, siempre a peor, por las condiciones de su almacenamiento. Un almacenamiento prolongado, soportando bastante peso y en condiciones de humedad elevada, pueden sinterizar las partículas que forman los aglomerados haciendo que se unan más fuertemente y sean más difíciles de dispersar.



- Resistencia a la luz: La resistencia a la luz de un pigmento indica la capacidad del sistema ligante-pigmento de conservar su color inicial tras su exposición a la luz del día.
- Resistencia química: La resistencia de una pintura al ataque de productos químicos agresivos depende en gran medida de las resinas o polímeros que formen la película, pero a su vez los pigmentos también tienen que ofrecer una cierta resistencia a ese ataque.
- Resistencia a la temperatura. Los pigmentos inorgánicos son mucho más estables a las altas temperaturas que los orgánicos.
- Dureza y abrasividad. La abrasividad de un pigmento, es decir, su capacidad para desgastar por roce los discos de los molinos, no coincide exactamente con la dureza intrínseca del material que forma sus partículas. Ésta, que se expresa según la escala de dureza Mohs, no representa una indicación útil del poder abrasivo del pigmento, ya que éste depende del tamaño y forma de sus partículas y de los cantos agudos que presenten. Por otra parte, las cargas son las que producen mayor desgaste por abrasión.

#### 1.3.3.4 ADITIVOS

Entre los aditivos que suelen utilizarse en pequeñas proporciones en las pinturas, los hay que favorecen la humectación, como los tensoactivos o humectantes en las pinturas al agua, ya que la presencia de humedad en las superficies de los pigmentos hidrofílicos tiende a retardar la humectabilidad por los líquidos orgánicos. Sin embargo, hay otros que pueden perjudicar la dispersión, como los agentes espesantes, los tixotrópicos, los antiposo, así como aquellos que producen alguna reacción química al aumentar la temperatura (García, 2003:86).



Los aditivos que facilitan la humectabilidad se llaman agentes humectantes, agentes surfactantes o agentes dispersantes. La mayoría de ellos están constituidos por grupos polares unidos a cadenas largas de carbono. Los grupos polares son atraídos por las partículas del pigmento, y las cadenas de carbono son solubles en los vehículos orgánicos, atrayendo así pigmentos y vehículos a la vez. La mayoría son más efectivos con pigmentos hidrofílicos y proporcionan las características de fácil mojabilidad de los líquidos orgánicos en estos pigmentos.

Los agentes humectantes facilitan la dispersión, ya que ayudan al vehículo a penetrar en los aglomerados de las partículas de pigmento amontonados sin cohesión, a desalojar el aire de los interiores, a separar las partículas de pigmento y a rodear cada una de ellas con una envoltura del vehículo líquido. Facilitan las operaciones normales de molienda en las que se realiza la dispersión por medios mecánicos a través de esfuerzos cortantes e impactos, aunque no son de ninguna manera una sustitución. Pocos pigmentos tienen una textura tal para que al añadir agentes humectantes se produzcan buenas dispersiones por medio del mezclado, sin los fuertes efectos de corte e impacto de los molinos.

Hay numerosas clases de agentes humectantes, tales como alcoholes, fenoles, diversos ácidos orgánicos, aminas, etc. Cuando se usa un agente humectante en una fórmula se deben realizar pruebas para determinar si se producen o no efectos no deseables tales como cambios de color (Parker, 1965:387-388).

#### 1.3.4 DILUCIÓN Y COMPLETADO

Una vez terminada la dispersión y molienda, incluida la fase de estabilización, hay que proceder al completado de la fórmula. Para ello, se añaden



las materias primas que todavía quedan por verter al tanque de dilución al que se ha transferido la pasta molida y se agita hasta la homogeneización completa.

Normalmente, este resto a añadir estará compuesto de una parte de resina y otra de los aditivos que faltan, como disolventes para ajustar la viscosidad. Todos ellos serán líquidos y, normalmente, con una viscosidad no muy elevada.

Para lograr una incorporación rápida se usa la agitación, cuyo objetivo es conseguir una composición homogénea en todo el contenido del tanque y en el menor tiempo posible. Puede calcularse tanto el tiempo de mezcla necesario como la potencia que se requiere para mover la pasta líquida. Generalmente se asume que este requisito se cumple si se ha alcanzado una macro homogeneidad y además hay una cierta turbulencia en el líquido (número de Reynolds entre 300 y 1000).

El número de Reynolds,  $Re$ , que establece una relación entre las fuerzas cinéticas y viscosas, y sirve para caracterizar las condiciones de flujo, se define, para la agitación, con la siguiente ecuación:

$$Re = \rho \cdot n \cdot D^2 / \mu \quad [1.5]$$

siendo:

$\rho$  = densidad de la pasta en  $\text{kg/m}^3$

$n$  = revoluciones por segundo

$D$  = diámetro del disco del agitador en m

$\mu$  = viscosidad dinámica en Pa.s

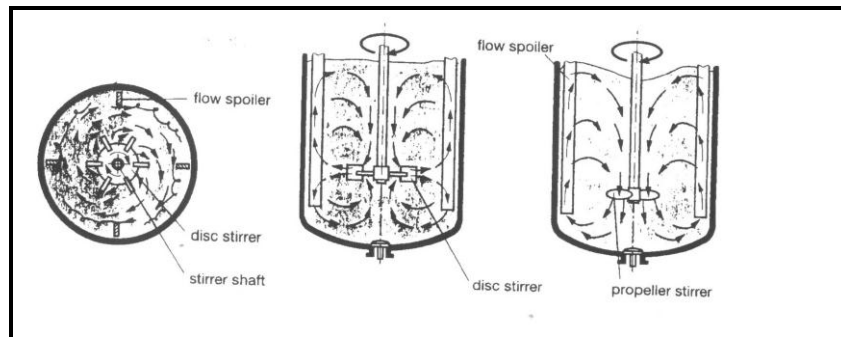
Para que el equilibrio de adsorción entre el pigmento, la resina y el disolvente se establezca rápidamente, se debe alcanzar la homogeneidad en la



microescala que rodea a cada partícula de pigmento, con la máxima rapidez. El efecto de shock, descrito anteriormente, puede también producirse en esta etapa (García, 2003:159-160).

#### 1.3.4.1 EQUIPOS DE MEZCLA

La mezcla de líquidos en un tanque se produce rápidamente si hay un transporte intensivo entre la parte superior y la parte baja del contenido del tanque, es decir, bajo condiciones de mezcla axial. En la Figura 1.23, se puede observar los dos tipos diferentes de circulación axial según se utilice un agitador de disco con paletas o un agitador de hélice. También puede observarse la existencia de unas barras verticales fijas (spoiler), que rompen la circulación radial, frecuente en los líquidos de muy baja viscosidad.



*Fig. 1.23: Diferentes tipos de circulación axial según se utilice un agitador de disco con paletas o un agitador de hélice*

En pinturas de mediana viscosidad suelen utilizarse tanques rectangulares con las esquinas redondeadas que producen el mismo efecto de romper el movimiento radial, sin necesidad de baffles que son difíciles de limpiar.





En principio, el diseño de un equipo de agitación se considera adecuado cuando se alcanza la homogeneidad en 10 minutos.

Algunas de las recomendaciones para una correcta homogeneización son (García, 2003:162-165):

- Para un consumo dado de potencia, el tiempo más corto de mezcla se obtiene combinando un agitador de gran diámetro con una velocidad baja (p.e. 200-300 rpm).
- La acción de mezcla se hace más lenta a medida que aumenta la viscosidad. En los líquidos viscoelásticos o tixotrópicos se pueden encontrar zonas en un tanque en las que no se produce bien la mezcla.
- Diferencias extremas en la viscosidad (>10 veces) entre los líquidos a mezclar, ralentiza la mezcla dado que se produce un deslizamiento en las interfases. Si no se puede mejorar la fórmula, se puede disminuir el problema poniendo primero en el tanque el líquido más viscoso, y mientras se agita, se añade gradualmente en la zona del eje el líquido menos viscoso.
- Si se trabaja con dispersiones críticas de pigmento, deben evitarse grandes diferencias en la proporción ligante/disolvente entre la pasta molida y los componentes que se van añadiendo, para evitar que se produzca el efecto de shock o floculación. Así mismo deben evitarse grandes diferencias de temperatura. La probabilidad de floculación se reduce cuando la concentración de pigmento es más baja.
- Orden de adición: La secuencia en que se añaden los productos durante la mezcla o dilución tiene a veces consecuencias negativas importantes. En el caso de resinas solubles en agua, que suelen venir disueltas en butilglicol,



la amina que la neutraliza y la hace miscible con agua debe añadirse y mezclarse a fondo antes de añadir el agua pues en caso contrario la resina precipitará o coagulará.

### 1.3.5 FILTRADO

Una vez diluidas y terminadas las pinturas, contienen una cierta cantidad de partículas indeseables en suspensión, que si se aplicasen tal cual irrumpirían en la superficie perjudicando la uniformidad de la apariencia que deseamos conseguir cuando se sequen.

Estas partículas, que son de mayor tamaño que los pigmentos y cargas dispersados, suelen ser partículas sólidas de polvo, suciedad, fibras de sacos, astillas de madera, partículas de aglomerados de pigmento no dispersados, pero también pueden ser pieles o geles de lotes anteriores o de las resinas utilizadas. Estos geles son muy difíciles de separar ya que son contaminantes deformables, pueden provocar cráteres y otros defectos, por lo que la mejor práctica es una buena limpieza de tanques y tuberías, para evitar que se formen. Su separación se consigue mediante el uso de filtros, dotados de elementos filtrantes resistentes a la acción de los disolventes y que presentan una serie de orificios o espacios libres de diámetro (luz), más pequeño que el de las partículas a retener. Todas las partículas que no pasan por el filtro se separan como residuo y se desechan.

Generalmente se trabaja con dos tipos fundamentales de filtros, los filtros de malla y los filtros en profundidad o de pared filtrante (Figura 1.24). Los primeros se utilizan para eliminar partículas sólidas, mientras que los segundos son más efectivos en la retención de partículas de geles deformables que pasarán a través de los primeros.

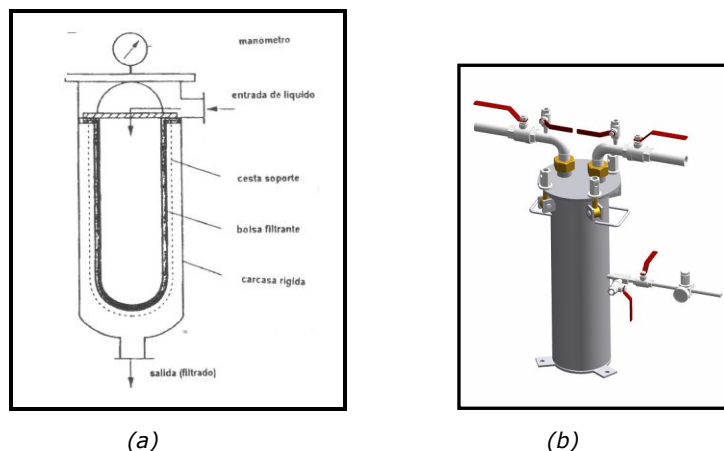


Fig. 1.24: Carcasa de los filtros (a) filtro de malla, (b) filtro en profundidad

Los filtros de malla se componen de una sola capa delgada de material filtrante a base de una malla, ya sea metálica (acero, acero inoxidable, bronce) o de fibras sintéticas (nylon, poliamida, poliéster, polipropileno, ...), en forma de tela o saco, con un paso o "luz de malla" determinada y muy uniforme en toda su extensión (García, 2003:176). El rango de luz de malla oscila entre 5 y 800  $\mu\text{m}$ . Este grado de finura, junto con el grosor de los hilos, determinará la proporción de superficie libre del filtro, es decir, el "área libre de pantalla" o superficie filtrante. Este dato indicará la cantidad de líquido que puede pasar a su través por unidad de tiempo.

El funcionamiento de estos filtros es muy simple, barato y exige poco consumo de disolvente para limpiar las mallas. Cuando las partículas más gruesas no pasan por la malla, se quedan dentro de la bolsa. Poco a poco algunas de ellas se van aglomerando sobre la superficie interior de la malla, bloqueando el paso de más pintura líquida por esos puntos y reduciendo el caudal de pintura líquida filtrada. En esos casos es necesario reemplazar los filtros por otros limpios, evitando que aumente la presión dentro de la bolsa, ya que las fibras de nylon son



---

algo elásticas y se deforman al aumentar la presión, aumentando su luz y dejando así pasar partículas más gruesas de las deseadas (García, 2003:176).

Los filtros en profundidad o cartuchos utilizan una o varias piezas montadas en batería de forma cilíndrica con un ánima central hueca y unas paredes de material filtrante. La pintura entra por un extremo del ánima interior y, taponando el otro extremo, se le fuerza a salir por las paredes quedando la suciedad retenida en el filtro, ya sea en el hueco del ánima, si las partículas son de mayor tamaño que los poros, ya sean retenidas en el cuerpo del cartucho dentro del laberinto de fibras que lo forman. Los cartuchos pueden ser del tipo fieltro, es decir, no tejidos sino formados por un apelmazamiento de fibras, o de tipo bobinado, formados por un monofilamento bobinado alrededor de un ánima central rígida. La longitud de los cartuchos va de 5 a 40", siendo su diámetro exterior de unos 65 mm y el interior de 25 mm, aproximadamente (García, 2003:177).

#### 1.4 DEFECTOS EN SUPERFICIE

Los defectos superficiales son tan antiguos como la pintura misma. Por ello se han desarrollado diferentes métodos de ensayo que simulan las condiciones de pintado para su detección, como por ejemplo el método de ensayo de la placa en L, que se definirá posteriormente en el capítulo 5.2.5.2 (Schoff, 1999).

En esta introducción trataremos varios defectos y sus causas, incluyendo cráteres y otros defectos relacionados con tensiones superficiales, suciedad (más común), burbujas y problemas de flujo. También examinaremos técnicas para la identificación de los defectos, el análisis de sus causas y las medidas para solucionar el problema.



Una de las características que diferencian a las pinturas de otros materiales utilizados en la construcción de automóviles, lavadoras, muebles y otras estructuras, es que los recubrimientos se aplican generalmente en forma líquida y acaban convirtiéndose en sólidos. Las pinturas deben humedecer la superficie y permanecer ahí. Deben fluir, aunque no demasiado, y alisarse. También deben ser curadas, por ejemplo, secadas al aire o al horno, para convertirse en capas sólidas, adherentes y resistentes. Las pinturas también se distinguen por ser mezclas complejas y finas que se convierten en compuestos al secarse y curarse; cubren grandes superficies, por lo general se presentan en capas y tienen grandes y múltiples zonas de interacción. Por último, pero también importante, los recubrimientos tienen que tener buen aspecto. Estas propiedades nos proporcionan decoración y protección con cantidades de material muy pequeñas.

La mayoría de las pinturas se aplican en forma líquida y se mantienen así hasta que son curadas. Deben poder ser transferidas desde un contenedor hasta una superficie mediante técnicas de aplicación por pulverización, rodillo, brocha u otras técnicas. Dado que son líquidas, captan la suciedad y fluyen a menudo demasiado o muy poco. Por tratarse de mezclas, por lo general son heterogéneas y en algunos puntos pueden ser más ricas en un componente u otro. Para que la capa de pintura tenga un buen aspecto y una buena adherencia, la pintura debe humedecer el sustrato al ser aplicada tal como se ha comentado; sin embargo, a veces el sustrato se resiste a humedecerse o se deshumedece después de aplicar la pintura. Cuando se forma una película sólida, los componentes líquidos y gases pueden quedar atrapados y no salir a la superficie. Las capas pueden que se adhieran bien o no entre sí o al sustrato, de manera que se deben controlar muchos parámetros de la pintura para que funcione adecuadamente.

Los recubrimientos no son únicos solo por sus propiedades, sino también por la peculiaridad de que para entenderlos, diseñarlos y solucionar sus problemas, se requiere considerar una amplia diversidad de áreas de las ciencias químicas y



físicas (química de polímeros, ciencias coloidales, física de superficies, mecánica de fluidos, tecnologías de dispersión, etc.).

#### 1.4.1 CRÁTERES Y OTROS DEFECTOS RELACIONADOS CON TENSIONES SUPERFICIALES

Uno de los defectos más comunes y probablemente el más difícil de solucionar es la formación de cráteres. Un cráter es una depresión en el recubrimiento y ocurre en presencia de un contaminante de tensión superficial baja sobre la pintura, en ella o debajo de ella. La pintura se aleja de la zona de tensión superficial baja, dejando un defecto circular. Aún utilizando los instrumentos analíticos más potentes, a menudo el análisis de los cráteres no revela más que la presencia de pintura en el centro de los mismos. El material que ocasiona el cráter se evapora en el horno o se disuelve de nuevo en la pintura. En la Figura 1.25 puede observarse un diagrama en el que se crea un flujo desde la zona de tensión superficial baja (donde se encuentra el contaminante) hacia una zona de mayor tensión superficial, y en el que la pintura se acumula formando el borde de un cráter.

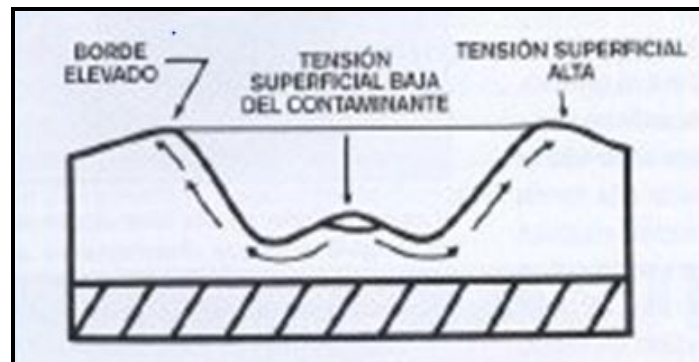
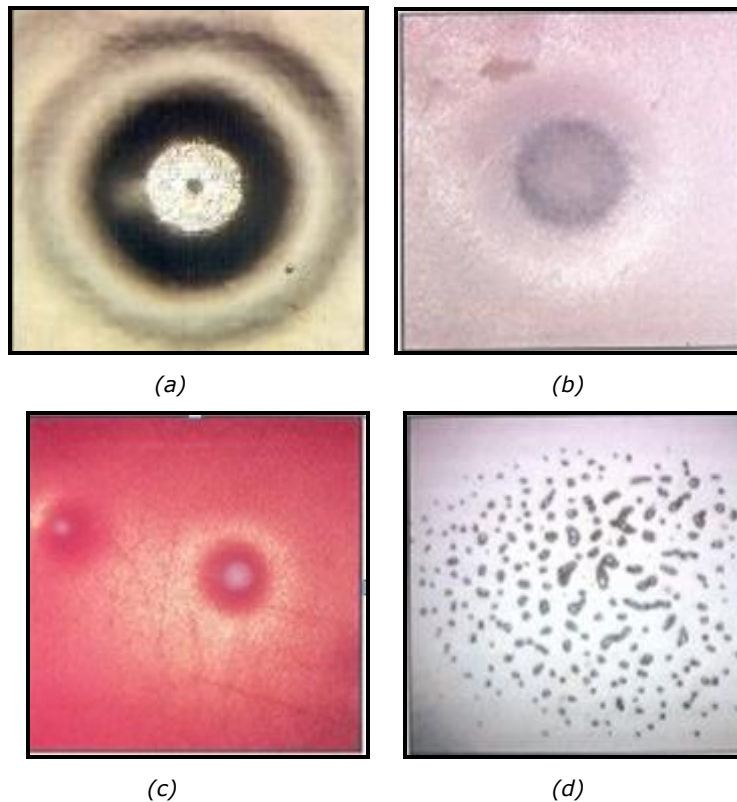


Fig. 1.25: Diagrama de formación de un cráter



Cuando el contaminante está en la superficie, el cráter es poco profundo, un hoyuelo. Hay diferentes tipos de cráteres, como se aprecia en la Figura 1.26. En la fotografía tomada a 50x de la Figura 1.26a aparece un cráter profundo en una base bicapa. En la Figura 1.26b se muestra un cráter denominado ojo de pez por su aspecto (fotografía tomada a 15x). En la Figura 1.26c aparece un cráter de poca profundidad en una fotografía tomada a 10x. Por último en la Figura 1.26d se aprecia una masa de cráteres que a simple vista parece un cráter grande, pero cuando se observa mediante microscopio a 6x parecen formarse constelaciones de muchos cráteres pequeños o pequeñas zonas deshumedecidas irregulares.

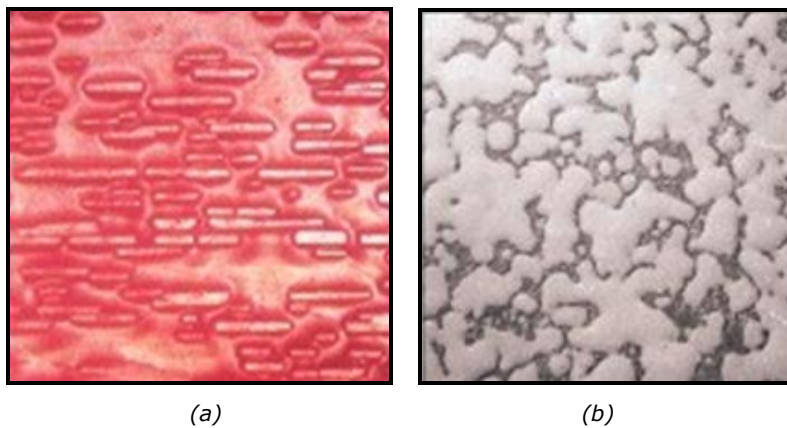


*Fig. 1.26: Distintos tipos de cráteres*



La formación de cráteres puede deberse a gradientes de tensión superficial en la pintura húmeda, al deshumedecimiento de la superficie o a que ésta no se humedece desde el principio. El humedecimiento es el proceso mediante el cual se produce un contacto íntimo entre un líquido y la superficie. El deshumedecimiento o retroceso de la pintura puede ocurrir en regiones de tensión superficial baja. Los contaminantes que pueden causar cráteres son aceites y lubricantes de hidrocarburos y fluorocarburos, siliconas, flexibilizantes, partículas de geles de resinas, productos de condensación del horno, suciedad, fibras, material de filtros, aditivos que no se han disuelto y dispersado bien, y materias primas contaminadas.

Además de cráteres, el deshumedecimiento y la falta de humedecimiento son causantes de otros defectos. El deshumedecimiento hace que la pintura se aleje lentamente de los bordes y orificios. En la Figura 1.27 se puede observar el aspecto de la pintura aplicada después de pasar sobre la superficie una bayeta empapada de disolvente (Figura 1.27a), y el aspecto de la pintura cuando no hay un humedecimiento completo que se manifiesta en la falta de poder cubriente y la aparición de coalescencia (Figura 1.27b).

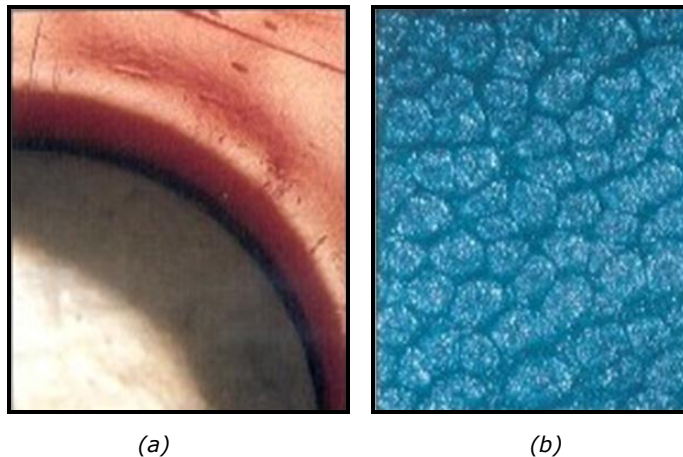


*Fig. 1.27: Defectos producidos por la falta de humedecimiento*





Otros defectos por flujos derivados de las tensiones superficiales son las protuberancias o marcos (piel de naranja del horno) y las células de Bénard. En estos casos los recubrimientos pueden ser muy lisos antes de introducir la superficie en el horno, pero pueden salir de él con protuberancias debido a la acumulación de gotas a lo largo del borde de un panel o de una pieza (Figura 1.28a). Las células de Bénard (Figura 1.28b) son estructuras de superficie que pueden afectar al color y al brillo, y que suelen conllevar floculación. Todos estos defectos se deben a una combinación de circunstancias determinadas por la tensión superficial, el comportamiento de la viscosidad y la cinética del curado, que afectan a la viscosidad y a la rapidez con que el recubrimiento se endurece.



*Fig. 1.28: Defectos derivados de las tensiones superficiales. (a) Ejemplo del efecto marco (fotografía tomada a 75x) y (b) células de Bénard en acabado azul para automóvil (fotografía tomada a 15x)*

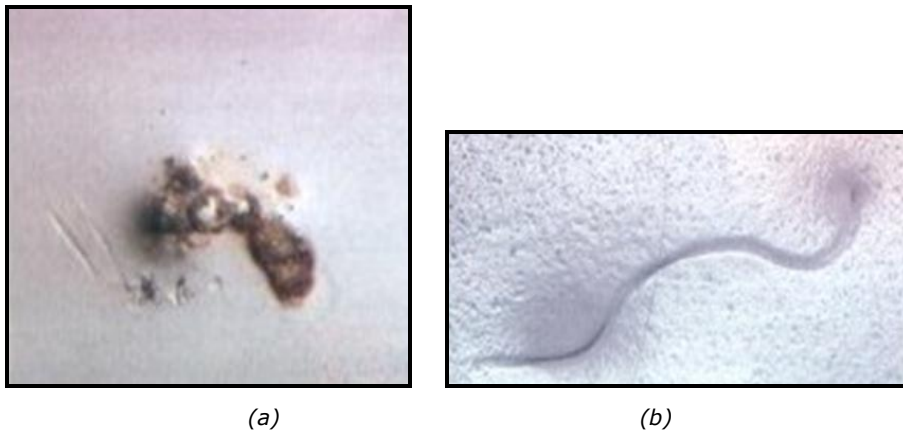
#### 1.4.2 SUCIEDAD

Se puede decir que la suciedad origina los defectos más comunes de los recubrimientos. A veces la suciedad está en la pintura, pero lo más frecuente es



que esté en las instalaciones del cliente y que vaya a parar al mayor de los focos de acumulación: la pintura húmeda. Por lo general, se manifiesta en forma de protuberancias oscuras que afectan y afean el aspecto de la superficie. Cuanto más brillante sea la superficie más se notará la suciedad. Dado que las películas de pintura son muy finas, no es necesario que la partícula de suciedad sea demasiado grande para ser vista. Hasta una partícula de menos de 100 micras de diámetro puede ser significativa.

Hay muchos tipos de suciedad: fibras, polvo de lijado, escamas de pintura, óxidos, virutas de metales, suciedad producida por la condensación en los hornos, partículas de gel, flóculos de pigmentos, etc. En la Figura 1.29a se muestra el ejemplo de una imprimación para automóviles con una masa de suciedad proveniente de un horno (fotografía tomada a 90x), y en la Figura 1.29b, una imprimación similar con una fibra grande (fotografía tomada a 85x).



*Fig. 1.29: Defectos derivados de la suciedad*

La suciedad tiene muchos orígenes; a veces la produce inadvertidamente el fabricante de pinturas (aunque todos los lotes se filtran detenidamente), otras es generada en la planta del cliente (polvo de lijado, fibras de gamuzas, bayetas o ropa, y gotas o escamas que caen desde transportadores elevados). A veces viene



del exterior (polvo de construcción y de carreteras, escapes de locomotoras y vehículos, hollín, polen, partículas de centrales eléctricas y otras industrias que emanen humos de chimeneas). Hay defectos que aunque no sean suciedad lo parecen. Se asume que los puntos oscuros que se producen en los recubrimientos metálicos de colores claros y plateados son suciedad o aglomeraciones de pigmento; así pues, todo aquello que cree una protuberancia y que cambie la forma en que la luz se refleja y refracta, perjudicará al aspecto y parecerá suciedad. Como ejemplos se pueden citar: burbujas en la imprimación, salpicaduras de pistola y exceso de pulverización o pequeños defectos en metales. A menudo el barniz resalta el defecto actuando como lente y ampliándolo.

La suciedad puede causar cráteres, bien sea debido a una tensión superficial lo suficientemente baja que ocasione deshumedecimiento (como con algunas fibras) o por adsorber disolventes o aditivos de tensión superficial baja.

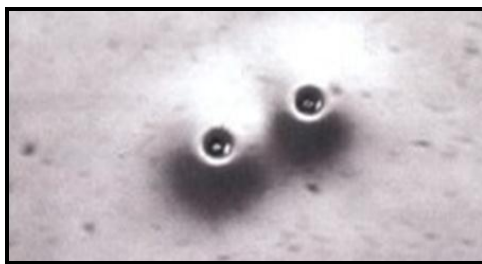
#### 1.4.3 DEFECTOS PRODUCIDOS POR MATERIALES VOLÁTILES

Los gases y el aire atrapado originan defectos dado que los materiales volátiles ocasionan burbujas u orificios en los recubrimientos. Por lo general el defecto es obvio, pero no así su causa. Las burbujas se producen cuando el disolvente u otros materiales volátiles de la pintura quedan atrapados al formarse la película y, en lugar de difundirse, forman burbujas que pueden reventar. Pueden producirse en cualquier tipo de recubrimiento, si bien parece que son peores en acabados de base acuosa, y pueden deberse a la inversión de una emulsión aceite-en-agua a otra de agua-en-aceite durante la operación de secado/estufado. En la Figura 1.30a se observa una erupción de disolvente, donde las estructuras son parecidas a volcanes con cúpulas claras y pequeños agujeros (fotografía tomada a 60x). En la Figura 1.30b se muestra la sección transversal de una erupción en la que se observa una burbuja grande en el barniz (fotografía tomada a 305x). En la



Figura 1.30c se representan las burbujas en un sistema de base barniz para automóvil de color plata metalizado (fotografía tomada a 75x), mientras que en la Figura 1.30d se muestra la sección transversal de una de las burbujas (fotografía tomada a 152x). A menudo, este cambio en la emulsión o inversión hace que quede agua atrapada en la matriz orgánica (aceite) resultante.

Por otra parte, los recubrimientos de base acuosa tienen la tendencia a formar pieles, lo que dificulta el escape del agua. Posteriormente, durante el estufado, el agua revienta la película y deja en ella un gran agujero.



(a)



(b)



(c)



(d)

*Fig. 1.30: Defectos producidos por materiales volátiles*

Los gases son materiales volátiles que provienen del sustrato, normalmente de plástico o acero galvanizado. Las burbujas y los poros en piezas



de plástico pueden reventar durante el secado al horno, dejando agujeros o asperezas. El hidrógeno, y posiblemente el metano, pueden escapar de la capa de zinc del acero electrolgalvanizado, produciendo defectos que parecen burbujas de disolventes. Por lo general se culpa a la pintura, pero si se observan secciones transversales al microscopio, se podrá determinar si es debido a la pintura o al sustrato (Figura 1.31).

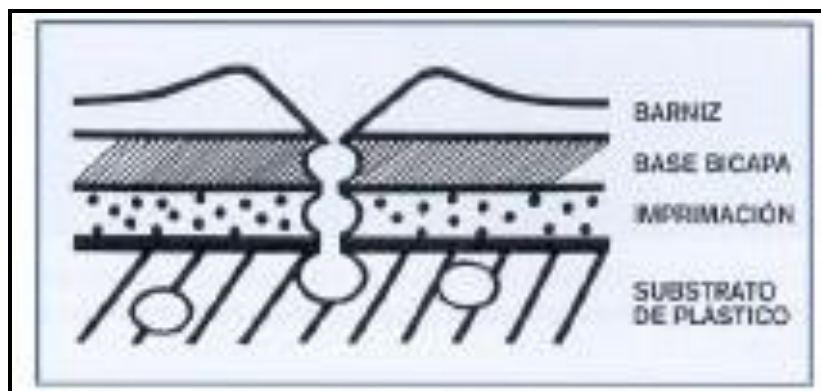


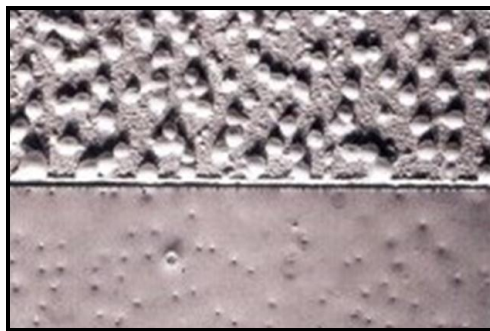
Fig. 1.31: Defecto de formación de gases en un vacío de un sustrato de plástico

Existe un defecto denominado cráteres microporos, gases microporos o rotura que es un problema del sustrato en pinturas por electrodeposición. En la Figura 1.32, cuya fotografía está tomada a 7x, se muestra este defecto en una pintura aplicada por electrodeposición sobre sustrato de acero recubierto de aleación hierro-zinc galvanizado, antes del proceso de estufado (mitad superior) y después del mismo (mitad inferior).

Con la electrodeposición anódica, las burbujas y los gases que se producen se deben a un efecto denominado calentamiento de Joule, en el que el proceso de deposición calienta el agua de la pintura de tal forma que se produce la ebullición. El calentamiento de Joule también se produce en recubrimientos de electrodeposición catódica pero en este caso la causa principal es otro efecto, la



descarga eléctrica, es decir, las chispas eléctricas generadas durante la deposición. Estas chispas agujerean la película de pintura y pueden causar un calentamiento localizado que puede endurecer la pintura y formar un anillo alrededor del agujero que impida o reduzca el flujo y la consiguiente deposición. También se produce el escape de hidrógeno y vaporización de agua, pudiendo ambos ocasionar microporos o burbujas (parte superior de la Figura 1.32). Este defecto, denominado pinholing-gassing, aparece en los recubrimientos de electrodeposición catódica cuando se sobrepasa un cierto voltaje (Figura 1.33). La magnitud de este umbral de voltaje depende del sustrato y es más bajo para los aceros recubiertos de aleaciones de zinc-hierro.



*Fig. 1.32: Defecto de cráteres microporos*

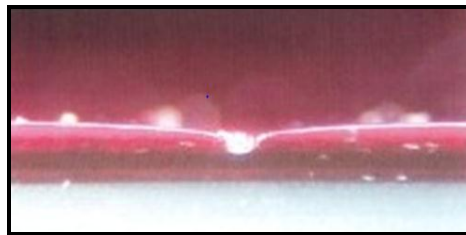


*Fig. 1.33: Formación de pinholing-gassing. El voltaje fue excedido y se originaron excesivos gases (fotografía tomada a 15x)*



El aire atrapado es un problema que se da en muchos recubrimientos. Las operaciones de remover, bombear o pulverizar pueden ocasionar que el aire se mezcle y quede atrapado en la pintura. Durante la aplicación, el aire trata de salir de la película, pero a menudo no lo consigue y se forman burbujas. Muchas veces las burbujas se rompen al finalizar la formación de la película y quedan agujeros. El resultado puede ser similar al de la formación de gases o burbujas de disolvente. Ocasionalmente, de tanto aire que queda atrapado, el aspecto del recubrimiento recuerda al de la espuma.

A veces es difícil diferenciar entre burbujas que han reventado y cráteres. Muchas burbujas dan lugar a depresiones circulares con bordes elevados, que es como describimos los cráteres. A menudo, los bordes de las burbujas son más altos que los de los cráteres (se parecen más a un volcán), pero no siempre. Cuando revientan las burbujas de disolvente, pueden producirse agujeros profundos parecidos a cráteres, pero sin ningún borde, como puede verse en la sección transversal de la Figura 1.34.



*Fig. 1.34: Sección transversal de una burbuja reventada originada en un barniz (fotografía tomada a 152x)*

#### 1.4.4 DEFECTOS DE FLUJO

A efectos de aplicación, formación de película, humedecimiento y aspecto, las pinturas deben fluir adecuadamente. Se originan defectos cuando las pinturas



fluyen mucho o muy poco.

Un defecto muy común en la pintura, debido a la falta de flujo, es la piel de naranja (protuberancias). Otro defecto, especialmente con pinturas de alto contenido en sólidos, es el descuelgue o flujo en ausencia de cizalla. Las pinturas de alto contenido en sólidos tienden a fluir demasiado, y si se eleva la viscosidad para impedir el descuelgue, saldrá perjudicado el aspecto y pueden producirse burbujas.

El denominado "efecto telégrafo" es, también, un defecto generalmente relacionado con la fluidez y el deshumedecimiento. Cuando se pinta sobre rayas de lijado, en zonas que han sido limpiadas con disolvente, o sobre huellas dactilares, pueden producirse unos reflejos sobre las rayas, puntos o marcas subyacentes (Figura 1.35). Así, en lugar de esconder lo que hay debajo, el recubrimiento anuncia su presencia. El origen de este efecto no se conoce bien y quizá obedezca a más de un mecanismo, pero parece que se debe al deshumedecimiento del sustrato y al alejamiento de la pintura de los bordes afilados (rayas de lijado) y zonas de tensión superficial baja (huellas dactilares, residuos de disolvente, posiblemente zonas lijadas).

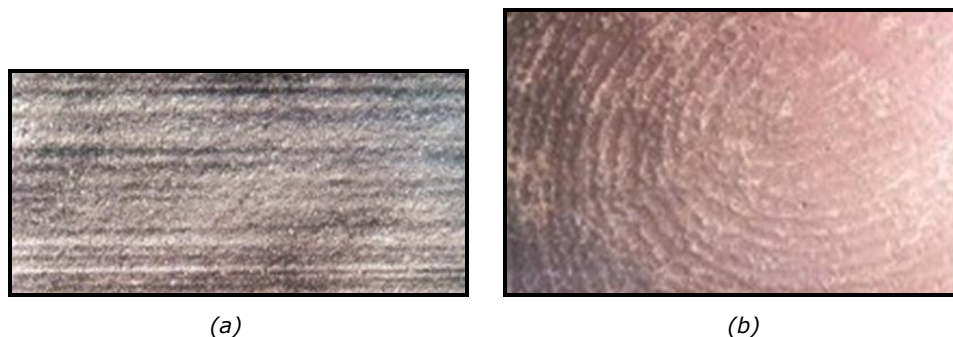


Fig. 1.35: "Efecto telégrafo". (a) Rayas de lijado (fotografía tomada a 22x), (b) huella digital (fotografía tomada a 11x)





---

## 1.5 TRATAMIENTO TEÓRICO DE LA REOLOGÍA

La reología describe cómo se deforma un cuerpo sometido a esfuerzos producidos por fuerzas externas. Los cuerpos en este contexto pueden ser sólidos o fluidos (líquidos o gases). En este estudio trataremos solo la reología de los líquidos básicamente, dado que nuestros productos son pinturas y recubrimientos cuyos componentes se sitúan en este campo.

Como se ha reflejado en los capítulos anteriores, las propiedades de flujo son de gran importancia en todas las etapas de la fabricación de pinturas, desde el momento en que las materias primas (disolventes, resinas, dispersión de pigmentos, etc.) son bombeadas a la planta, hasta el momento en que el recubrimiento o producto final está preparado para ser aplicado y se convierte en una película sólida.

El flujo de los fluidos está directamente relacionado con la viscosidad, de manera que, un líquido viscoso puede ser descrito como pegajoso, que fluye con bajo caudal, o que tiene mucho cuerpo. De forma contraria, un fluido poco viscoso puede ser descrito como fino, aguado, de flujo muy rápido o sin cuerpo. Estos términos son pintorescos y útiles en la caracterización de las propiedades de flujo de un líquido, pero son cualitativos. Para un trabajo más técnico es necesario introducirse de forma profunda en el estudio del flujo de los recubrimientos, deducir las propiedades reológicas de forma racional y conseguir que sea posible su medición.

Desafortunadamente, los fenómenos de flujo pueden llegar a ser excesivamente complejos. No obstante deben encontrarse expresiones matemáticas que permitan al personal de la planta proceder con confianza en el control y en la predicción del desarrollo del flujo de las pinturas o recubrimientos fabricados (Patton, 1979:1).



### 1.5.1 DEFINICIÓN DE VISCOSIDAD

Es muy importante desarrollar un concepto claro y exacto de viscosidad en términos de cantidades medibles dado que es la propiedad que caracteriza la resistencia al flujo de los fluidos. Para hacer esto, consideraremos un líquido contenido entre dos grandes láminas planas y paralelas de área  $A$ , y separadas entre sí por una distancia muy pequeña,  $x$ .

Supongamos que el sistema está inicialmente en reposo ( $t < 0$ ) pero que para un tiempo  $t = 0$  la lámina superior se pone en movimiento, con una velocidad constante  $v$ , en la dirección del eje  $y$  y al aplicarle una fuerza  $F$  determinada. A medida que transcurre el tiempo, el fluido va ganando cantidad de movimiento y el perfil de velocidades va cambiando continuamente. Al cabo de un tiempo se establece un perfil de velocidades lineal, en régimen estacionario, en el cual la velocidad es únicamente función de la posición  $x$  pero no del tiempo (Figura 1.36) (Patton, 1979:2; Schramm, 2000:15; Brookfield, 2005:15-16).

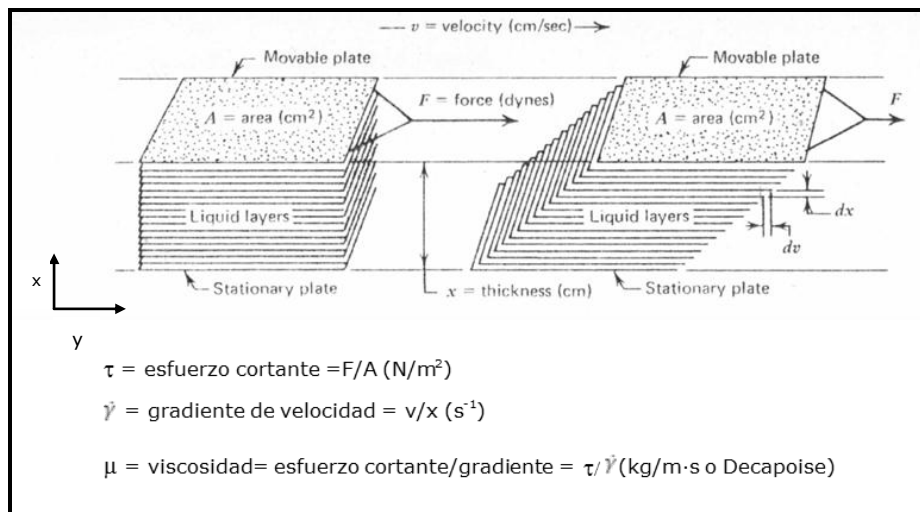


Fig. 1.36: Flujo entre dos láminas paralelas (Patton, 1979:2)



Si consideramos una superficie de fluido paralela a la placa superior, debido al movimiento de la placa, el fluido estará sometido a una fuerza en el sentido del eje  $y$ . Esta fuerza, dividida por la superficie, será el esfuerzo cortante que es directamente proporcional al gradiente de velocidad de acuerdo con la *ley de Newton de la viscosidad*, tal y como indica la ecuación [1.6]:

$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma} \quad [1.6]$$

El experimento anterior también se puede interpretar desde otro punto de vista bastante interesante: junto a la lámina que se mueve, el fluido adquiere una cierta cantidad de movimiento dirigida en el eje  $y$ . Esta capa de fluido a su vez, comunica parte de su cantidad de movimiento a la capa adyacente de fluido haciendo que ésta también se mueva en el eje  $y$ . En consecuencia, si consideramos al fluido formado por muchas capas infinitamente delgadas, existirá una transmisión de cantidad de movimiento desde las capas con más velocidad hacia las que tienen menor velocidad. O sea, el flujo de cantidad de movimiento sigue la dirección del gradiente negativo de velocidades, es decir, sigue el camino de las velocidades decrecientes. El gradiente de velocidad puede considerarse, por tanto, como la fuerza impulsora del transporte de cantidad de movimiento.

La constante de proporcionalidad entre el esfuerzo cortante y el gradiente de velocidad es la viscosidad ( $\mu$ ), que se define como la propiedad que tienen los fluidos en virtud de la cual éstos ofrecen resistencia a las tensiones de cortadura, es decir, es una medida de la resistencia a la deformación  $\gamma$ , y, por tanto, será necesario aportar continuamente energía para mantener el flujo del líquido. En general, la viscosidad de los gases aumenta con la temperatura, mientras que la de los líquidos disminuye al aumentar la temperatura.



### 1.5.2 FLUIDOS NEWTONIANOS

Para un fluido newtoniano, la viscosidad es una variable de estado, y su valor únicamente depende del fluido, y de la temperatura y presión de operación. Para estos fluidos, la densidad de flujo de cantidad de movimiento tiene un valor dado para cada gradiente de velocidad, a presión y temperatura constante.

El comportamiento de un fluido bajo la acción de un esfuerzo cortante es importante puesto que determina la forma de su flujo, y la propiedad física que afecta a la distribución del esfuerzo dentro de un fluido es su viscosidad.

En ocasiones el flujo de un líquido produce esfuerzos viscosos importantes que dan lugar a notables gradientes de velocidad dentro del fluido y se produce disipación de energía como consecuencia del establecimiento de fuerzas de fricción. En la mayor parte de los líquidos puros la relación entre el esfuerzo cortante y el gradiente de velocidad es constante e igual a la viscosidad del fluido. Se dice que estos fluidos se comportan como newtonianos. Sin embargo, en el caso de algunos líquidos, especialmente en aquellos que contienen una segunda fase en suspensión, la relación no es constante y la viscosidad aparente del fluido es una función del esfuerzo cortante. Se dice entonces que el fluido es no newtoniano y presenta propiedades reológicas.

### 1.5.3 FLUIDOS NO NEWTONIANOS

De acuerdo con la ley de Newton de la viscosidad, en la representación gráfica del esfuerzo frente al gradiente para un fluido determinado se debe obtener una línea recta que pase por el origen de coordenadas, siendo la pendiente la viscosidad del fluido a una determinada temperatura y presión (Brookfield, 2005).



Todos los gases, líquidos puros de bajo peso molecular y las mezclas sencillas son fluidos newtonianos. No obstante, hay una gran cantidad de fluidos de importancia industrial y científica, como las soluciones de polímeros, pastas, suspensiones o emulsiones, que no cumplen la ley de Newton. Estas sustancias se conocen con el nombre de fluidos no newtonianos (Barnes & col., 1993; Malkin, 1994).

El conocimiento reológico de un fluido es importante, ya que condiciona en gran manera el diseño de los equipos en los que este fluido se procesará. Así, por ejemplo, el tipo de bomba que debe utilizarse para que circule el fluido dependerá de sus características reológicas. Lo mismo podríamos decir en el caso de que deseemos conseguir una mezcla de fluidos por agitación, donde no solamente la potencia del agitador, sino también su diseño son parámetros necesarios.

El tratamiento metodológico de los fluidos no newtonianos se basa en una clasificación de éstos, tomando como criterio algunas características comunes dentro de cada grupo. Dentro del amplio abanico de comportamientos que podríamos encontrar, vamos a centrarnos únicamente en aquellos fluidos que puedan quedar englobados en alguno de estos grupos:

- Fluidos cuyas propiedades no varían con el tiempo de deformación (pseudoplásticos, dilatantes, plásticos).
- Fluidos cuyas propiedades varían con el tiempo de deformación (tixotrópicos, reopéticos).

#### 1.5.3.1 FLUIDOS PSEUDOPLÁSTICOS, DILATANTES Y PLÁSTICOS

Los fluidos pseudoplásticos o con viscosidad estructural son aquéllos que muestran una fuerte disminución de la viscosidad cuando se eleva el gradiente de



velocidad. Un aumento del gradiente de velocidad se consigue bombeando más velozmente los productos a través de tuberías, aumentando la velocidad de pulverización o haciendo más intensivo un proceso de mezcla. Técnicamente significa que se hace fluir más material para una fuerza dada o bien, que se puede reducir la energía necesaria para mantener un caudal dado.

Muchas sustancias como emulsiones, suspensiones o dispersiones pertenecen a este grupo, y a continuación vamos a tratar de dar algunas explicaciones sobre este efecto de viscosidad estructural.

Muchos productos líquidos que aparentan ser completamente homogéneos están formados realmente por varios componentes: partículas de forma irregular o pequeñas gotas de un líquido que están dispersas en otro líquido. Además existen soluciones de polímeros con largas cadenas moleculares ramificadas y/o entrelazadas entre sí. En estado de reposo los componentes de estos productos tienden a mantener su estado altamente desordenado. Ello produce una gran resistencia interna frente al flujo forzado, o sea una alta viscosidad.

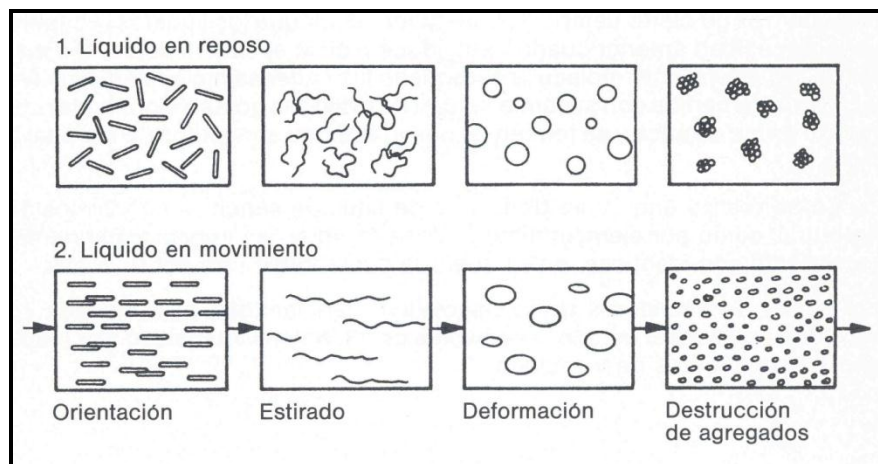


Fig. 1.37: Comportamiento de diferentes fluidos en estado de reposo y en movimiento



Con un gradiente de velocidad creciente, las partículas contenidas en el líquido se orientan en la dirección del flujo. Las moléculas en forma de cadena se desenredan, se estiran o se orientan paralelas a la dirección del flujo (Figura 1.37). Este alineamiento de las partículas y moléculas hace que éstas puedan deslizarse mejor una respecto a otra y todo ello se traduce en un menor rozamiento interno o viscosidad. En general, este tipo de líquidos pueden fluir más fácilmente bajo un esfuerzo de cizalladura determinado con un gran número de pequeñas partículas que con un menor número de éstas pero de mayor tamaño.

Para muchos líquidos el efecto de disminución de la viscosidad es reversible, de manera que los líquidos recuperan su viscosidad cuando se reduce o cesa el cizallamiento. Cuando se realiza una curva de flujo de líquidos con viscosidad estructural, las curvas ascendente y descendente son idénticas (Figura 1.38).

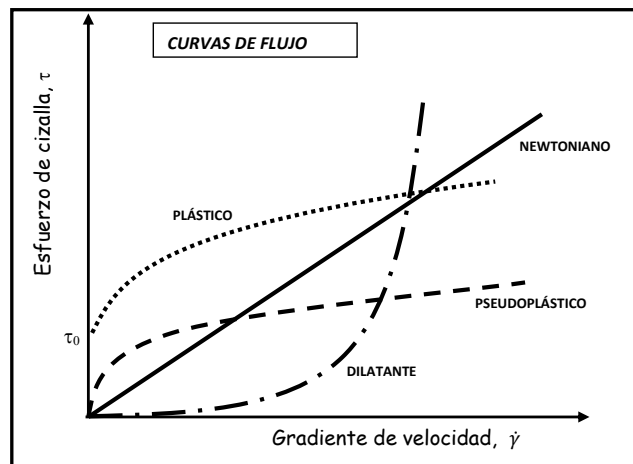


Fig. 1.38: Curvas de Flujo para los comportamientos de fluidez más frecuentes

Los fluidos dilatantes, al contrario de las sustancias con viscosidad estructural, muestran un aumento de la viscosidad al aumentar el gradiente de velocidad (Figura 1.39). Un comportamiento dilatante lo encontramos en



suspensiones de alta viscosidad. Para estos sistemas las partículas están muy juntas y basta una pequeña cantidad de disolvente para llenar todos los huecos entre las partículas y dar a la suspensión un carácter fluido. A gradientes de velocidad bajos se pueden desplazar fácilmente las partículas una respecto a otra. A gradientes de velocidad más altos las partículas se presionan unas a otras, separándose y provocando así un incremento del volumen de la sustancia. En esta situación disminuye el volumen de disolvente en relación con el volumen total. Ya no están completamente llenos de disolvente todos los huecos entre las partículas, de lo que resulta una menor lubricación por el disolvente entre las partículas de la suspensión en movimiento. Esto produce una elevación de la viscosidad en la suspensión fuertemente cizallada, denominada dilatancia.

La dilatancia es un comportamiento bastante raro en líquidos. Como este comportamiento en general complica el proceso de producción, es aconsejable reducir la dilatancia mediante las variaciones adecuadas en la formulación de las sustancias, siempre que sea posible.

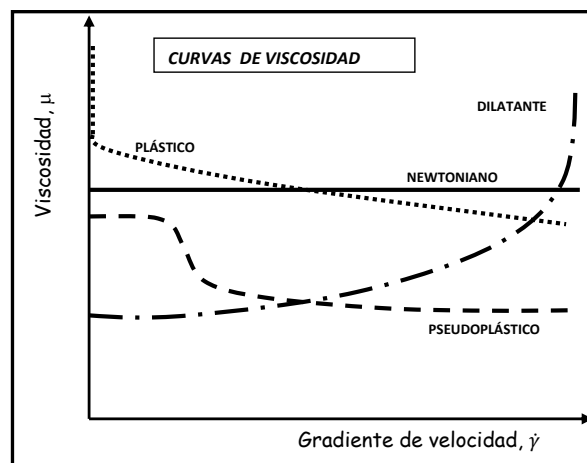


Fig. 1.39: Curvas de Viscosidad para los comportamientos de fluidez más frecuentes





Los fluidos plásticos son líquidos con viscosidad estructural que poseen adicionalmente un límite de fluidez.

Los líquidos plásticos se pueden considerar tanto como sólidos como también líquidos. En su mayoría son dispersiones que en estado de reposo forman una red intermolecular de fuerzas de cohesión. Estas fuerzas evitan, en estado de reposo, un cambio de posición de elementos de volumen y dan a la sustancia un carácter de cuerpo sólido con una viscosidad casi infinita. Si las fuerzas efectivas externas son menores que las que forman la red o estructura tridimensional, solo se deforma elásticamente la estructura del cuerpo. Cuando las fuerzas aplicadas son tan grandes que pueden sobrepasar las fuerzas de unión en la red (es decir, se sobrepasa el límite de fluidez) la estructura se desmorona. Ahora, los elementos de volumen pueden variar su posición de manera irreversible ya que el sólido se ha transformado en líquido. Como se puede observar en la Figura 1.38, la curva de fluidez de los fluidos plásticos no empieza en el cero, sino que transcurre un tramo sobre la ordenada para separarse en el valor correspondiente al límite de fluidez que denominaremos  $\tau_0$ .

#### 1.5.3.2 FLUIDOS TIXOTRÓPICOS Y REOPÉCTICOS

Los fluidos tixotrópicos son fluidos no newtonianos que presentan una disminución de la viscosidad en dependencia con el tiempo de cizallamiento. Una vez finalizado el cizallamiento recuperan su viscosidad inicial tras un lapso de tiempo.

Muchas dispersiones cuando se encuentran en estado de reposo forman una estructura tridimensional debido a fuerzas de unión entre las moléculas que se denomina "Gel". Estas fuerzas son relativamente débiles comparadas con las fuerzas que mantienen a los átomos formando moléculas, y rompen fácilmente cuando se somete la dispersión a fuerzas de cizalla durante largo tiempo.



Cuando se desmorona la red o estructura de Gel, la viscosidad disminuye hasta que se alcanza el valor mínimo posible para un gradiente de velocidad constante dado. Este valor de viscosidad mínimo describe el estado "Sol". Una sustancia tixotrópica no solo tiene que aumentar su fluidez en dependencia con el tiempo, sino que tiene que recuperar su estructura de Gel tras un tiempo de reposo típico para cada sustancia y que se denomina "tiempo de regeneración". La transformación de Gel a Sol y de Sol a Gel es reproducible para dispersiones con tixotropía.

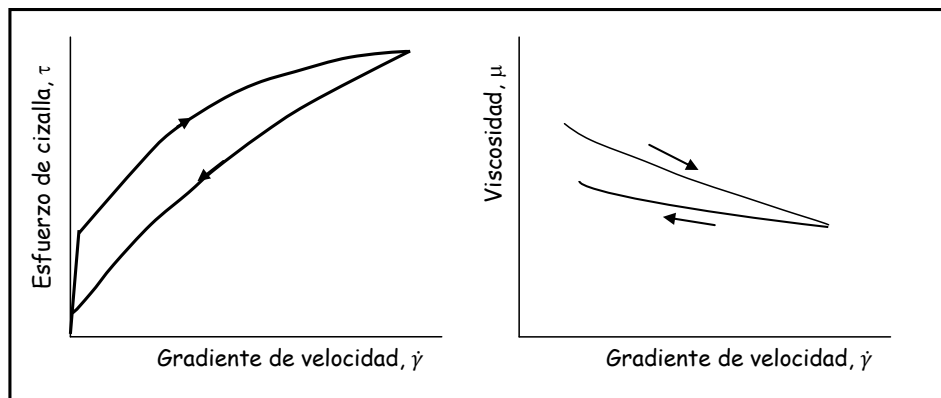


Fig. 1.40: Curvas de de Flujo y de Viscosidad para el comportamiento tixotrópico

Las curvas de viscosidad correspondientes a las curvas de fluidez muestran claramente que con el programa de gradiente de velocidad creciente y el tiempo de cizalladura igualmente creciente, la viscosidad decrece debido a la destrucción de la estructura de red y por el aumento de la orientación molecular. Con la disminución programada del gradiente de velocidad, en la segunda parte del ensayo, la viscosidad aumenta menos de lo que disminuyó en la primera parte, no llegando a alcanzar el valor original (Figura 1.40).

Los fluidos reopécticos muestran un comportamiento de fluidez en el que la viscosidad aumenta con la duración del cizallamiento y la viscosidad original solo puede recuperarse transcurrido un lapso de tiempo después de finalizado el



cizallamiento. Este proceso de aumento o disminución de la viscosidad, dependiente del tiempo de cizalla y de reposo, es perfectamente reproducible. Reopexia es lo contrario de tixotropía. Esto se pone claramente de manifiesto en el sentido de la dirección con que se unen la curva ascendente y la descendente. Las sustancias reopécticas muestran un sentido antihorario, de manera que, la curva para gradientes descendentes transcurre por encima de la curva obtenida para gradientes ascendentes. La auténtica reopexia se presenta muy rara vez, al contrario de la tixotropía.

A menudo se dictamina erróneamente reopexia cuando en algún caso se obtienen curvas descendentes por encima de las ascendentes. Un aumento de la viscosidad dependiente de la duración del cizallamiento también puede originarse cuando las sustancias sufren cambios físicos o químicos, o sea cuando gelifican, endurecen o, por ejemplo, pierden disolvente por evaporación. En todos estos casos no puede recuperarse de nuevo la viscosidad original al finalizar el cizallamiento. Mientras que las ramas de la curva de fluidez en una sustancia realmente reopéctica son coincidentes al realizar un programa varias veces, en los casos de gelificación, endurecimiento, etc. se obtienen siempre curvas de histéresis diferentes.

#### 1.5.4 FACTORES QUE AFECTAN A LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS

Los datos de viscosidad frecuentemente funcionan como una ventana a través de la cual se pueden observar otras características del material. La viscosidad es una propiedad fácil de medir y una herramienta muy valiosa para la caracterización. El tratamiento matemático del problema físico de un líquido deformado bajo la influencia de fuerzas es solo posible si se conocen y controlan aquellos factores que puedan afectar a las propiedades reológicas de los materiales (Brookfield, 2005:18-20).



#### 1.5.4.1 TEMPERATURA

Uno de los factores más importantes que pueden tener efecto sobre el comportamiento reológico de un material es la temperatura. Algunos materiales son bastante sensibles a la temperatura de forma que pequeñas variaciones en esta variable producen cambios significativos en los datos de viscosidad. Considerando el efecto de la temperatura en la viscosidad es esencial el estudio de aquellos materiales que van a estar sujetos a variaciones de la temperatura durante su uso o en el proceso.

#### 1.5.4.2 VELOCIDAD DE GIRO

Los fluidos no newtonianos tienden a ser la regla más que la excepción en el mundo real. Esto hace imprescindible el conocimiento de los datos reológicos de los materiales pues sería, por ejemplo, un completo desastre intentar bombear un fluido dilatante a través de un sistema, ya que conseguiríamos crear un sólido dentro de la bomba. Por tanto, el efecto de la velocidad de giro no debe ser desestimado.

Cuando un material debe ser sometido a distintas velocidades de giro durante el proceso de fabricación o uso, es esencial conocer la viscosidad a las velocidades de giro proyectadas. Si éstas no son conocidas se deben hacer estimaciones y las medidas de viscosidad se realizarán a velocidades de giro lo más cerca posible a las estimadas.

Es frecuente la imposibilidad de aproximarse a las velocidades de giro del proyecto que se esté realizando porque los valores se salgan de las especificaciones del viscosímetro. En este caso, es necesario realizar medidas a varias velocidades de giro y extrapolar los datos a los valores del proyecto. Este no es el método más seguro para obtener información, pero es frecuentemente la



---

única alternativa disponible sobre todo cuando las velocidades del proyecto son muy elevadas.

#### 1.5.4.3 HOMOGENEIDAD

Si la muestra a estudiar es una mezcla de dos componentes de diferente densidad, durante el ensayo para obtener la curva de flujo, el componente pesado puede sedimentar en el fondo quedando la mezcla resultante diluida. En estos casos, a las variaciones de viscosidad debidas al programa de gradientes de velocidad se sobrepondría un descenso de viscosidad a consecuencia de la variación en la composición de la mezcla.

#### 1.5.4.4 TIEMPO

El tiempo, obviamente, afecta a los materiales tixotrópicos o reopécticos. La edad de la muestra debe tenerse en cuenta cuando se seleccionan y preparan muestras para la medida de la viscosidad. Lo que le haya sucedido a la muestra con anterioridad a la medida de la viscosidad puede afectar significativamente al resultado, especialmente en fluidos sensibles al paso del tiempo. Los materiales tixotrópicos son especialmente sensibles a su historia previa. Su viscosidad dependerá de si ha sido agitada, mezclada o de cualquier otra actividad que produzca un efecto de cizalla en la muestra.

#### 1.5.4.5 FLUJO LAMINAR

El cizallamiento debe provocar solo un flujo laminar de las capas. Un efecto de homogeneización de muestras heterogéneas no puede esperarse o permitirse durante la medición. Los agitadores están contruidos para producir corrientes

---



turbulentas y con ello mezclar bien todos los componentes. Las corrientes turbulentas consumen más energía que una corriente laminar, y por ello se obtienen errores significativos del 50% o más cuando se varían las condiciones del ensayo y se superponen remolinos y turbulencias a una corriente inicialmente laminar.

### 1.5.5 MODELOS REOLÓGICOS

Los diversos tipos de comportamiento que se han descrito anteriormente se pueden representar por funciones matemáticas de un grado variable de complejidad. Estas funciones matemáticas expresan mediante una ecuación la relación entre la fuerza de cizalla y el gradiente de velocidad de deformación. Algunas de estas ecuaciones son simples intentos de ajuste de curvas, obteniéndose una relación empírica, por ejemplo, para la forma de la curva de esfuerzo cortante – velocidad de cizalladura, mientras que otras tienen algún fundamento teórico.

Uno de los modelos reológicos más conocido y utilizado para la caracterización tanto de fluidos pseudoplásticos como dilatantes es el modelo de *Ostwald-de Waele* o *ley de la potencia*:

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad [1.7]$$

donde  $\tau$  representa el esfuerzo cortante,  $\dot{\gamma}$  el gradiente de velocidad, y tanto  $k$  como  $n$  son parámetros de ajuste.

Este modelo es muy útil ya que la representación logarítmica de  $\tau$  frente a  $\dot{\gamma}$  es una recta que permite caracterizar los parámetros reológicos  $k$  y  $n$  (ambos positivos). Los parámetros anteriores son constantes para un fluido determinado:  $k$



es el índice de consistencia del fluido y como tal es una medida de la consistencia del fluido de manera que cuanto mayor sea su valor más viscoso será el fluido. La pendiente de la recta  $n$  recibe el nombre de índice de comportamiento del fluido y representa la desviación del comportamiento respecto al newtoniano. Cuanto más se aleje su valor de la unidad más acusadas serán las propiedades del fluido no newtoniano.

Dependiendo del valor de  $n$ , la ecuación del modelo describirá un comportamiento u otro de forma apropiada. Así cuando:

$n = 1$	→	Fluido newtoniano
$n < 1$	→	Fluido pseudoplástico
$n > 1$	→	Fluido dilatante

Esta ecuación difiere de la ecuación newtoniana en el aspecto importante de que las dimensiones de la constante  $k$  son función del exponente  $n$ , es decir,  $Pa \cdot s^n$  mientras que  $n$  es adimensional.

Para fluidos plásticos se emplea principalmente el *modelo de Herschel-Bulkley*, que es una ampliación de la ley de la potencia con el término correspondiente al umbral de fluencia  $\tau_0$ :

$$\tau = \tau_0 + k \cdot \dot{\gamma}^n \quad [1.8]$$

El comportamiento tixotrópico o reopéctico de las muestras puede estudiarse mediante modelos empíricos o bien mediante el estudio de los ciclos de histéresis. Los modelos empíricos utilizados son similares a los modelos presentados anteriormente, pero ampliados con la introducción de una función temporal del tipo  $t^{-p}$ , siendo  $p$  un parámetro adimensional que recibe el nombre de



*índice tixotrópico*. Otra forma de estudiar la tixotropía es mediante la realización de ciclos de histéresis y comparando el valor del área encerrada entre las curvas en cada experimento.

### 1.5.6 VISCOSÍMETROS ROTACIONALES

Los viscosímetros rotacionales están compuestos por distintas partes mecánicas que se pueden observar en la parte superior del esquema de la Figura 1.41, en donde se presenta un viscosímetro rotacional de husillo de disco analógico básico para que se distingan mejor sus componentes. Los viscosímetros digitales son más compactos y no permiten que se aprecien todas esas partes.

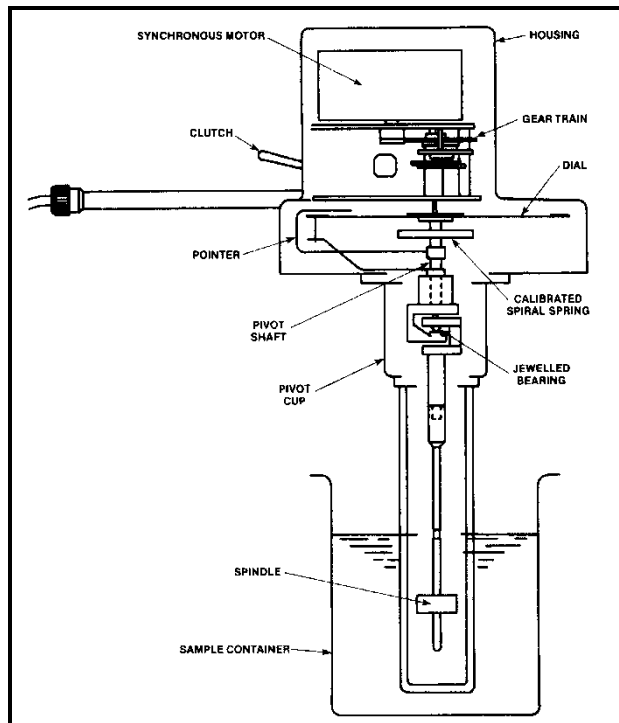
El motor y la transmisión de velocidad múltiple están localizados en la parte superior del aparato. La carcasa del viscosímetro contiene un muelle calibrado de berilio-cobre, un extremo del cual está unido al eje de un pivote, y el otro directamente a la escala. La escala está movida directamente por la transmisión y además hace girar el eje del pivote a través del muelle calibrado. En los modelos digitales la posición angular relativa del eje del pivote se detecta mediante un transductor rotatorio de desplazamiento variable, y se lee sobre una pantalla digital. El eje del pivote está apoyado sobre un cojinete de rubí y en el extremo contrario dispone de un tornillo roscado al que se le pueden acoplar bien distintos husillos o un sistema cono-plato.

En general, los viscosímetros rotacionales de husillo son aparatos que miden el par de torsión que es necesario aplicar para que el husillo ("spindle") sumergido en un fluido gire con una determinada velocidad. El husillo se hace girar mediante un motor, a través de un muelle calibrado tal como se ha comentado. La deformación del muelle, que depende de la viscosidad del fluido en el que está sumergido el husillo, viene indicada directamente como una cifra en la pantalla





(modelo digital) comprendida entre 0 y 100. Esta lectura representa el porcentaje del par de torsión máximo posible para este muelle. Cada tipo de viscosímetro tiene un tipo de muelle distinto. Utilizando con el motor una transmisión de velocidad múltiple, y diversos husillos intercambiables, se puede cubrir un gran intervalo de viscosidades.



*Fig. 1.41: Viscosímetro analógico básico*

Para una viscosidad alta, la fuerza viscosa o resistencia al flujo (indicada por el grado de torsión del muelle) es proporcional a la velocidad de rotación del husillo y está relacionada con su forma y tamaño. La fuerza de rozamiento aumentará cuando lo haga el tamaño del husillo y/o la velocidad de giro. De aquí se deduce que para una geometría del husillo y una velocidad de giro



determinadas, un aumento de la viscosidad vendrá reflejado en un aumento de la deformación del muelle.

En cualquier modelo de viscosímetro rotacional de husillo, el valor mínimo de la viscosidad que se puede medir se obtiene utilizando el husillo más grande girando a la mayor velocidad; y el valor máximo se obtiene utilizando el husillo más pequeño girando a la menor velocidad.

Por su parte, el viscosímetro rotacional de cono-plato es un aparato que mide el par de torsión que es necesario aplicar para que un elemento cónico móvil, en contacto con un fluido que está colocado en el espacio que queda entre el cono y una placa plana estacionaria, gire con una determinada velocidad. Para una viscosidad dada, la fuerza viscosa o resistencia al flujo (indicada por el grado de torsión del muelle) es proporcional a la velocidad de rotación del cono y está relacionada con su radio y con el ángulo que forma con la placa. La fuerza de rozamiento aumentará cuando lo haga el tamaño del cono y/o la velocidad de giro, o cuando disminuya el ángulo entre el cono y la placa.

Los viscosímetros de cono y plato tienen una geometría de la que puede deducirse de forma teórica que producen una velocidad de deformación constante y un esfuerzo cortante constante sobre el fluido que se encuentra en contacto con las paredes del cono. A partir de sus dimensiones puede deducirse ese esfuerzo cortante y esa velocidad de deformación sobre la superficie externa, y por lo tanto la viscosidad aparente como cociente entre ambas.

Para todos los modelos de viscosímetros Brookfield de cono y plato, se puede demostrar que la velocidad de deformación ( $s^{-1}$ ) sobre la superficie lateral del cono que se encuentra en movimiento se puede calcular teóricamente con la expresión:



$$\dot{\gamma} = \frac{\omega}{\sin\theta} = \left[ \frac{2 \cdot \pi \cdot N}{60} \right] \frac{1}{\sin\theta} \quad [1.9]$$

siendo  $N$  la velocidad de giro (rpm) y  $\theta$  el ángulo que forma el cono con la placa.

El esfuerzo o tensión rasante ( $\text{dinas/cm}^2$ ) sobre la superficie lateral del cono viene dada por la ecuación [1.10]:

$$\tau = \frac{\left[ T_{\max} \cdot \frac{E}{100} \right]}{\frac{2}{3} \cdot \pi \cdot R^3} \quad [1.10]$$

siendo  $T_{\max}$  el par de torsión máximo correspondiente al viscosímetro rotacional,  $E$  es la lectura de la escala del viscosímetro (%) y  $R$  es el radio del cono (cm).

Los viscosímetros Brookfield garantizan una precisión de  $\pm 1$  en la medida del par de torsión correspondiente a toda la escala, para cada combinación de husillo de disco o de cono-plato y de velocidad que se utilice. La reproducibilidad es del  $\pm 0,2\%$ .

La precisión de una lectura de viscosidad particular depende de la lectura real de la escala. Normalmente, la precisión del valor de la viscosidad irá aumentando al ir acercándose a 100 la lectura de la escala. Esto se debe a que la precisión de  $\pm 1$  sobre la escala total se aplica a todas las lecturas, y representa un porcentaje de error menor conforme va aumentando la lectura. Por esta razón, no deben tenerse en cuenta las medidas en las que la lectura del par de torsión sea inferior a 10 (10% del par de torsión máximo). En estos casos se recomienda utilizar una velocidad mayor o si es posible otra combinación cono-plato o husillo de disco, según el caso.





---

## 2. ANTECEDENTES E INTERÉS DEL ESTUDIO

---





---

## 2 ANTECEDENTES E INTERÉS DEL ESTUDIO

En la actualidad existe una clara tendencia a la reducción de productos tóxicos en las formulaciones de pinturas debido a la gran conciencia social sobre su influencia negativa en el medio ambiente y en la salud.

Cada vez las leyes para el control medioambiental son más restrictivas y cada vez hay más productos químicos avalados por estudios científicos que demuestran su impacto desfavorable sobre el medio ambiente y sobre la salud.

Por otra parte el sector del automóvil requiere, para permanecer en el mercado, una reducción continua de precios manteniendo las altas prestaciones del producto final. Hablar de cataforesis, como se ha comentado en la introducción, en la industria del automóvil es sinónimo de calidad y protección. La cataforesis conjuga protección y buen acabado, cualidades que llevaron a la industria del automóvil a iniciar su utilización en 1977. Desde entonces son muchos los avances experimentados por esta técnica.

El desarrollo de los productos con un bajo contenido en contaminantes (disolventes en su mayoría) es un objetivo prioritario en las empresas de producción de pinturas, realizándose numerosos estudios para determinar la funcionalidad de los productos con menor proporción de disolventes.

Dentro de este marco, y siguiendo con esta estrategia, se produjo un cambio en la formulación de la pasta catiónica, fabricada en la planta de PPG en Quart de Poblet, en dos direcciones:



1. Cambio en la resina de molienda, pasando de utilizar una formulación con un alto contenido en disolventes orgánicos a una formulación con menor contenido en disolventes.
2. Cambio de la resina de poliuretano presente en la resina de molienda para conseguir:
  - Menor temperatura de curado del producto final, lo que tuvo como consecuencia una menor evaporación del resto de disolventes presentes en la fórmula.
  - Menor amarilleamiento de la película aplicada, debido a que los vapores que se producen durante el curado con la nueva resina de poliuretano amarillean menos que los producidos por la que se usaba originalmente.
  - Abaratamiento de costes de producción debido a que la nueva resina de poliuretano presentaba un precio inferior a la utilizada anteriormente.
  - Mejora de las prestaciones del producto acabado.

Sin embargo, durante el proceso de industrialización de las nuevas fórmulas en nuestras instalaciones, aparecieron problemas de sedimentación en tuberías y equipos, así como un bloqueo de los mismos como consecuencia de las altas viscosidades alcanzadas en las suspensiones. En la Figura 2.1 podemos observar sedimento en la parte izquierda de la tubería y el producto de alta viscosidad bloqueando el 50% de la misma, mientras que en la Figura 2.2 se observa como, aproximadamente el 90% de la cámara del molino, ha quedado bloqueada por el aumento de la viscosidad del producto.





*Fig. 2.1: Estado de una tubería por donde ha pasado el producto*

Dichos problemas provocaron:

1. Un aumento del tiempo de ciclo y, en consecuencia, una disminución de la capacidad de producción.
2. La introducción de ensayos preventivos durante el proceso, duplicándose los controles.
3. Una carencia de sistemática para resolver los problemas, por desconocimiento de la raíz de los mismos.



*Fig. 2.2: Molino bloqueado por el aumento de la viscosidad de la pasta madre*



---

Con esta tesis se pretende estudiar las causas que originan los problemas anteriormente descritos durante la fase de industrialización, para poder eliminar o minimizar sus consecuencias en el mínimo tiempo posible, y poder pasar de la fase de industrialización a la fase de producción en serie.



---

### 3. OBJETIVO

---





### 3 OBJETIVO

Como consecuencia de lo anteriormente expuesto, esta tesis se ha centrado en el desarrollo de un método de ensayo capaz de detectar anomalías durante la producción de las pastas, y en el estudio de las variables de proceso que provocan un aumento de la viscosidad durante el proceso de fabricación. Por otra parte se tratará de describir la relación entre estos efectos negativos y los parámetros significativos del proceso, con el fin de evitar o minimizar la aparición de los mismos sin realizar cambios en la formulación del producto. Por lo tanto, esta tesis se desarrollará tratando de encontrar los parámetros óptimos del proceso, realizando una correcta industrialización, sin entrar en la optimización de la formulación de las pastas catiónicas.

Para la consecución de este objetivo, se seguirá la siguiente programación en las investigaciones:

1. Desarrollo de un nuevo método de ensayo, basado en un test preventivo de filtración, que permita a los operadores de fabricación detectar las diferentes anomalías que pueden suceder durante las etapas de producción. Actualmente, al final del proceso de fabricación y previo al filtrado del producto, se realiza un ensayo de placa en L (definido en el apartado 5.2.1.2), en el que no se detectan fácilmente qué tipo de anomalías durante el proceso de producción han provocado los diferentes defectos observados en la placa. Por otra parte, se va a establecer una correlación entre el nuevo método de ensayo y el ensayo de la placa en L, ya que será éste el que finalmente decida la aceptación del producto por el cliente.



2. Determinación de las variables que provocan el aumento de viscosidad durante el proceso. Para ello se estudiará la variación de la viscosidad con el gradiente de velocidad, con la temperatura y con el tiempo. Se tratará de averiguar bajo qué condiciones la pasta muestra el comportamiento anómalo indicado y cuál de sus componentes provoca el mismo, estableciendo una correlación entre el comportamiento de la pasta y el del componente. Por otra parte, se tratará de encontrar la causa que provoca la variación de la viscosidad de este o estos componentes de la pasta, y encontrar un modelo capaz de predecir este aumento de viscosidad.

Para optimizar los ensayos a realizar en esta investigación se utilizará una base estadística, cuya descripción se desarrolla en el apartado 4.



---

## 4. BASE ESTADÍSTICA: TRATAMIENTO TEÓRICO DEL ANÁLISIS DE REGRESIÓN

---







---

## 4 BASE ESTADÍSTICA: TRATAMIENTO TEÓRICO DEL ANÁLISIS DE REGRESIÓN

De acuerdo con lo que aparece en los apartados 5 y 6, para el análisis de los datos estudiados en esta tesis se realizan ensayos de regresión. Por esto, se considera conveniente hacer una introducción teórica sobre la base estadística que se pretende utilizar.

### 4.1 POBLACIÓN Y MUESTRA, PARÁMETROS Y ESTADÍSTICOS

Una población es una colección o totalidad de posibles individuos, objetos o medidas de interés sobre los que se hace un estudio con el fin de acrecentar el conocimiento que se tiene acerca de ellos. Las poblaciones pueden ser finitas o infinitas. Si es finita y pequeña se pueden medir todos los individuos para tener un conocimiento "exacto" de las características de esa población. Si la población es infinita o muy grande, es imposible y muy costoso medir a todos los individuos por lo que en ese caso se tendrá que sacar una muestra representativa de dicha población, y en base a las características medidas en la muestra (estadísticos) se podrán hacer afirmaciones acerca de los parámetros de toda la población (Figura 4.1).

Es importante conseguir que las muestras sean representativas, en el sentido de que contengan los aspectos clave que se desean analizar en la población. Una forma de lograr esa representatividad es diseñar de manera adecuada un muestreo aleatorio, donde la selección no se haga con ningún sesgo en una dirección que favorezca la inclusión de ciertos elementos en particular, sino



que todos los elementos de la población tengan las mismas oportunidades de ser incluidos en la muestra.

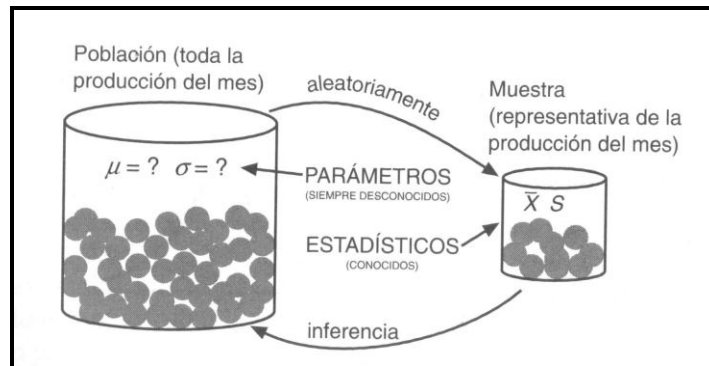


Fig. 4.1: Relación entre población y muestra, parámetros y estadísticos (Gutiérrez & De la Vara, 2003:27)

El objetivo de una inferencia estadística es hacer afirmaciones válidas acerca de la población o proceso en base a la información contenida en una muestra. La inferencia estadística, que por lo general se divide en estimación y prueba de hipótesis, se apoya en cantidades o datos estadísticos calculados a partir de las observaciones en la muestra.

Un estadístico se define como cualquier función de los datos muestrales que no contiene parámetros desconocidos (media, desviación típica, ...). Un aspecto clave en la interpretación y utilización de cualquier estadístico es que es una variable aleatoria, ya que su valor depende de los elementos que son seleccionados en la muestra, y por lo tanto varía de una muestra a otra. La forma de tomar en cuenta este hecho es conocer la distribución de probabilidad de cada estadístico.

La distribución de probabilidad de una variable aleatoria  $X$  es una descripción del conjunto de valores posibles de  $X$ , con la probabilidad asociada a



cada uno de estos valores. La distribución se muestra en una tabla que relaciona los posibles valores con la probabilidad de que ocurra cada uno de ellos, o también se representa por medio de una función.

Las distribuciones de probabilidad de mayor utilización en intervalos de confianza y pruebas de hipótesis son las siguientes: distribución normal, t de Student, ji cuadrada y F (Figura 4.2).

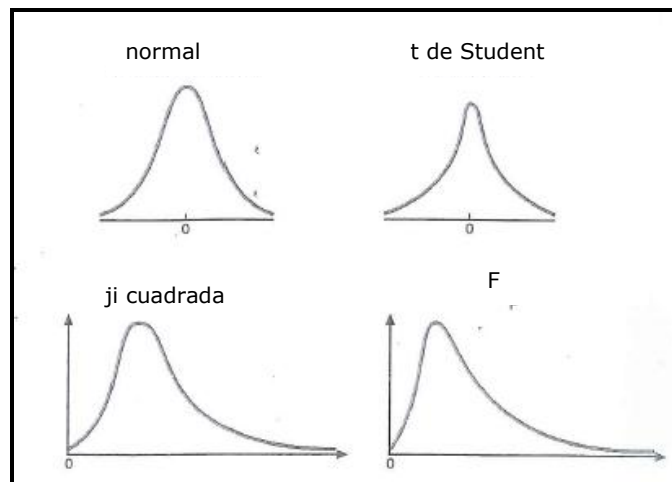


Fig. 4.2: Distribuciones de probabilidad de más uso en inferencia (Gutiérrez & De la Vara, 2003:28)

La distribución normal está completamente definida por sus parámetros que son la media ( $\mu$ ) y la desviación estándar ( $\sigma$ ). Ésta es la única de las cuatro distribuciones, cuya curva es única para cualquier tamaño muestral, por ello existen tablas que proporcionan cualquier área o probabilidad de interés bajo esta curva. Para el resto de las distribuciones será necesario conocer el tamaño muestral, y por consiguiente los grados de libertad. En estadística grados de libertad es un estimador del número de categorías independientes en un test en particular o experimento estadístico.



Las distribuciones normal y t de Student sirven para hacer inferencias sobre las medias; la distribución ji-cuadrada es de utilidad para hacer inferencias sobre varianzas y la distribución F se utiliza para comparar varianzas.

## 4.2 PLANTEAMIENTO DE UNA HIPÓTESIS ESTADÍSTICA

Una hipótesis estadística es una afirmación sobre los valores de los parámetros de una población o proceso, que es susceptible de probarse a partir de la información contenida en una muestra representativa de dicha población (Gutiérrez & De la Vara, 2003:36).

En el análisis estadístico primero se plantea una hipótesis, y después se hacen las pruebas para verificar la veracidad o falsedad de la misma. Por tanto, la prueba de hipótesis es un procedimiento basado en la evidencia muestral y la teoría de probabilidad, que se emplea para determinar si la hipótesis es una afirmación razonable y se realiza mediante un procedimiento sistemático. La Figura 4.3 (Cruz, 1997) muestra los cinco pasos a seguir para determinar la viabilidad de una hipótesis nula.

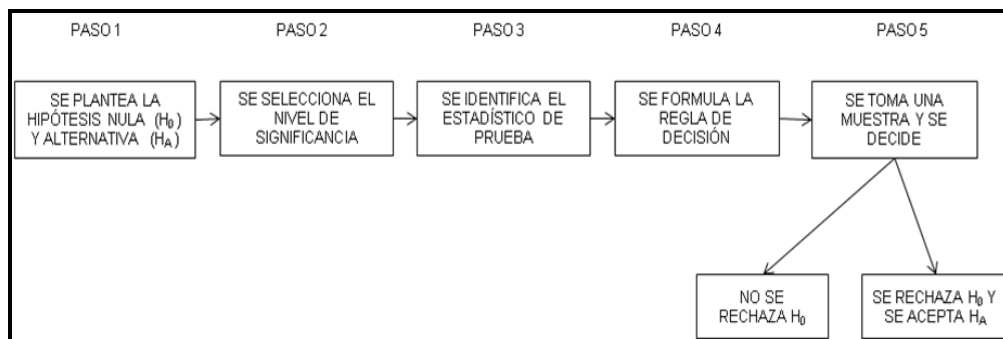


Fig. 4.3: Cinco pasos de la prueba de hipótesis nula



#### 4.2.1 PLANTEAMIENTO DE LA HIPÓTESIS NULA Y DE SU ALTERNATIVA

La hipótesis nula ( $H_0$ ) es la que deseamos contrastar, mientras que la hipótesis alternativa ( $H_A$ ) es cualquier hipótesis que difiera de la hipótesis nula. La hipótesis nula siempre tiene un signo de igualdad con respecto al valor especificado del parámetro, mientras que la hipótesis alternativa nunca contiene signo de igualdad con respecto al mismo (Torino, 1997).

En general, la estrategia a seguir para probar una hipótesis es suponer que la hipótesis nula es verdadera, y en caso de ser rechazada por la evidencia que aportan los datos, se estará aceptando la hipótesis alternativa.

#### 4.2.2 SELECCIÓN DEL NIVEL DE SIGNIFICANCIA

El nivel de significancia ( $\alpha$ ) es la probabilidad de rechazar la hipótesis nula cuando es verdadera. También se denomina nivel de riesgo o error de tipo I, término más adecuado, ya que indica el riesgo de rechazar la hipótesis nula, siendo en realidad verdadera.

A  $\alpha$  se le conoce también como significancia dada de la prueba y es la probabilidad de la región o intervalo de rechazo; su valor se especifica por parte del investigador desde que planea el estudio. Generalmente se utilizan los valores  $\alpha=0,01$  ó  $0,05$ , dependiendo del riesgo que se quiera admitir en la conclusión. Cuanto más pequeño es el valor de  $\alpha$ , se requiere más evidencias para rechazar  $H_0$ . Por ejemplo, si la acción a tomar después de rechazar  $H_0$  implica una inversión fuerte de recursos, se recomienda utilizar  $\alpha=0,01$  para tener mayor confianza de que la decisión será la adecuada. Si la decisión no implica una inversión fuerte, es suficiente trabajar con  $\alpha=0,05$ , que es el valor más utilizado para este riesgo. No



necesariamente un valor más pequeño de  $\alpha$  será mejor, ya que si se admite poco riesgo ( $\alpha \leq 0,01$ ), se está reduciendo la posibilidad de realizar muchos cambios que serían positivos para la empresa. Utilizar  $\alpha=0,05$  significa que por cada 100 veces que se aplica el procedimiento y se rechaza  $H_0$ , se espera que en promedio 95 veces tal decisión sea la correcta.

El nivel de confianza  $(1-\alpha)$  indica la probabilidad de aceptar la hipótesis planteada, cuando es verdadera en la población.

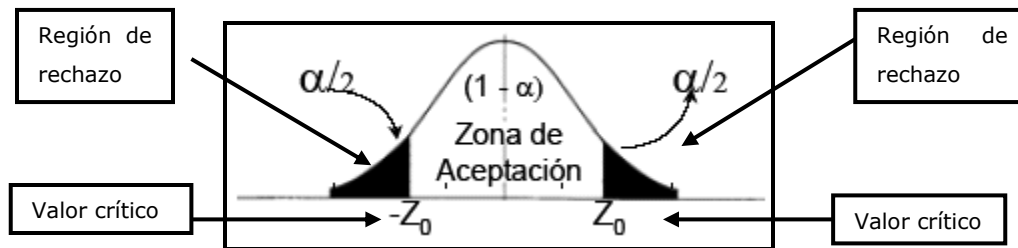


Fig. 4.4: Zonas de aceptación y de rechazo para una prueba bilateral (Cruz, 1997)

El valor crítico divide la distribución de muestreo en dos regiones, una región de rechazo (conocida como región crítica) y una región de no rechazo (aceptación). Si el estadístico de prueba cae dentro de la región de aceptación, no se puede rechazar la hipótesis nula (Figura 4.4).

La región de rechazo puede considerarse como el conjunto de valores del estadístico de prueba que no tiene posibilidad de presentarse si la hipótesis nula es verdadera. Por otro lado, estos valores no son tan improbables de presentarse si la hipótesis nula es falsa. El valor crítico separa la región de no rechazo de la de rechazo.



#### 4.2.3 EL RIESGO DE UNA DECISIÓN EQUIVOCADA: ERRORES DE TIPO I Y DE TIPO II

Probar una hipótesis estadística es una decisión probabilística, por lo que existe el riesgo de cometer un error de tipo I o de tipo II. El primero ocurre cuando se rechaza la hipótesis nula ( $H_0$ ), siendo ésta verdadera, y el error de tipo II sucede cuando se acepta  $H_0$  siendo falsa. En toda prueba de hipótesis cada tipo de error tiene una probabilidad de ocurrir. Con  $\alpha$  y  $\beta$  se denotan las probabilidades de los errores de tipo I y de tipo II, respectivamente. Así:

$\alpha = P\{\text{error tipo I}\} = \text{probabilidad de rechazar } H_0, \text{ siendo verdadera}$

$\beta = P\{\text{error tipo II}\} = \text{probabilidad de aceptar } H_0, \text{ siendo falsa}$

A  $(1-\beta)$  se le llama potencia de la prueba y es la probabilidad de rechazar  $H_0$  cuando es falsa. Así mismo,  $\beta$  es una función de  $n$  (tamaño muestral), de  $\delta$  (diferencias que se quieren detectar) y de  $\alpha$  (probabilidad de error tipo I).

Por lo general, en las pruebas de hipótesis se especifica el valor de  $\alpha$  y se diseña la prueba de tal forma que el valor de  $\beta$  sea pequeño (se recomienda un valor de 0,1) (Gutiérrez & De la Vara, 2003:39-41). Esto es, la probabilidad de error de tipo I se controla directamente, mientras que la probabilidad de error de tipo II se controla indirectamente con el tamaño de la muestra, ya que a más datos  $\beta$  será menor. En otras palabras, con una muestra grande es mayor la potencia de la prueba, es decir, se incrementa la probabilidad de rechazar  $H_0$  si ésta es falsa. Se puede afirmar que, en general, es deseable que una prueba estadística sea potente.

Una forma de calcular el tamaño muestral consiste en la utilización de las "Operating-Characteristic Curves" (Curvas OC) (Montgomery, 2005:111),



mostradas en la Figura 4.5, en las que se representa la relación  $\beta$  con  $n$  y  $\delta$  a una  $\alpha$  fijada. En el eje de abcisas se representa el parámetro  $d$  definido por la ecuación [4.1], mientras que en el eje de ordenadas se representa  $\beta$ .

$$d = \frac{|\delta|}{\sigma} \quad [4.1]$$

En esta figura se puede observar que:

- Cuanto mayores son las diferencias que se pretenden encontrar (mayor valor de  $\delta$ ), más pequeño es el error de tipo II, fijados el tamaño muestral ( $n$ ) y el error de tipo I ( $\alpha$ ).
- A medida que el tamaño muestral aumenta, la probabilidad de error de tipo II disminuye para un  $\delta$  y  $\alpha$  dados. Esto significa que, para detectar una diferencia especificada, el test es más potente a medida que incrementamos el tamaño de muestra (Montgomery, 2005:110-111).

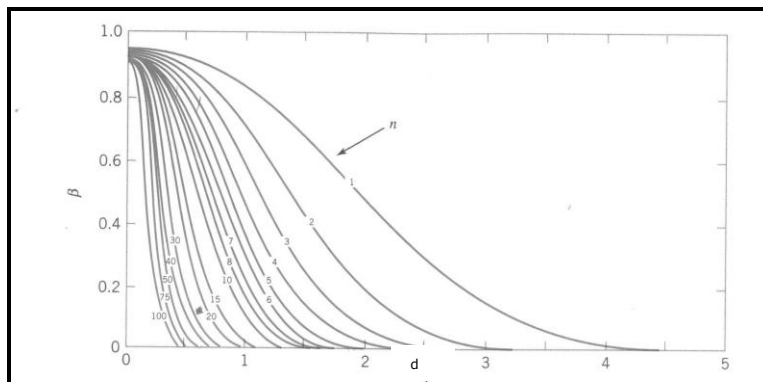


Fig. 4.5: "Operating Characteristic Curves" para el test de probabilidad normal bilateral con  $\alpha=0,05$





Las curvas OC son muy útiles para determinar el tamaño muestral necesario para detectar diferencias especificadas con una probabilidad determinada.

#### 4.2.4 ESTADÍSTICO DE PRUEBA

Probar la hipótesis consiste en investigar, en base a la evidencia contenida en una muestra adecuadamente seleccionada, si lo afirmado por la hipótesis nula es verdad o no. La estrategia para probar la hipótesis parte del supuesto de que  $H_0$  es verdadera y, si los resultados de la investigación contradicen en forma suficiente dicho supuesto, entonces se rechaza  $H_0$  y se acepta la hipótesis alternativa. En el caso de que los resultados de la investigación no demuestren claramente la falsedad de  $H_0$ , ésta no se rechaza. Esto es, la hipótesis nula es verdadera mientras no se demuestre lo contrario.

Una vez planteada la hipótesis, se toma una muestra aleatoria de la población en estudio o se obtienen datos mediante un experimento planeado de acuerdo a la hipótesis. El estadístico de prueba es un número calculado a partir de estos datos y el valor asignado a la hipótesis nula, cuya magnitud permite discernir si se rechaza o acepta la hipótesis nula  $H_0$ . Al conjunto de posibles valores del estadístico de prueba que llevan a rechazar  $H_0$  se le llama región o intervalo de rechazo para la prueba, y a los posibles valores donde no se rechaza  $H_0$  se le llama región o intervalo de aceptación, tal y como se ha mostrado en la Figura 4.4.

El estadístico de prueba es un número que contiene información muestral respecto al parámetro de interés, y que bajo el supuesto de que  $H_0$  es verdadera sigue una distribución de probabilidad conocida (Gutiérrez & De la Vara, 2003:38).



#### 4.2.5 PRUEBA DE UNA Y DOS COLAS (UNILATERALES Y BILATERALES)

La ubicación de la región o intervalo de rechazo depende de si la hipótesis es bilateral o unilateral. Una hipótesis es bilateral cuando la hipótesis alternativa ( $H_A$ ) es del tipo "no es igual", y son unilaterales cuando la alternativa es del tipo "mayor que" o "menor que". Cuando es bilateral, la región de rechazo está repartida equitativamente en ambas colas de la distribución del estadístico de prueba. Si la hipótesis es unilateral, la evidencia en contra de la hipótesis nula se ubica en un solo lado de la distribución, esto es, la región de rechazo se concentra solo en una de las colas. Por ejemplo, una desigualdad "menor que" en la hipótesis alternativa, indica que la región o intervalo de rechazo se ubica en el lado izquierdo de la distribución del estadístico ( $t_0$  si corresponde a una distribución t-Student, Figura 4.2). Por otra parte, en una desigualdad "distinto de" en la hipótesis alternativa, la región de rechazo se reparte por igual en las dos colas de la distribución. Los números  $-t_{\alpha/2}$  y  $t_{\alpha/2}$  separan la región de aceptación de la de rechazo, y se leen en la tabla de distribución del estadístico para el valor de  $\alpha$  deseado. Conviene enfatizar que la región de rechazo no es el área sombreada bajo las curvas de la Figura 4.4, sino los valores en el eje X que están en esa zona; la zona sombreada, que tiene un área  $\alpha$ , corresponde a la probabilidad de la región de rechazo.

#### 4.2.6 CRITERIOS DE RECHAZO

Existen dos criterios equivalentes para decidir cuándo rechazar la hipótesis nula y en consecuencia aceptar la hipótesis alternativa.

- Estadístico de prueba vs. valor crítico. Este método consiste en rechazar  $H_0$ , si el estadístico de prueba cae en la región de rechazo que está delimitada por el valor crítico. El valor crítico es el número que se lee en



tablas de la distribución de referencia, y es el valor que separa las regiones de aceptación y de rechazo. Este método es el que da menos información adicional sobre la decisión tomada.

- Significancia observada vs. significancia predefinida. Tal y como se definió anteriormente, la significancia predefinida ( $\alpha$ ) es el riesgo máximo que el experimentador está dispuesto a correr de rechazar  $H_0$  indebidamente (error tipo I). La significancia observada o calculada, también conocida como p-value o valor-p, es el área encerrada por la distribución de referencia "más allá del estadístico de prueba" (Montgomery, 2005:101).

Si se trabaja de forma manual es más sencillo probar la hipótesis calculando el estadístico de prueba,  $t_0$ , y verificando si cae en la región de rechazo o aceptación. Por ejemplo, si la hipótesis alternativa planteada es del tipo "menor que", se rechazará  $H_0$ , si  $t_0 < -t_{\alpha}$ ; mientras que si la hipótesis alternativa planteada es del tipo "no igual a" se rechazará  $H_0$  si  $t_0 < -t_{\alpha/2}$  o  $t_0 > t_{\alpha/2}$  o si  $|t_0| > t_{\alpha/2}$  (Figura 4.6). En cambio, si se trabaja con un software estadístico es más directo y conveniente basarse en el criterio del p-value, el cual para cualquier hipótesis debe ser menor que  $\alpha$  para poder rechazar  $H_0$  (Gutiérrez & De la Vara, 2003:43).

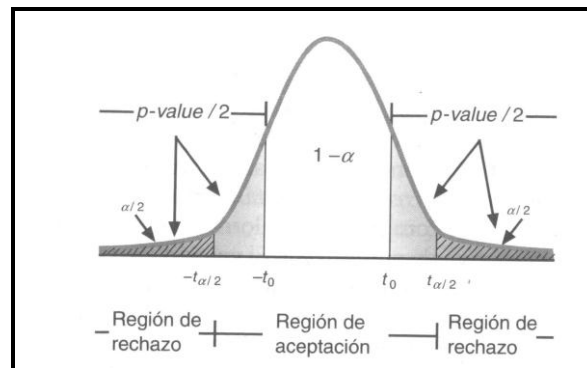


Fig. 4.6: Criterios de aceptación y de rechazo



### 4.3 ANÁLISIS DE REGRESIÓN LINEAL SIMPLE

El análisis de regresión tiene como objetivo modelar en forma matemática el comportamiento de una variable respuesta en función de una o más variables independientes (factores). El análisis de regresión puede usarse para explicar la relación entre variables. Para ello son necesarios datos, los cuales pueden obtenerse a partir de experimentos planeados, de observaciones, de registros no controlados o de registros históricos.

Podemos clasificar las variables correlacionadas de acuerdo con el siguiente tipo de correlación:

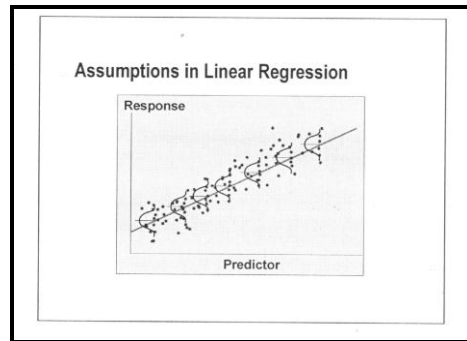
- Positiva: la variable respuesta tiende a incrementar su valor cuando la variable independiente incrementa su valor.
- Negativa: la variable respuesta tiende a disminuir su valor cuando la variable independiente incrementa su valor.
- Cero: no hay una relación lineal entre las dos variables.

Pero además, en regresión lineal se asume que:

- La variable respuesta y la variable independiente están relacionadas linealmente.
- Los valores de los datos son independientes y normalmente distribuidos para cada valor de la variable independiente.
- La varianza sobre la línea ajustada es constante. En la Figura 4.7 (Langford & col., 2003:3.10-3.11) se puede observar cómo para cada valor calculado



por el modelo existe una población de valores observados cuya varianza respecto al valor calculado es constante.



*Fig. 4.7: Presunciones en el análisis de regresión lineal*

Por lo tanto, la realización de un análisis de regresión simple requiere los siguientes pasos:

- Obtener un modelo matemático que explique la relación entre X e Y.
- Evaluar si el modelo (línea de ajuste) explica adecuadamente esta relación entre X e Y, mediante las pruebas de hipótesis.
- Comprobar la adecuación del modelo, es decir, si el modelo cumple las premisas que se asumen en el análisis de regresión lineal.
- Evaluar la calidad del ajuste, es decir, determinar si el modelo permite hacer estimaciones con calidad.



#### 4.3.1 OBTENCIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO

Supongamos que las variables X e Y están relacionadas linealmente, y que para cada valor de X, la variable dependiente Y toma valores aleatorios. Es decir, que cada observación de Y puede ser descrita por el modelo representado por la ecuación (Gutiérrez & De la Vara, 2003:417-426):

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X + \varepsilon \quad [4.2]$$

donde  $\varepsilon$  es un error aleatorio con media cero y varianza  $\sigma^2$ . También se va a suponer que los errores aleatorios no están correlacionados. La ecuación anterior es conocida como modelo de regresión lineal simple. Bajo el supuesto de que este modelo es adecuado, y como el valor esperado del error es cero, se puede ver que el valor esperado de la variable Y, para cada valor de X,  $E(Y/X)$ , está dado por una línea recta, tal y como muestra la ecuación:

$$E(Y/X) = \beta_0 + \beta_1 X \quad [4.3]$$

donde  $\beta_0$  y  $\beta_1$  son parámetros del modelo y son constantes desconocidas. Por tanto, para tener bien especificada la ecuación que relaciona las dos variables será necesario estimar los dos parámetros, que tienen los siguientes significados:  $\beta_0$  es el punto en el cual la línea recta del modelo intercepta o cruza el eje Y, y  $\beta_1$  es la pendiente de dicha línea.

Para entender la relación que existe entre X e Y se representan los pares de datos en un diagrama de dispersión (Figura 4.8). En esta Figura se puede observar que entre X e Y existe una correlación lineal, por lo que es razonable suponer que la relación entre las dos variables la explique un modelo de regresión lineal. Así cada observación de Y se podrá expresar como se indica en la ecuación:



$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_i + \varepsilon_i \quad [4.4]$$

con  $i=1, 2, \dots, n$ , siendo  $n$  el número de observaciones. Para estimar  $\beta_0$  y  $\beta_1$ , se buscará la recta que mejor explique el comportamiento de los datos en el diagrama de dispersión de la Figura 4.8. En otras palabras, se debe encontrar la recta que pasa más cerca de todos los puntos. Un procedimiento para ajustar la mejor recta, y por tanto estimar  $\beta_0$  y  $\beta_1$ , es el método de mínimos cuadrados, el cual consiste en lo siguiente: si de la ecuación [4.4] despejamos los errores, los elevamos al cuadrado y los sumamos, obtenemos la ecuación:

$$S = \sum_{i=1}^n (\varepsilon_i)^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - [\beta_0 + \beta_1 x_i])^2 \quad [4.5]$$

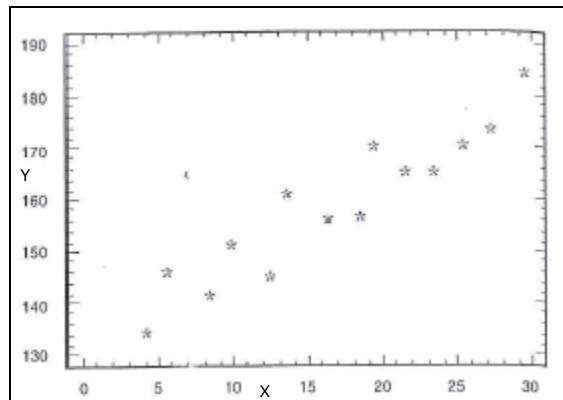


Fig. 4.8: Diagrama de dispersión, en el cual se representan las parejas de datos (X, Y)

Se trata, pues, de encontrar los valores de  $\beta_0$  y  $\beta_1$  que minimizan la suma de los cuadrados de los errores. Esto es, se trata de ajustar la recta de forma que la suma de los cuadrados de las distancias en forma vertical de los puntos a la recta se minimice, como se muestra en la Figura 4.9.

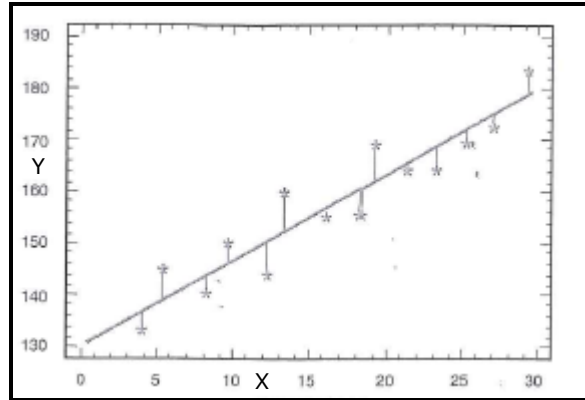


Fig. 4.9: Ajuste de la recta por mínimos cuadrados

Una forma de determinar gráficamente si existe correlación, es dibujar en un gráfico la línea recta correspondiente al valor medio de la respuesta y la línea ajustada por el modelo. Si la línea de regresión es útil, los puntos tienden a estar más cerca de la línea ajustada que de la línea media horizontal. Si la línea de regresión no es útil, los puntos no se encuentran de forma apreciable más cerca de la línea ajustada que de la línea media horizontal.

El procedimiento matemático para minimizar los errores, es decir, para minimizar la suma de la ecuación [4.5], y así encontrar los estimadores de mínimos cuadrados de  $\beta_0$  y  $\beta_1$ , es el de derivar  $S$  respecto a  $\beta_0$  ( $\frac{\partial S}{\partial \beta_0}$ ), y respecto a  $\beta_1$  ( $\frac{\partial S}{\partial \beta_1}$ ), e igualar las dos ecuaciones resultantes a cero. Con esto se obtienen dos ecuaciones simultáneas con dos incógnitas ( $\beta_0$  y  $\beta_1$ ), que tienen solución única, la cual viene dada por las ecuaciones:

$$\text{Valor estimado de la pendiente } \hat{\beta}_1 = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} \quad [4.6]$$





Valor estimado de la ordenada en el origen  $\hat{\beta}_0 = \bar{y} - \hat{\beta}_1 \bar{x}$  [4.7]

donde:

$$S_{xy} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \sum_{i=1}^n x_i y_i - \frac{(\sum_{i=1}^n x_i)(\sum_{i=1}^n y_i)}{n}$$
 [4.8]

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n x_i)^2}{n}$$
 [4.9]

$\bar{x}$  e  $\bar{y}$  son las medias muestrales de las dos variables, X e Y, que se calculan mediante las ecuaciones:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$
 [4.10]

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n}$$
 [4.11]

La línea recta que mejor explicará la relación entre X e Y será la indicada en la ecuación:

$$\hat{Y} = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 X$$
 [4.12]

siendo:

$\hat{Y}$  = valor esperado de la variable respuesta

$\hat{\beta}_0$  = valor estimado de  $\beta_0$



$\hat{\beta}_1$  = valor estimado de  $\beta_1$

La ecuación [4.12] se puede usar para estimar el valor promedio de  $Y$  esperado para cualquier valor de  $X$ , pero esta estimación será más precisa en la medida en que  $X$  esté dentro del intervalo de los valores con los que se hizo la estimación. Así para cada  $x_i$  con el que se experimentó, se puede estimar  $\hat{y}_i$  en base al modelo. La diferencia entre lo observado y lo estimado es una estimación del error  $\varepsilon_i$ . Esta estimación recibe el nombre de residuo,  $\varepsilon_i$ , y su cálculo se realiza mediante la ecuación:

$$\varepsilon_i = y_i - \hat{y}_i \quad [4.13]$$

Más tarde se verá que los residuos son de mucha utilidad para verificar la calidad del ajuste del modelo.

La variabilidad total ( $S_{yy}$ ) es la suma de las diferencias al cuadrado entre los valores observados ( $y_i$ ) y la media de la respuesta ( $\bar{y}$ ), y puede descomponerse tal y como se indica en la ecuación:

$$S_{yy} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad [4.14]$$

El primer componente de  $S_{yy}$  se denota por  $SC_R = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2$  y mide la variabilidad explicada por la recta de regresión (modelo de regresión) y se le conoce como la suma de cuadrados de regresión, mientras que el segundo componente de  $S_{yy}$  corresponde a la suma de cuadrados del error,  $SC_E$



$= \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$ , y mide la variabilidad no explicada por la recta de regresión. De esta manera, la ecuación [4.14] puede escribirse como:

$$S_{yy} = S_{CR} + S_{CE} \quad [4.15]$$

La variabilidad explicada está relacionada con la diferencia entre la línea de regresión y la media de la variable respuesta, mientras que la variabilidad inexplorada está relacionada con la diferencia entre los valores observados y la línea de regresión. En la Figura 4.10 puede observarse gráficamente la variabilidad explicada frente a la variabilidad no explicada, y la variabilidad total (Langford & col., 2003:3.10-3.11).

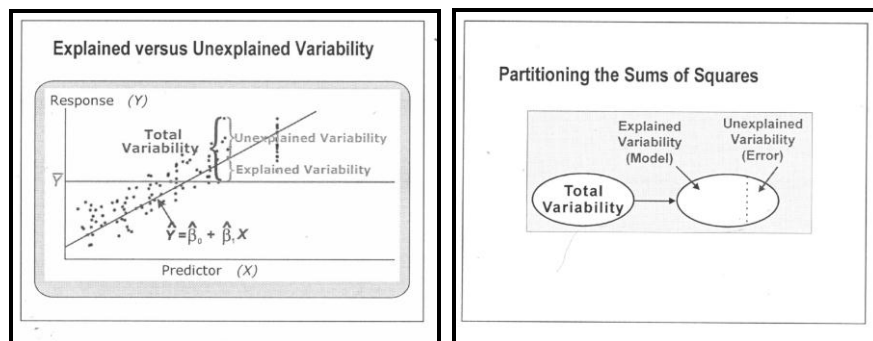


Fig. 4.10: Variabilidad explicada, no explicada y total

#### 4.3.2 PRUEBAS DE HIPÓTESIS EN REGRESIÓN SIMPLE

En cualquier análisis de regresión no basta hacer los cálculos que se han detallado hasta este momento, sino que es necesario evaluar si el modelo (la línea de ajuste) explica la relación entre X e Y. Una primera forma de hacerlo es probar una serie de hipótesis, tal y como se explicó en el apartado 4.2.6.



Por lo general, la hipótesis con mayor interés de probar es que la pendiente es significativamente distinta de cero (Gutiérrez & De la Vara, 2003:422-428). Esto se logra probando la hipótesis siguiente:

$$H_0 : \beta_1 = 0$$

$$H_A : \beta_1 \neq 0$$

La estimación de la varianza de  $\hat{\beta}_1$  viene dada por la ecuación:

$$\hat{V}(\hat{\beta}_1) = \frac{\hat{\sigma}^2}{S_{xx}} = \frac{CM_E}{S_{xx}} \quad [4.16]$$

donde  $CM_E$  es el cuadrado medio del error y se calcula mediante la ecuación [4.17]:

$$CM_E = SC_E / (n-2) \quad [4.17]$$

La cantidad  $\sqrt{\hat{V}(\hat{\beta}_1)}$  es la desviación estándar del estimador y recibe el nombre de error estándar. Si la hipótesis nula es verdadera, el estadístico definido por la ecuación:

$$t_0 = \frac{\hat{\beta}_1}{\sqrt{CM_E / S_{xx}}} \quad [4.18]$$

debería tener una distribución t-Student con n-2 grados de libertad. Además, este número es útil para comprobar la validez estadística de  $H_0$  verificando si en realidad sigue la distribución que se supone que debe seguir; si hubiera



contradicció se atribueix este fet a la falsedat de  $H_0$  i se accepta com a vàlida la hipòtesis alternativa  $H_A$ .

Una vegada calculat aquest estadístic, se pot obtenir el p-value corresponent amb l'ajuda de la taula 8.1 del apèndix (a partir del valor de  $t$  i els graus de llibertat se interpola el valor de  $\alpha$  que és el p-value). Aplicant un dels dos criteris exposats en el apartat 4.2.6, se rebutjarà o acceptarà  $H_0$ . Així, se rebutjarà  $H_0$  si:

$$|t_0| > t_{\alpha/2, n-2} \text{ o } p\text{-value} < \alpha$$

Per un altre costat, respecte al paràmetre  $\beta_0$  sol ser d'interès provar la hipòtesis següent:

$$H_0 : \beta_0 = 0$$

$$H_A : \beta_0 \neq 0$$

En aquest cas, l'estimació de la variància de  $\hat{\beta}_0$  ve donada per la equació:

$$\hat{V}(\hat{\beta}_0) = CM_E \left[ \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{S_{xx}} \right] \quad [4.19]$$

i l'estadístic de prova se defineix per la equació:

$$t_0 = \frac{\hat{\beta}_0}{\sqrt{CM_E \left[ \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{S_{xx}} \right]}} \quad [4.20]$$



Si la hipótesis nula es verdadera, el estadístico representado por la ecuación [4.20] debería tener una distribución t-Student con n-2 grados de libertad. Igualmente el p-value se obtendrá de la tabla 8.1 del apéndice para el valor del estadístico calculado. Aplicando cualquiera de los dos criterios expuestos en el apartado 4.2.6, se rechazará  $H_0$  si:

$$|t_0| > t_{\alpha/2, n-2} \text{ o } p\text{-value} < \alpha$$

En la tabla 4.1 se sintetizan las pruebas de hipótesis para la regresión lineal simple.

Tabla 4.1: Estadísticos para realizar las pruebas de hipótesis en análisis de regresión simple

Término	Estimación	Error estándar	Estadístico ( $t_0$ )	p-value
Ordenada origen	$\hat{\beta}_0 = \bar{y} - \hat{\beta}_1 \bar{x}$	$\sqrt{CM_E \left[ \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{S_{xx}} \right]}$	$\frac{\hat{\beta}_0}{\sqrt{CM_E \left[ \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{S_{xx}} \right]}}$	$\Pr(T >  t_0 )$
Pendiente	$\hat{\beta}_1 = \frac{S_{xy}}{S_{xx}}$	$\sqrt{CM_E / S_{xx}}$	$\frac{\hat{\beta}_1}{\sqrt{CM_E / S_{xx}}}$	$\Pr(T >  t_0 )$

### 4.3.3 COMPROBACIÓN DE LA ADECUACIÓN DEL MODELO

Para confirmar la adecuación del modelo hay que comprobar que se cumplen las premisas que se han hecho al estudiar el análisis de regresión, y que se explicaron en el apartado 4.3. Por lo tanto, habrá que estudiar si los errores están normal e independientemente distribuidos, si presentan la misma varianza



para cada uno de los valores calculados (esto es, la varianza sobre la línea ajustada es constante) y si el término del error ( $\varepsilon$ ) tiene media cero.

Siempre se debe tener en cuenta que la validez de estas premisas es dudosa, y se deben hacer análisis para examinar la adecuación del modelo que se haya desarrollado de forma tentativa. Las clases de inadecuación que se van a describir pueden tener consecuencias importantes y pueden producir un modelo inestable, en el sentido de que una muestra distinta de la misma población podría conducir a un modelo totalmente diferente, y obtener conclusiones opuestas. En general, no se pueden detectar desviaciones respecto a las premisas básicas examinando los estadísticos estándar resumen, como los estadísticos  $t$ , mencionados en el apartado 4.3.2, o  $R^2$  que veremos posteriormente en el apartado 4.3.4. Éstas son propiedades globales del modelo, y como tales no aseguran la adecuación del mismo (Montgomery & col., 2002:217).

En este apartado se presentarán varios métodos de utilidad para diagnosticar incumplimientos de las premisas básicas de regresión. Estos métodos de diagnóstico se basan principalmente en el estudio de los residuos del modelo.

El valor promedio de los residuos debe ser cero y además, se deben hacer las siguientes pruebas para completar el diagnóstico:

- Probar la normalidad de los residuos.
- Probar que la varianza sobre la línea ajustada es constante.
- Probar la ausencia de correlación de los residuos.



#### 4.3.3.1 NORMALIDAD DE LOS RESIDUOS

Las pequeñas desviaciones respecto a la hipótesis de normalidad no afectan mucho al modelo, pero una no normalidad grande es más seria porque los estadísticos y los intervalos de confianza y de predicción dependen de la suposición de normalidad.

La normalidad de los residuos puede probarse mediante una gráfica de probabilidad normal o mediante alguna prueba de normalidad como la prueba de Shapiro-Wilks. Una desventaja obvia de la gráfica de probabilidad normal es que no es un procedimiento objetivo. Dos analistas podrían llegar a diferentes conclusiones con los mismos datos. Por esta razón siempre es deseable apoyar las gráficas de probabilidad normal con ensayos estadísticos más formales basados en la bondad del ajuste "goodness of fit", como el test de Shapiro-Wilks (Montgomery, 2005:102-106).

##### Gráfica de probabilidad normal

Un método para comprobar la suposición de normalidad es trazar una gráfica de probabilidad normal de los residuos. Esta gráfica está diseñada para que al representar la distribución normal acumulada se obtenga una línea recta. Sean  $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3 < \dots < \varepsilon_n$ , los residuos ordenados en orden creciente. Si se representa en papel probabilístico normal la probabilidad acumulada frente a los residuos  $\varepsilon_i$ , los puntos que resulten deberían estar aproximadamente sobre una línea recta. La existencia de diferencias apreciables con respecto a la recta indica que la distribución no es normal. La probabilidad acumulada se define por la ecuación (Langford & col., 2003):

$$P_i = i/(n+1) \quad [4.21]$$





donde  $i$  es el lugar que le corresponde en la ordenación anterior.

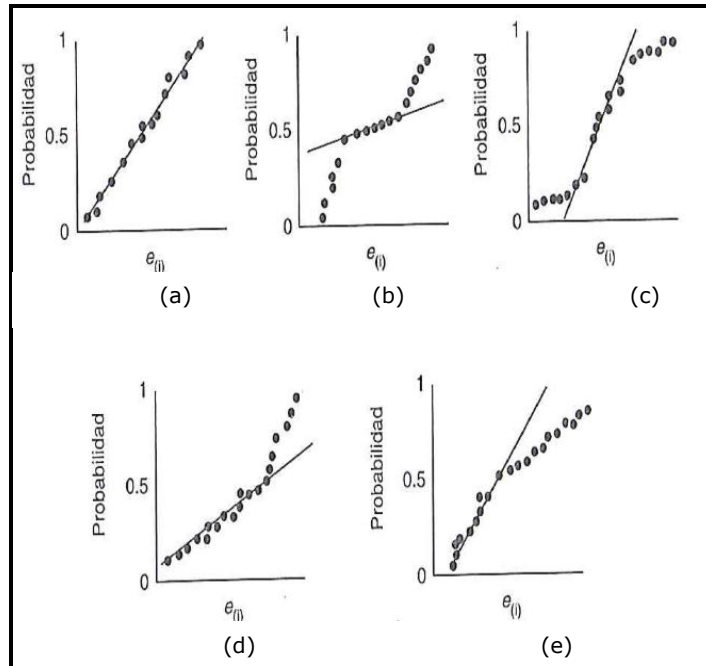


Fig. 4.11: Prueba gráfica de normalidad

La Figura 4.11 muestra diferentes gráficas de probabilidad normal; en la 4.11a podemos observar una gráfica de probabilidad normal "ideal", en la que todos los puntos se encuentran sobre la recta. En las Figuras 4.11b-4.11e, las gráficas muestran problemas característicos. La Figura 4.11b muestra una curva que va bruscamente hacia arriba y hacia abajo en los dos extremos, lo que indica que las colas de la distribución asociada son demasiado gruesas para considerarla como normal. Si los errores provienen de una distribución con colas más gruesas que la normal, el ajuste por mínimos cuadrados será sensible a un subconjunto menor de datos (Montgomery & col., 2002:124). Por el contrario, la Figura 4.11c indica un comportamiento de las muestras tomadas de una distribución con colas más delgadas que la distribución normal. Las Figuras 4.11d y 4.11e muestran



patrones asociados con asimetría positiva y negativa, respectivamente. Por lo general, se requieren unos 20 puntos para generar gráficas de probabilidad suficientemente estables como para interpretarse con facilidad (Montgomery, 2005:124; Molinero, 2003).

#### Prueba de Shapiro-Wilks de la normalidad

La prueba de Shapiro-Wilks para la normalidad es la que se recomienda para contrastar el ajuste de los datos a una distribución normal, sobre todo cuando la muestra es pequeña ( $n < 2000$ ) (Molinero, 2003; Langford & col., 2003:3.31).

Consideremos una muestra aleatoria de datos (residuos),  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n$ , para los que queremos probar la normalidad. Se quiere verificar si dichos datos corresponderían a una distribución normal mediante las siguientes hipótesis estadísticas:

$H_0$ : Los datos proceden de una distribución normal

$H_A$ : Los datos no proceden de una distribución normal

Los pasos para la prueba de Shapiro-Wilks son:

1. Se ordenan los datos de mayor a menor.
2. Se calcula el estadístico  $W_0$ , de acuerdo con la ecuación:

$$W_0 = \frac{1}{(n-1)S^2} \left[ \sum_{i=1}^k a_i (X_{(n-i+1)} - X_{(i)}) \right]^2 \quad [4.22]$$



donde  $a_i$  son los coeficientes que se obtienen de la tabla 8.2 del apéndice,  $n$  es el tamaño muestral,  $S^2$  es la varianza muestral,  $k=n/2$  cuando  $n$  es par, y  $k=(n-1)/2$  cuando  $n$  es impar.

3. Una vez calculado el valor del estadístico  $W_0$ , se obtiene su p-value correspondiente de la tabla 8.3 del apéndice.
4. Aplicando los dos criterios expuestos en el apartado 4.2.6, se rechazará o aceptará  $H_0$ . Si el valor del estadístico es mayor que su valor crítico al nivel  $\alpha$  seleccionado ( $W_{1-\alpha}$ ) en la tabla 8.3 del apéndice, se rechaza la hipótesis nula y consecuentemente la normalidad de los datos. Si se sigue el segundo criterio, se rechazará  $H_0$  si la significancia observada es menor que la significancia predefinida, o lo que es lo mismo si el p-value  $< \alpha$ .

#### 4.3.3.2 VARIANZA SOBRE LA LINEA AJUSTADA CONSTANTE

Una forma de verificar el supuesto de varianza constante sobre la línea ajustada es la de realizar una gráfica en la que se represente los residuos frente a los valores calculados ( $\hat{y}_i$ ) o los valores de la variable independiente ( $x_i$ ).

Si los puntos en cualquiera de estas gráficas se distribuyen aleatoriamente en una banda horizontal (sin ningún patrón claro), entonces es señal de que se cumple el supuesto de varianza constante sobre la línea de ajuste (Figura 4.12) (Gutiérrez & De la Vara, 2003:443).

En la Figura 4.13 se han representado los valores residuales frente a los valores calculados para cuatro modelos ajustados a diferentes conjuntos de datos. Si las presunciones del modelo fueran válidas, los valores de los residuos deberían encontrarse aleatoriamente distribuidos alrededor de la línea horizontal cero



(Figura 4.13 (1)). Cualquier patrón o tendencia en los residuos indica problemas en el modelo (Langford & col., 2003: 10-11).

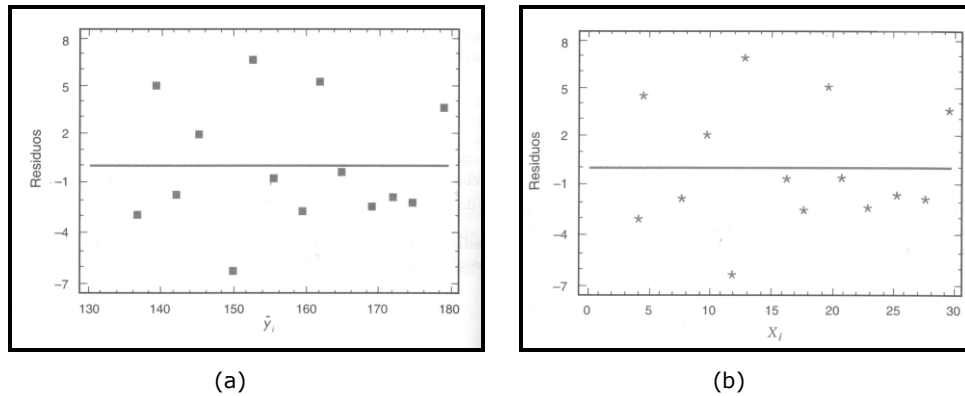


Fig. 4.12: Gráficas para probar la varianza constante de los de residuos: (a) residuos frente a los valores predichos, (b) residuos frente a la variable independiente (Gutiérrez & De la Vara, 2003:432)

En general, siempre se debe tratar de saber por qué no se ha cumplido el supuesto de varianza constante, ya que eso ayuda a entender mejor el proceso o sistema con el que se experimenta. Por ejemplo, una razón frecuente que hace que tal supuesto no se cumpla, es que algunas variables tienen una dispersión directamente relacionada con su magnitud, de tal forma que si sus valores son pequeños, entonces esos valores tienden a ser más homogéneos, comparados con la variabilidad que entre sí tienen los valores grandes, como se puede observar en la Figura 4.13 (3). Otra de las razones frecuentes son los turnos de trabajo en los que el muestreo se realiza de forma diferente entre turnos, como en las Figuras 4.13 (2 y 4).

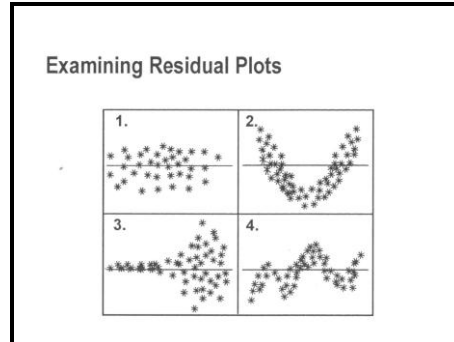


Fig. 4.13: Representación de los valores residuales frente a los valores calculados que indican varianza constante (1) y posibles problemas en el modelo (2, 3 y 4)

#### 4.3.3.3 AUSENCIA DE CORRELACIÓN ENTRE LOS RESIDUOS

Si se conoce la secuencia temporal de la obtención de los datos, se aconseja realizar una gráfica de los residuos en función de su orden en el tiempo. En el caso ideal, esta gráfica debe parecerse a la de la Figura 4.14; esto es, una banda horizontal que abarca todos los residuos, con éstos variando en forma más o menos aleatoria dentro de esa banda. La presencia de autocorrelación es una violación grave a las premisas básicas de regresión (Montgomery & col., 2002:130).

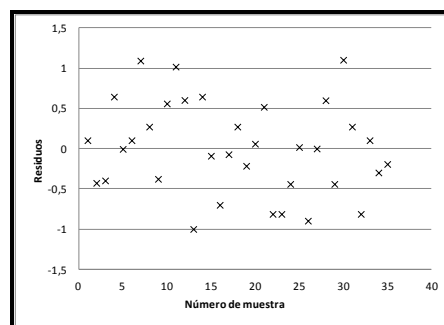


Fig. 4.14: Representación de los valores residuales frente al tiempo



#### 4.3.4 CALIDAD DEL AJUSTE EN REGRESIÓN SIMPLE

Hasta ahora hemos visto pruebas de hipótesis para verificar que hay una relación significativa entre X e Y, y también hemos visto que se cumplen las premisas del modelo; sin embargo no hemos visto si tal relación permite hacer estimaciones con calidad. Es interesante saber cuánta variabilidad presente en Y es explicada por el modelo.

##### 4.3.4.1 COEFICIENTE DE DETERMINACIÓN ( $R^2$ )

Un primer criterio para evaluar la calidad del ajuste es observar la forma en que el modelo se ajusta a los datos. En el caso de una regresión lineal simple esto se puede apreciar en una gráfica como la que se muestra en la Figura 4.9, en la que se observa que los puntos tienden a ajustarse a una línea recta. Pero otro criterio más cuantitativo es el que proporciona el coeficiente de determinación, que está definido por la ecuación (Gutiérrez & De la Vara, 2003:429):

$$R^2 = \text{Variabilidad explicada por el modelo} / \text{Variabilidad total} = \frac{SC_R}{S_{yy}} \quad [4.23]$$

Está claro que  $0 < R^2 \leq 1$ . En general,  $R^2$  se interpreta como la proporción en la variabilidad de los datos que es explicada por el modelo.

##### 4.3.4.2 COEFICIENTE DE DETERMINACIÓN AJUSTADO ( $R_{aj}^2$ )

Este coeficiente se calcula según la ecuación:



$$R_{aj}^2 = \frac{CM_{Total} - CM_E}{CM_{Total}} \quad [4.24]$$

donde el cuadrado medio total  $CM_{Total}$ , se obtiene al dividir la suma de cuadrados total ( $S_{yy}$ ), por sus grados de libertad. Siempre se cumple que  $0 < R_{aj}^2 \leq R^2 \leq 1$ . En general, para fines de predicción se recomienda un coeficiente de determinación ajustado de al menos 0,7.

#### 4.3.5 PUNTOS NO SIGNIFICATIVOS

Además de verificar las presunciones del modelo, es importante revisar los puntos alejados del mismo. Estos puntos se encuentran alejados de la mayoría de los datos. Generalmente estas observaciones son generalmente errores o reflejan circunstancias inusuales. En cualquiera de los casos, es una buena práctica estadística detectar estos puntos alejados y encontrar por qué han ocurrido.

#### 4.4 ANÁLISIS DE REGRESIÓN LINEAL MÚLTIPLE

En muchas situaciones prácticas existen distintas variables independientes que se cree que influyen o están relacionadas con una variable de respuesta Y, y por tanto será necesario tenerlas en cuenta si se quiere predecir o entender mejor el comportamiento de Y.

Las hipótesis sobre los parámetros del modelo son equivalentes a las realizadas para la regresión lineal simple. En este caso también se requiere de la suposición adicional de que los residuos del modelo se distribuyen en forma



normal, independientes con media cero y varianza sobre la línea ajustada constante.

#### 4.4.1 OBTENCIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO

Sea  $X_1, X_2, \dots, X_k$ , variables independientes o regresoras, y sea  $Y$  una variable de respuesta; el modelo de regresión lineal múltiple con  $k$  variables independientes es el polinomio de primer orden expresado por la ecuación:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k + \varepsilon \quad [4.25]$$

donde los  $\beta_j$  son los parámetros del modelo, que se conocen como coeficientes de regresión y  $\varepsilon$  es el error aleatorio, con media cero y varianza  $\sigma^2$ . Si en la ecuación [4.25]  $k=1$ , estamos en el caso de regresión lineal simple y el modelo es una línea recta; si  $k=2$ , tal ecuación representa un plano. En general, la ecuación [4.25] representa un hiperplano en el espacio de  $k$  dimensiones generado por las variables  $X$ .

El término lineal del modelo de regresión se emplea debido a que la ecuación es una función lineal de los parámetros desconocidos  $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k$ . La interpretación de éstos es muy similar a lo ya explicado para el caso de la regresión lineal simple:  $\beta_0$  es la ordenada en el origen y  $\beta_j$  mide el cambio esperado en  $Y$  por cambio unitario en  $X_j$ , cuando el resto de las variables regresoras se mantienen fijas.

Es frecuente que en la práctica se requieran modelos de mayor orden para explicar el comportamiento de  $Y$  en función de las variables regresoras.





Para estimar los parámetros de la regresión lineal múltiple se necesita contar con  $n$  datos ( $n > k$ ), que tienen la estructura descrita en la Tabla 4.2, en la que se aprecia que para cada combinación de valores de las variables regresoras ( $x_{1i}, \dots, x_{ki}$ ) se observa un valor de la variable dependiente,  $y_i$ .

Tabla 4.2: Estructura de los datos para la regresión lineal múltiple

Y	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	...	X <sub>k</sub>
y <sub>1</sub>	x <sub>11</sub>	x <sub>21</sub>	...	x <sub>k1</sub>
y <sub>2</sub>	x <sub>12</sub>	x <sub>22</sub>	...	x <sub>k2</sub>
⋮	⋮	⋮		⋮
y <sub>n</sub>	x <sub>1n</sub>	x <sub>2n</sub>	...	x <sub>kn</sub>

En términos de los datos, el modelo de regresión lineal múltiple puede escribirse como se muestra en la ecuación [4.26]:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{1i} + \beta_2 x_{2i} + \dots + \beta_k x_{ki} + \varepsilon_i \quad [4.26]$$

$$y_i = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_{ji} + \varepsilon_i \quad i=1, 2, \dots, n$$

La suma del cuadrado de los errores viene dado por:

$$S = \sum_{i=1}^n (\varepsilon_i)^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - [\beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_{ji}])^2 \quad [4.27]$$

que depende de los parámetros  $\beta_j$ . Los valores estimados de los mismos se obtienen al minimizar los errores, es decir, minimizando  $S$  con respecto a cada parámetro  $\beta_j$ . Para ello se debe cumplir que  $(\partial S / \partial \beta_j) = 0$ , donde  $j=0, 1, 2, \dots, k$ .



Las soluciones de las  $k+1$  ecuaciones simultáneas son los valores estimados por mínimos cuadrados,  $\hat{\beta}_j$ .

Es más cómodo manejar modelos de regresión múltiple cuando se expresan en forma de matrices. En notación matricial la ecuación [4.26] se puede escribir como:

$$\mathbf{Y} = \mathbf{X}\boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\varepsilon} \quad [4.28]$$

donde,

$$\mathbf{Y} = \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \vdots \\ Y_n \end{bmatrix} \quad \mathbf{X} = \begin{bmatrix} 1 & X_{11} & X_{12} & \cdot & \cdot & \cdot & X_{1k} \\ 1 & X_{21} & X_{22} & \cdot & \cdot & \cdot & X_{2k} \\ \cdot & \cdot & \cdot & & & & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & & & & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & & & & \cdot \\ 1 & X_{n1} & X_{n2} & \cdot & \cdot & \cdot & X_{nk} \end{bmatrix} \quad \boldsymbol{\beta} = \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \beta_n \end{bmatrix} \quad \boldsymbol{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \varepsilon_n \end{bmatrix}$$

A partir de la minimización de la suma del cuadrado de los errores se puede llegar a la expresión (Montgomery & col., 2002:66):

$$\hat{\boldsymbol{\beta}} = (\mathbf{X}\mathbf{X}')^{-1}\mathbf{X}'\mathbf{y} \quad [4.29]$$

donde  $\mathbf{X}'$  representa la matriz transpuesta de  $\mathbf{X}$ .



#### 4.4.2 PRUEBAS DE HIPÓTESIS EN REGRESIÓN MÚLTIPLE

En este apartado, consideraremos hipótesis sobre los parámetros del modelo idénticas a las realizadas en regresión lineal simple y otras que ahora son más necesarias, dado que en regresión múltiple tenemos más parámetros en el modelo, y por lo general es necesario evaluar su verdadera contribución a la explicación de la respuesta (Gutiérrez & De la Vara, 2003:447).

##### 4.4.2.1 ANÁLISIS DE LA VARIANZA

La hipótesis global más importante sobre un modelo de regresión múltiple es ver si la regresión es significativa. Esto se logra haciendo uso de la siguiente hipótesis:

$$H_0: \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_k = 0$$

$$H_A: \beta_j \neq 0 \text{ para al menos un } j=1, 2, \dots, k$$

Aceptar  $H_0$  significa que ningún término en el modelo tiene una contribución significativa al explicar la variable de respuesta  $Y$ . Mientras que rechazar  $H_0$  implica que por lo menos un término en el modelo contribuye de manera significativa al ajuste. Para probar esta hipótesis hay que descomponer la suma total de cuadrados en la suma de cuadrados de regresión y en la suma de cuadrados del error, de acuerdo con la ecuación:

$$S_{yy} = S_{CR} + S_{CE} \quad [4.15]$$

Si  $H_0$  es verdadera,  $S_{CR}/\sigma^2$  tendrá una distribución del tipo  $\chi_k^2$ , donde  $k$  representa el número de grados de libertad y se corresponde con el número de variables regresoras en el modelo de regresión. Además,  $S_{CE}/\sigma^2$  tendrá una



distribución  $\chi^2_{n-k-1}$ , y  $SC_R$  y  $SC_E$  serán independientes entre sí. El estadístico de prueba para analizar la significancia del modelo de regresión múltiple está dado por la ecuación:

$$F_0 = \frac{SC_R/k}{SC_E/(n-k-1)} = \frac{CM_R}{CM_E} \quad [4.30]$$

que tendrá una distribución del tipo  $F_{(k, n-k-1)}$ . Así, se rechazará  $H_0$  si  $F_0 > F_{(\alpha, k, n-k-1)}$ , o también si el  $p\text{-value} < \alpha$  (Gutiérrez & De la Vara, 2003:448).

#### 4.4.2.2 PRUEBAS SOBRE LOS COEFICIENTES INDIVIDUALES DEL MODELO

Un aspecto clave en un análisis de regresión múltiple es valorar cuánto contribuye cada término a la explicación de la variable respuesta, para de esta forma eliminar los que tienen una contribución poco importante. Las hipótesis para probar la significancia de cualquier coeficiente individual,  $\beta_j$ , se especifican de la siguiente manera:

$$H_0: \quad \beta_j = 0 \quad \text{para } j=1, 2, \dots, k$$

$$H_A: \quad \beta_j \neq 0 \quad \text{para } j=1, 2, \dots, k$$

El estadístico de prueba para probar la hipótesis anterior está dado por:

$$t_0 = \frac{\hat{\beta}_j}{\sqrt{CM_E C_{j+1, j+1}}} \quad [4.31]$$



donde  $C_{j+1,j+1}$  es el elemento de la diagonal principal de la matriz  $(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}$ , correspondiente al parámetro  $\beta_j$ .

Por tanto, se rechazará  $H_0$  si  $|t_0| > t_{(\alpha/2, n-k-1)}$ , o de forma equivalente si  $p\text{-value} < \alpha$ .

En la Tabla 4.3 se resumen las pruebas de hipótesis para la regresión lineal múltiple.

Tabla 4.3: Estadísticos para realizar las pruebas de hipótesis en análisis de regresión múltiple

Término	Estimación	Error estándar	Estadístico ( $t_0$ )	p-value
Ordenada origen	$\hat{\beta}_0$	$\sqrt{CM_{EC11}}$	$\frac{\hat{\beta}_0}{\sqrt{CM_{EC11}}}$	$\Pr(T >  t_0 )$
$\beta_1$	$\hat{\beta}_1$	$\sqrt{CM_{EC22}}$	$\frac{\hat{\beta}_1}{\sqrt{CM_{EC22}}}$	$\Pr(T >  t_0 )$
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
$\beta_k$	$\hat{\beta}_k$	$\sqrt{CM_{EC_{k+1,k+1}}}$	$\frac{\hat{\beta}_k}{\sqrt{CM_{EC_{k+1,k+1}}}}$	$\Pr(T >  t_0 )$

#### 4.4.3 SELECCIÓN DE VARIABLES EN ANÁLISIS DE REGRESIÓN MÚLTIPLE

Cuando se trabaja con muchos términos es necesario recurrir a un procedimiento robusto que proporcione garantías para construir modelos que solo tengan términos significativos. Estas técnicas se conocen como técnicas de



selección de variables por pasos. Por ejemplo, la técnica "forward" (hacia adelante) compara en el primer paso todos los posibles modelos de una sola variable, y se queda con el modelo que logra una mejor explicación. La variable que corresponde a este primer modelo entra a ser parte del modelo final. El segundo paso se inicia con el modelo del paso anterior y se le agrega aquella variable con la que se obtenga un mejor ajuste. Este proceso continúa hasta que llega un momento que agregar otro término no mejora significativamente el modelo. Esta metodología en Inglés recibe el nombre de "Step-wise Forward Selection"

Cada vez que se introduce una nueva variable independiente, en cada uno de los pasos anteriores es necesario calcular  $R^2$ ,  $R_{aj}^2$  y el Criterio de Información de Akaike definido según la ecuación:

$$AIC = n \cdot \ln \frac{SC_E}{n} + 2 \cdot k \quad [4.32]$$

Para que el modelo sea válido  $R^2$  y  $R_{aj}^2$  deben ir aumentando, mientras que AIC debe ir disminuyendo. Decidiremos, por tanto, la validez del modelo en base a los resultados obtenidos de  $R^2$ ,  $R_{aj}^2$  y AIC.

La forma de agregar variables se basa en pruebas del estadístico F y no en pruebas del estadístico t.

#### 4.4.4 COMPROBACIÓN DE LA ADECUACIÓN DEL MODELO

Para confirmar la adecuación del modelo hay que comprobar que se cumplen las premisas que se han hecho al estudiar el análisis de regresión simple.



Por lo tanto, habrá que estudiar si los errores están normal e independientemente distribuidos, si presentan la misma varianza para cada uno de los valores calculados (la varianza sobre la línea ajustada es constante) y si el término del error ( $\varepsilon$ ) tiene media cero.

#### 4.4.5 CALIDAD DEL AJUSTE EN REGRESIÓN MÚLTIPLE

Al igual que se realiza en análisis de regresión simple, una vez verificado mediante las pruebas de hipótesis que hay una relación significativa entre las diferentes variables independientes e  $Y$ , y también comprobado que se cumplen las premisas del modelo, tenemos que ver si esta relación permite hacer estimaciones con calidad. Para ello calcularemos los coeficientes de determinación  $R^2$  y  $R_{aj}^2$ , de la misma forma que se calcularon para el análisis de regresión simple (Ecuaciones [4.23] y [4.24]).

Cuando hay muchas variables regresoras en un modelo estadístico, se prefiere utilizar  $R_{aj}^2$  en lugar de  $R^2$ , puesto que este último es engañoso al incrementar en forma artificial con cada variable independiente que se agrega al modelo aunque sea un término que no contribuya en nada a la explicación de la respuesta. En cambio  $R_{aj}^2$  incluso baja de valor cuando el término que se agrega no aporta nada.

#### 4.4.6 PUNTOS NO SIGNIFICATIVOS

También en el análisis de regresión múltiple es importante revisar los puntos que se encuentran alejados de la mayoría de los datos y analizar por qué han ocurrido.



## 4.5 HERRAMIENTA ESTADÍSTICA JMP

El tratamiento estadístico de los datos experimentales obtenidos en este trabajo se ha realizado con la herramienta estadística JMP, suministrado por la compañía SAS Institute Inc.. Este software dispone de análisis estadístico estándar y aplicaciones especiales para diseño de experimentos, control estadístico de calidad, ajuste de modelos complejos y gráficos de contorno. Además, el programa proporciona una potente interfaz gráfica para presentar y analizar los datos, lo que facilita encontrar patrones en los mismos, identificar puntos no significativos o ajustar modelos. El programa también permite mover los datos y resultados de los análisis entre diversas aplicaciones informáticas y ver los resultados rápidamente.





---

## 5. METODOLOGÍA Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

---





## 5 METODOLOGÍA Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Este apartado se ha dividido en otros tres donde se describirá:

- La forma de obtener la pasta catiónica y los materiales que se emplean en su fabricación.
- La técnica experimental de los ensayos de filtración y placa en L.
- La técnica experimental desarrollada para determinar las causas que provocan el aumento de la viscosidad y el bloqueo de tuberías en determinadas zonas de la planta.

### 5.1 OBTENCIÓN DE LA PASTA CATIÓNICA

En la realización de esta tesis se va a estudiar el proceso de industrialización de una pasta catiónica producida en la planta de fabricación que la empresa PPG tiene ubicada en Quart de Poblet (Valencia). Las muestras utilizadas en esta investigación provienen de diferentes lotes fabricados en la nave de producción de dicha empresa, y de lotes fabricados a nivel de laboratorio.

#### 5.1.1 MATERIALES

##### 5.1.1.1 RESINA DE MOLIENDA

La resina de molienda es una resina epoxy modificada con resina de poliuretano, que le proporciona unas características interesantes para la aplicación



del producto final (Machu, 1978:144). Éstas son:

- Resistencia química
- Adhesión

Esta resina constituye el ligante necesario para retener o sujetar los pigmentos. Sus grupos funcionales le confieren las propiedades mecánicas y químicas características, que se presentan en la Figura 5.1.

Esta resina epoxi tiene grupos hidroxilos libres, que constituirán los puntos de reticulación durante el periodo de permanencia en el horno o estufa, posterior a la aplicación de la pintura.

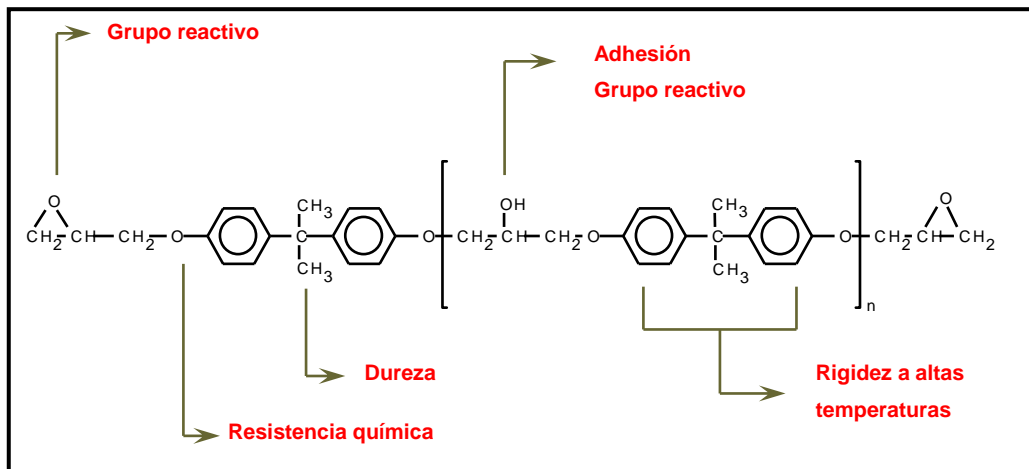


Fig. 5.1: Resina epoxi, con sus diferentes grupos funcionales



#### 5.1.1.2 SURFACTANTE

El surfactante es un tensoactivo de la familia del diol acetileno, que se utiliza, como se explicó en el apartado 1.3.3.4, para favorecer la humectación.

Tiene las siguientes propiedades físico-químicas:

- Color: Amarillo claro
- Presión de vapor: 15,04 mm Hg a 21°C
- Densidad: 1,05 g/cm<sup>3</sup> a 21°C
- Temperatura de ebullición: 67,5°C
- Punto de inflamación: 110°C

#### 5.1.1.3 SOLUCIÓN ÁCIDA

Es una solución acuosa de ácido láctico utilizado, como se indicó también en el apartado 1.3.3.4, para favorecer la humectación.

Tiene las siguientes propiedades físico-químicas:

- Estado a 20°C: Líquido
- Presión de vapor: 18,00 mm Hg a 20°C
- Punto de inflamación: 55°C-100°C
- pH: 1

#### 5.1.1.4 PASTA DE ÓXIDO DE ESTAÑO

Es un producto obtenido a partir del óxido de estaño. Se utiliza para catalizar la reacción de curado en el horno o en la estufa.



#### 5.1.1.5 DIÓXIDO DE TITANIO

Las propiedades y prestaciones del dióxido de titanio son tan importantes y manifiestas que lo han convertido en el pigmento blanco por excelencia para la elaboración de pinturas.

Estas propiedades son consecuencia de su pureza química, la estabilidad de su estructura cristalina, y del tamaño y distribución de sus partículas. Pero sus prestaciones óptimas también van a depender de la resina o polímero que forme la película seca, puesto que cuanto mayor sea su impermeabilidad al oxígeno y al agua, mayor será la durabilidad del conjunto.

El óxido de titanio o dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) presenta cinco formas minerales. Entre ellas se encuentran la anatasa (octaedrita) y el rutilo, que se producen industrialmente en grandes cantidades y se utilizan como pigmentos. Estas dos variedades son químicamente inertes y presentan gran resistencia al calor y a la intemperie. Por otra parte también presentan una gran resistencia al ataque químico, puesto que únicamente los atacan el ácido fluorhídrico (HF) y el ácido sulfúrico concentrado en caliente. Este es uno de los motivos por los que se utilizan estas dos variedades para producir pigmentos de recubrimientos para el sector de automoción.

Las propiedades más importantes de este material son: la claridad o blancura que comunica a las pinturas, el poder cubriente, el brillo que permite conseguir, su resistencia química y su solidez a la luz y a la intemperie. Sus propiedades ópticas son el resultado de la interacción entre la luz y las partículas de pigmento produciendo la dispersión de la misma. Entre todos los pigmentos blancos, los de titanio tienen la dispersión más elevada. En los pigmentos blancos se puede despreciar la absorción. Para las propiedades ópticas juegan todavía un

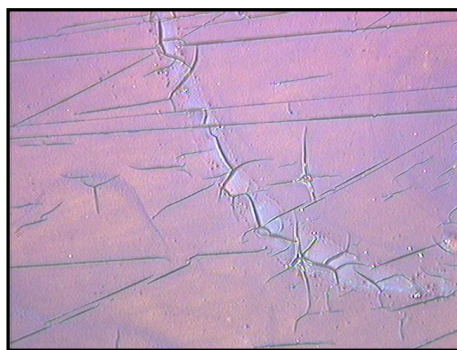


papel importante el tamaño de partícula y su distribución, así como el estado de dispersión del pigmento en el medio (García, 2006:93).

#### 5.1.1.6 MICA

Es un silicato de aluminio y potasio con la fórmula química  $K_2-Al_2O_3-6SiO_2-2H_2O$ . Se obtiene del mineral denominado moscovita. La forma de sus partículas es claramente laminar y esa es su característica más apreciada para su uso en pinturas, pues esas laminillas, flexibles y elásticas, se orientan durante el secado de la pintura en sentido paralelo a la superficie, ejerciendo un efecto impermeabilizante al dificultar el paso de la humedad y de los gases atmosféricos. Por eso se usa para reforzar el efecto barrera que dan los sistemas de protección anticorrosivo.

Su forma de laminilla delgada le confiere una cierta elasticidad y ello contribuye a disipar tensiones mecánicas en la película seca y evitar así el microcuarteamiento (Figura 5.2). No obstante, sus partículas dan a la superficie de la pintura unos destellos brillantes, de color plateado o nacarado, que no son convenientes (García, 2006:114). Por ello es necesario introducir sílice, que actuará como agente mateante en la formulación de la pasta catiónica.



*Fig. 5.2: Microcuarteamiento de una pintura*



#### 5.1.1.7 CAOLÍN

El caolín es un silicato de aluminio hidratado, de fórmula química  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , que se encuentra en la naturaleza y se denomina también arcilla. Su tamaño de partícula máximo es de unas 10  $\mu\text{m}$ . Las partículas son laminares o en forma de escamas. Su forma laminar no es tan fina ni tan flexible como la de la mica, pero también actúa como reforzante de la resistencia mecánica de la película seca. Se usa para bajar el brillo de las pinturas (García, 2006:114).

#### 5.1.1.8 CUARZO

El cuarzo es un mineral compuesto de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), también llamado sílice. Se obtiene por pulverización de minerales de cuarzo y su posterior clasificación. Su dureza es tal que permite rayar los aceros más comunes, y por lo tanto es perjudicial para el equipo de fabricación de la pintura. Se usa como carga de relleno en pastas y masillas. Es un agente mateante, ya que permite la reducción o eliminación del brillo (García, 2006:115).

Presenta las siguientes propiedades físico-químicas:

- Estado físico: Polvo
- Color: blanco
- Olor: Inodoro
- pH: 6
- Densidad a 20°C: 2,65  $\text{g/cm}^3$
- Dureza (escala Mohs): 7





#### 5.1.1.9 NEGRO DE HUMO

El negro de humo se obtiene industrialmente por la combustión incompleta de combustibles ricos en compuestos aromáticos. Presenta unas excelentes propiedades como pigmento para pinturas. Su alto coeficiente de absorción de la luz determina su color, así como su gran poder opacificante. La solidez a la luz y a la intemperie es excelente, y además su capacidad de absorción de la componente ultravioleta de la luz solar le comunica una acción protectora del ligante de la pintura contra la luz solar y la intemperie.

Los negros de humo poseen una total resistencia a los ácidos y álcalis, así como a los disolventes. También poseen una excelente resistencia al calor. Son conductores de la electricidad en grado variable, y los de tamaño de partícula muy pequeño dan pinturas de alto brillo y color.

En relación a la composición química, los negros de humo están prácticamente formados por partículas de carbono, en cuya superficie pueden depositarse sustancias aromáticas, formando óxidos complejos. Un análisis elemental puede dar los siguientes componentes:

- |             |          |
|-------------|----------|
| • Carbono   | 84-99,5% |
| • Hidrógeno | 0,3-1,3% |
| • Oxígeno   | 0,5-15%  |
| • Nitrógeno | 0,1-0,7% |
| • Azufre    | 0,1-0,7% |

El contenido en oxígeno combinado influye mucho en las propiedades y aplicaciones del pigmento. Un alto contenido en complejos oxidados mejora la humectación, aumenta el brillo y cambia el tono amarronado hacia un negro



azulado (García, 2006:119). Éstos están unidos a la superficie en forma de grupos funcionales ácidos o básicos.

Presenta las siguientes propiedades físico-químicas:

- Estado a 20°C: Sólido
- Densidad a 20°C: 1,7-1,9 g/cm<sup>3</sup>
- pH >7

#### 5.1.1.10 ÓXIDO DE YTRIO

Su principal función es la de agente anticorrosión. Sustituye de esta forma al silicato de plomo, que se usaba para las imprimaciones aplicadas por cataforesis y que ha sido necesariamente eliminado debido a su toxicidad, tanto para el medio ambiente como para la salud.

Presenta las siguientes propiedades físico-químicas:

- Estado a 20°C: Sólido blanco
- Punto de fusión: 2690°C
- Punto de ebullición: 4300°C
- pH: neutro

#### 5.1.1.11 AGUA DE PROCESO (OSMOTIZADA, REFRIGERACIÓN)

Tanto el agua para la obtención de las pastas como el agua de refrigeración son aguas de red que se procesan, en el primer caso en una planta de ósmosis y en el caso del agua de refrigeración en un grupo de frío.



## 5.1.2 INSTALACIONES Y EQUIPOS

### 5.1.2.1 DISPERSOR Y TANQUE DE DISPERSIÓN

El dispersor utilizado en la planta de fabricación es de la firma Oliver y Batlle, tiene 100 CV de potencia y está dotado de un variador de velocidad progresivo, un sistema de elevación y descenso, y otro de desplazamiento en ángulo para poder situarlo en el punto óptimo deseado para cada caso dentro del tanque de dispersión.

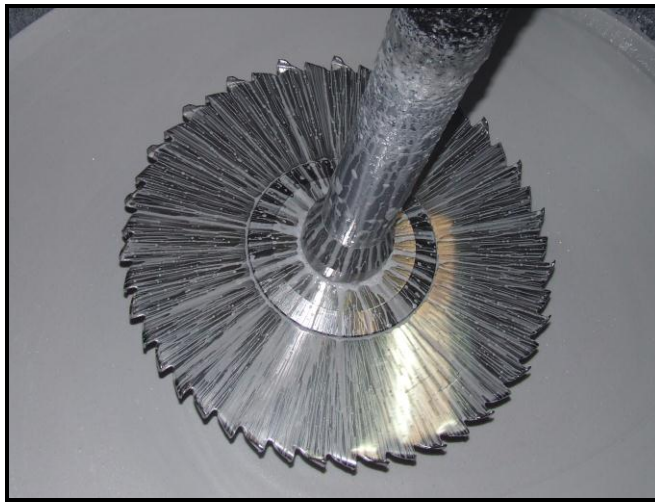
Por otra parte, se dispone de cuatro tanques de mezcla y dispersión de 5 m<sup>3</sup> (Figura 5.3), que contendrán el medio líquido, los pigmentos y las cargas que han sido mezclados y dispersados. Estos cuatro tanques disponen de un serpentín exterior por el que circula agua de refrigeración que proviene del circuito del grupo de frío.



*Fig. 5.3: Tanques de mezcla y dispersión de 5 m<sup>3</sup> utilizados en la planta*



Como se indicó en el apartado 1.3.1.1, para que el dispersor pueda realizar la función de mezclado y dispersión se han diseñado varios tipos de disco. En nuestro caso se trata de un modelo con pequeñas aletas dobladas hacia arriba y hacia abajo alternativamente (Figura 5.4). Estos dispersores y tanques se utilizan para la fabricación de la que llamaremos pasta madre, cuyos componentes son: resina de molienda, óxido de estaño, dióxido de titanio, negro de humo, óxido de ytrio y agua osmotizada. También se utilizan para la fabricación de la dispersión de sílice que contiene mica, caolín, cuarzo, resina de molienda y agua.



*Fig. 5.4: Detalle del disco del dispersor*

#### 5.1.2.2 TANQUES DE ALIMENTACIÓN, DISPERSIÓN DE SÍLICE Y ALMACENAMIENTO

Tanto los tanques de alimentación, como los de dispersión de sílice, y los de almacenamiento del producto intermedio y acabado, tienen unas características similares. Son tanques cilíndricos de 15 m<sup>3</sup> de volumen, equipados con un agitador con una potencia de 4 CV (Figura 5.5). Disponen de una salida con una tubería de



2" de diámetro, una válvula de bola manual y una bomba neumática de caudal máximo 3,5 m<sup>3</sup>/h.



*Fig. 5.5: Tanque de dispersión de sílice*

#### 5.1.2.3 BOMBAS

Todas las bombas utilizadas durante el proceso para el movimiento de líquidos son de desplazamiento positivo. Se utilizan tres tipos de bombas: alternativas de diafragma (neumáticas), rotatorias peristálticas y rotatorias de engranaje.

La elección del tipo de bomba se realizó teniendo en cuenta las propiedades del fluido que se maneja, el proceso, el coste inicial y el coste de mantenimiento.

#### Bombas de desplazamiento positivo alternativas de diafragma:

- Marca: Sandpiper

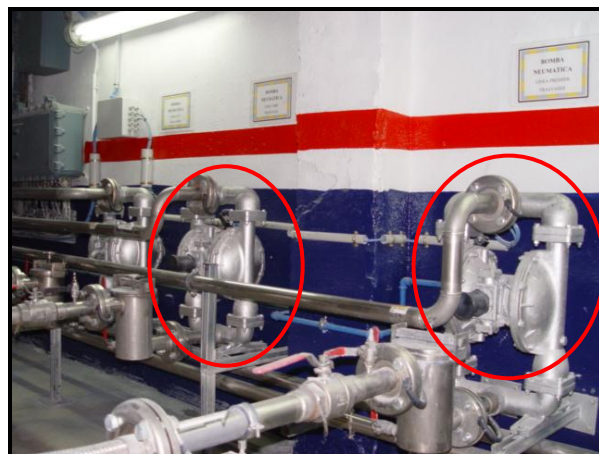


- Modelo: PB2-A
- Caudal: 3 m<sup>3</sup>/h

Se utilizan para el trasvase del producto dispersado, pero no molido, y para las dosificaciones de producto. Este tipo de bombas presenta la ventaja de poder manejar fluidos de gran viscosidad con sólidos en suspensión. Debido a que proporcionan un caudal de descarga pulsante, no son aptas para el filtrado del producto, ya que los pulsos pueden abrir la malla de los filtros.

Las utilizadas en la planta son neumáticas (Figura 5.6), y utilizan el aire comprimido proporcionado por dos compresores. La máxima presión para toda la red de aire comprimido es de 7 kg/cm<sup>2</sup>, que es la especificación máxima de presión de aire admitido por la bomba (Warren, 1997).

Presentan como ventaja la facilidad de mantenimiento, y como desventaja, el ruido.



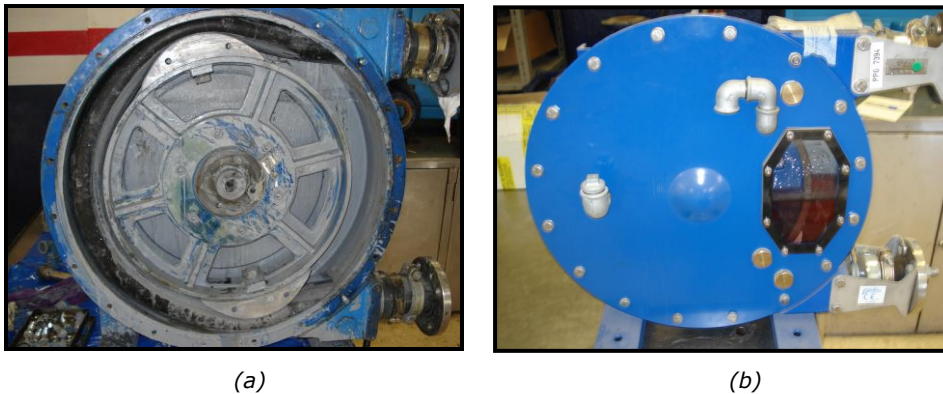
*Fig. 5.6: Bombas de vaciado de los tanques de mezcla y dispersión*



Bombas de desplazamiento positivo rotatorias peristálticas (Blackmer, 2001):

- Marca: Blackmer
- Modelo: AX40
- Caudal: 3,5 m<sup>3</sup>/h

Se utilizan para todas las etapas de proceso que requieren filtración, posterior a la etapa de molienda, ya que la pulsación es mucho menor que en las bombas alternativas. El caudal se puede regular variando la velocidad de giro del motor y no pueden manejar líquidos con sólidos de alto tamaño de partícula en suspensión (Figura 5.7).



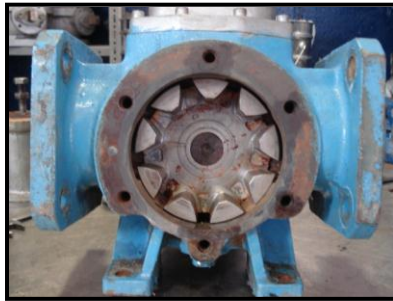
*Fig. 5.7: Bomba peristáltica. (a) Detalle interior, (b) bomba con la carcasa*

Bombas de desplazamiento positivo rotatorias de engranaje:

- Marca: Bombas DESPOS
- Modelo: SFR
- Caudal: 3,5 m<sup>3</sup>/h



Se utilizan para bombear el producto a través del molino (Figura 5.8), ya que se elimina el problema de los pulsos. La velocidad de la bomba se puede variar utilizando un variador de frecuencia.



*Fig. 5.8: Detalle interior de la bomba de engranaje*

#### 5.1.2.4 MOLINOS EN SERIE

Para el proceso de fabricación de la pasta catiónica, se utilizan dos molinos en serie, modelo SUPERMILL 2 "BÁSICO" PREMIER SP-150.

La unidad SUPERMILL 2 de Premier Mill Corporation (Figura 5.9) es un molino horizontal continuo. El molino opera mediante el bombeo de material de alimentación a través de una cámara de molienda, que contiene un eje central con discos de amolado o molienda. Un porcentaje del volumen de la cámara se llena con el medio de molienda, que se describirá a continuación, para lograr una dispersión altamente eficiente. Los discos de molienda comunican energía al medio. La interacción entre el medio y el material de alimentación produce la molienda de los sólidos que conduce a un producto dispersado.



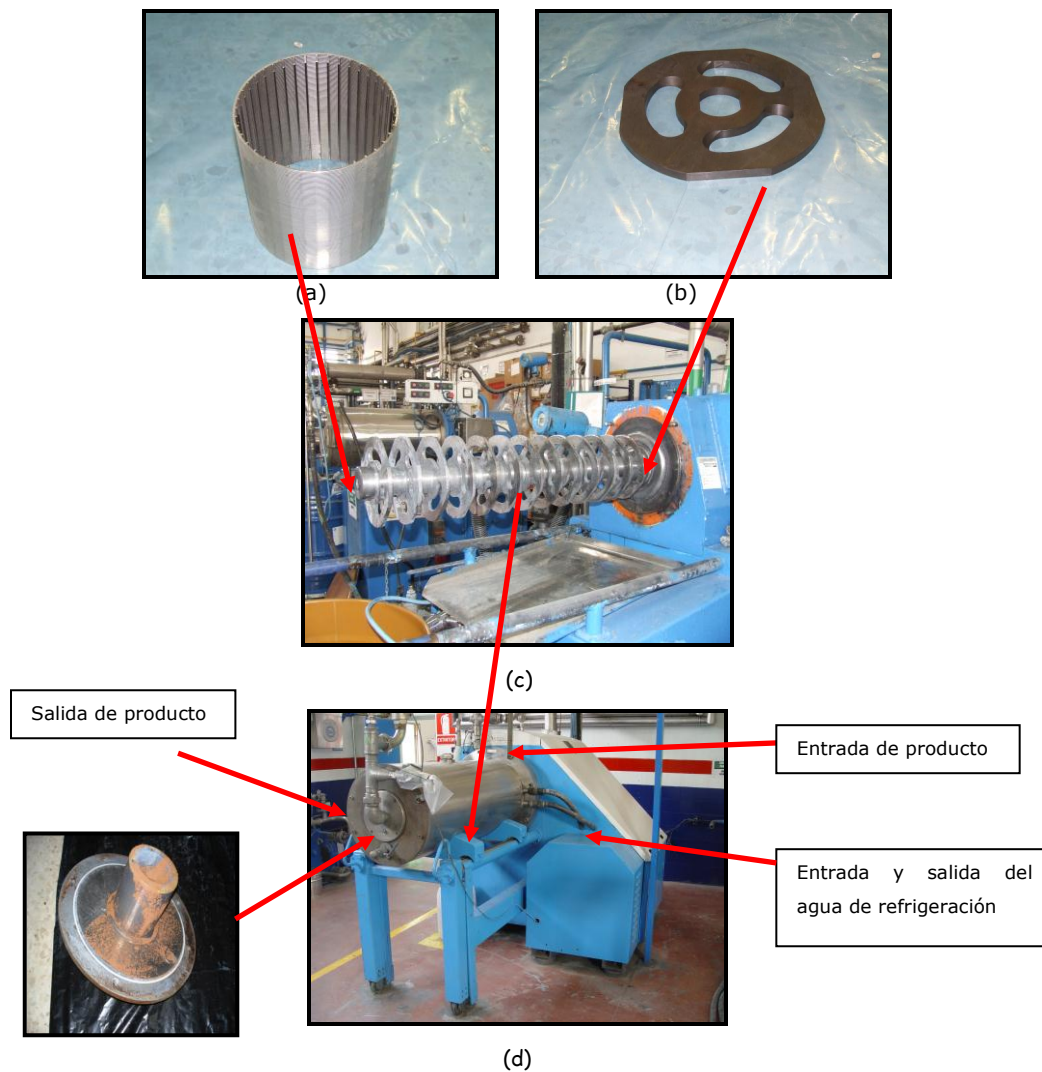


Fig. 5.9: Molino con sus diferentes componentes. (a) Tamiz, (b) disco de molienda, (c) interior del molino, (d) camisa externa del molino donde se puede observar la entrada y salida del producto así como la entrada y salida del agua de refrigeración



La cámara de molienda, de 139,1 L de volumen, está provista de una camisa externa por donde se hará pasar el agua de refrigeración procedente del grupo de frío, un eje centrado en la cámara y una serie de 12 impulsores (discos de molienda), de 32,1 cm de diámetro. Los discos de molienda están espaciados en el eje, comenzando con la admisión, de modo tal que el disco más cerca al orificio de admisión siempre aleja el medio de este orificio. Los discos subsiguientes se alternan, con excepción del último disco, que siempre debe alejar el medio de amolado del orificio de salida de la cámara. Cada disco está separado de su sucesor por un espaciador que queda insertado mediante unas ranuras en los discos.

El eje de molienda funciona a una velocidad de 672 rpm y está provisto para su funcionamiento de un sello mecánico (Figura 5.10), con un sistema de refrigeración (Premier, 1994).



(a)



(b)

Fig. 5.10: Detalle del sello mecánico. (a) Posición del sello mecánico en el molino, (b) sello mecánico antes de su instalación en el molino

Los discos de los molinos han sido fabricados por Premier Mill Corporation (Figura 5.9b). Este molino ha sido diseñado con un área de tamiz grande, requerida para molinos de alto caudal de circulación. Este modelo específico tiene



un tamiz rotatorio, cuyo movimiento se origina por la acción del movimiento de la mezcla de pasta-medio molturante y que tiene la misma velocidad que los discos (Figura 5.9a).

La pasta se descarga del molino a través de este dispositivo separador o tamiz que permite la salida de la pasta, a la vez que impide la salida del medio de molienda.

Una ventaja importante de estos molinos es que se puede incrementar o reducir el número de discos para optimizar las operaciones de molienda, según las características del producto a moler.

#### 5.1.2.5 MEDIO DE MOLIENDA

En nuestro caso, se utilizan como medio molturante bolas de zirconio con una composición de óxido de zirconio al 83% y óxido de cerio al 17% (Zirconox, 2009). Una de las principales ventajas de este medio molturante es su desgaste uniforme y esférico que, frente al desgaste desigual de otros medios, permite la misma o mayor eficacia de molienda cuando el medio se desgasta. Como limitación está el diámetro del medio frente a las aberturas del tamiz. Por otra parte, se trata de un medio de enorme dureza: con un valor de 9 en la escala Mohs (Tabla 5.1).

En el primer molino se utilizan bolas de mayor diámetro que en el segundo (Figura 5.11).



Fig. 5.11: Medio de molienda en el interior de la cámara del molino

Tabla 5.1: Escala de dureza Mohs (Dana, 1949)

<b>Dureza</b>	<b>Mineral</b>	<b>Comentario</b>	<b>Composición química</b>
<b>1</b>	Talco	Se puede rayar fácilmente con la uña	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
<b>2</b>	Yeso	Se puede rayar con la uña con más dificultad	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
<b>3</b>	Calcita	Se puede rayar con una moneda de cobre	$CaCO_3$
<b>4</b>	Fluorita	Se puede rayar con un cuchillo de acero	$CaF_2$
<b>5</b>	Apatito	Se puede rayar difícilmente con un cuchillo	$Ca_5(PO_4)_3(OH^-, Cl^-, F^-)$
<b>6</b>	Ortoclasa	Se puede rayar con una lija para acero	$KAlSi_3O_8$
<b>7</b>	Cuarzo	Raya el vidrio	$SiO_2$
<b>8</b>	Topacio	Rayado por herramientas de carburo de Tungsteno	$Al_2SiO_4(OH^-, F^-)_2$
<b>9</b>	Corindon	Rayado por herramientas de carburo de Silicio	$Al_2O_3$
<b>10</b>	Diamante	Es el mineral natural más duro	C



### 5.1.2.6 FILTROS

En el sistema de filtrado del producto se utilizan dos tipos de filtros: filtros de malla (Figura 5.12) y filtros en profundidad o de pared filtrante (Figura 5.13), ambos de 10 micras de tamaño de luz. Los primeros se utilizan para eliminar aquellas partículas superiores a 10 micras, mientras que los segundos son más efectivos en la retención de partículas de geles deformables que pasarán a través de los primeros.

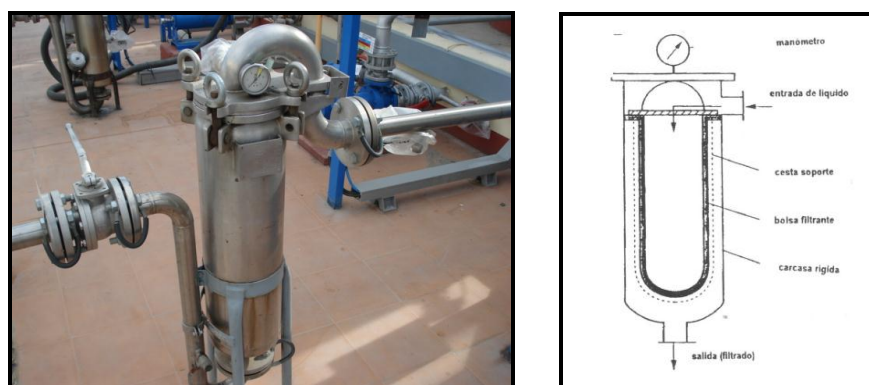


Fig. 5.12: Carcasa del filtro de malla

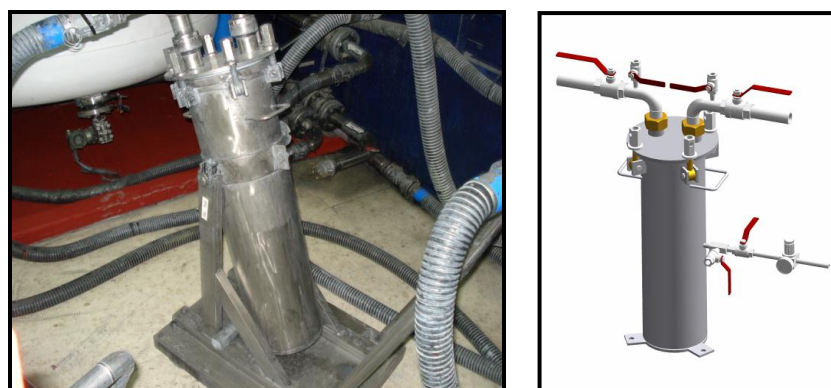
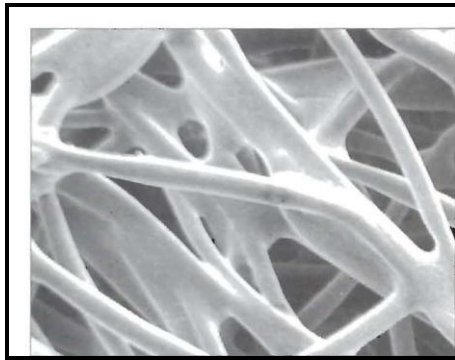


Fig. 5.13: Carcasa del filtro en profundidad

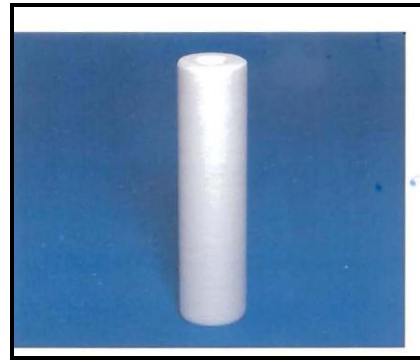


Los filtros de malla utilizados se componen de una sola capa delgada de material filtrante a base de una malla de polipropileno, en forma de saco termosoldado con un paso o "luz de malla" de 10 micras y con ausencia de siliconas para evitar la contaminación posterior de la pintura.

Los filtros de cartucho, de pared filtrante o en profundidad, utilizados en el filtrado del producto están formados por largas fibras bicomponentes. Durante el proceso de fabricación de este tipo de filtros, las fibras de la capa exterior funden a menor temperatura, mientras que las de la capa interior lo hacen a una temperatura mayor. Cuando se calientan, se crea una matriz de fibras de 3 dimensiones permanentemente soldadas (Figura 5.14a).



(a)



(b)

*Fig. 5.14: Filtro de cartucho betapure. (a) Fotografía microscópica de la estructura interna de un cartucho betapure. Los múltiples puntos de unión y las fibras bicomponente producen una matriz de filtración en profundidad rígida, (b) cartucho betapure*

La longitud de los cartuchos es de 20". Su diámetro exterior es de aproximadamente 65 mm y el interior de unos 25 mm (Figura 5.14b).



### 5.1.2.7 SISTEMA DE REFRIGERACIÓN (GRUPO FRÍO)

Básicamente, un grupo de frío funciona con un material refrigerante, que en distintas partes de la máquina sufre transformaciones de presión, temperatura y fase (líquida o gaseosa), y que es puesto en contacto térmico con el agua que se quiere enfriar, para absorber su calor. Para ello, el grupo de frío debe contener como mínimo un compresor, un condensador, una válvula de expansión y un evaporador (Figura 5.15).

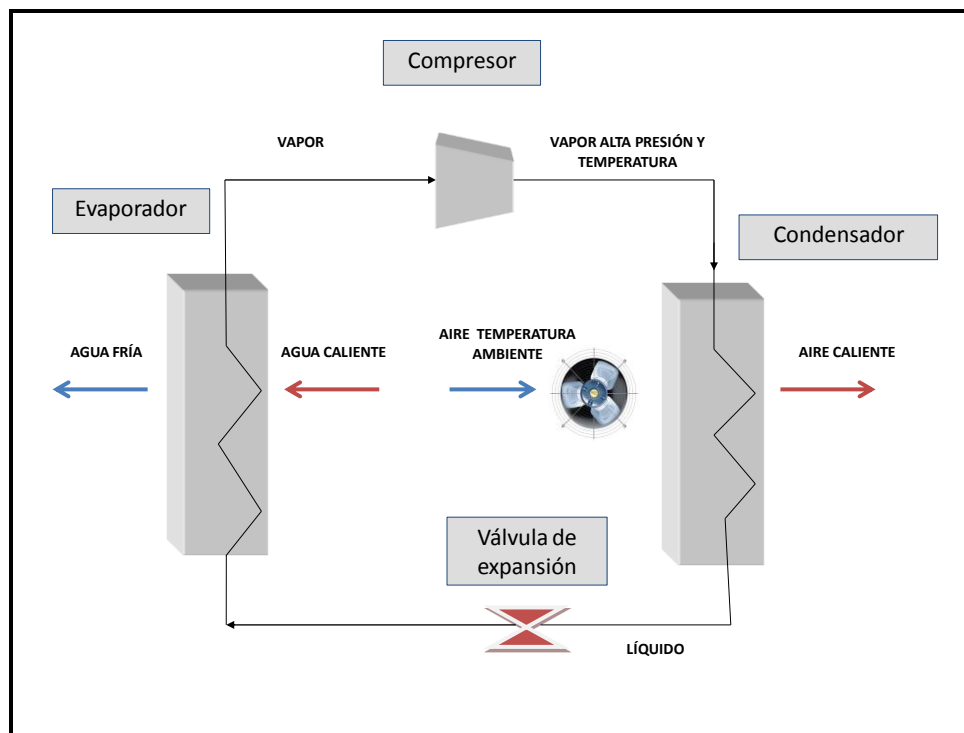


Fig. 5.15: Esquema de funcionamiento del grupo frío (Widman, 2008)

Para la refrigeración de la pasta catiónica con agua, durante su proceso de fabricación, se utiliza un grupo de frío (Fabricante Carrier, Modelo: 30GH095) y un





grupo de bombeo compuesto de dos bombas, una de la cuales se mantiene en reserva, para la circulación de agua con un caudal de 49 m<sup>3</sup>/h y 3 kW de potencia cada una. Del grupo de bombeo parte una tubería de 4" hasta los cuatro tanques de mezcla y dispersión, molinos e intercambiadores de calor. Así mismo, de los tanques de dispersión, molinos e intercambiadores de calor parte otra tubería de retorno también de 4" hacia el grupo de bombeo, cerrando así el circuito.

El grupo de frío consta de dos unidades enfriadoras de agua por condensación, alimentando aire con un compresor alternativo de 298 kW de potencia frigorífica para la producción de agua fría. La capacidad de enfriamiento del agua fría conseguida se aplica al agua de un circuito cerrado conectado con la sección de pasta. La salida del agua del grupo frío se realiza a una temperatura de 7°C. Cada una de las unidades enfriadoras (Figura 5.16) consta de los siguientes elementos:

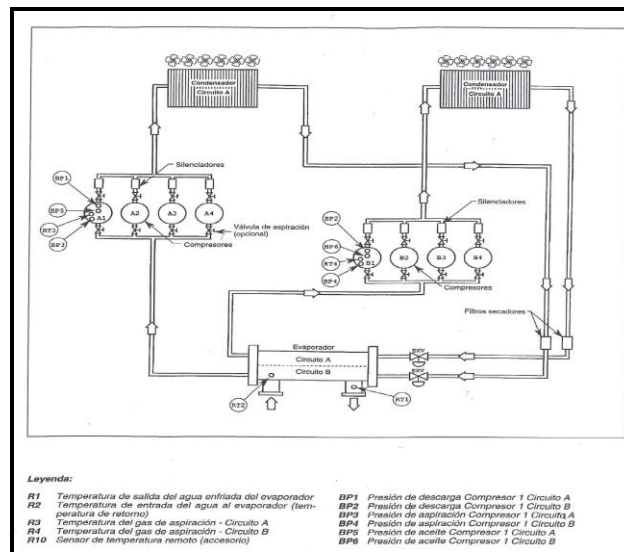


Fig. 5.16: Circuito de la instalación de las enfriadoras Carrier 30GH095 (Carrier, 1997)





- 1 Condensador: Es un intercambiador de calor en el que se disipa el calor absorbido en el evaporador y la energía del compresor. En el condensador el refrigerante cambia de fase pasando de gas a líquido. Las baterías del condensador, montadas en U, tienen ventiladores para aumentar su capacidad térmica. La disposición en U reduce considerablemente el espacio ocupado por la enfriadora y las separaciones que es necesario dejar para la circulación del aire a su través.
- 6 Ventiladores: Las enfriadoras utilizan ventiladores axiales de álabes múltiples curvados, fabricados con compuestos moldeados por inyección.
- Circuitos frigoríficos: La enfriadora consta de dos circuitos frigoríficos independientes (A/B) para producir agua fría en cualquier circunstancia; el segundo circuito se conecta automáticamente cuando aumenta la demanda de frío o el primero se avería. Cada circuito está equipado con un filtro secador de cartucho recambiable, un visor en la línea de líquido y una válvula de expansión electrónica con varias posibilidades de ajuste (1500 pasos). El filtro secador elimina la posible humedad que pueda haber entrado en el circuito. El visor se utiliza para detectar si hay suficiente refrigerante en el sistema, ya que si se observan burbujas será necesario aumentar la carga del mismo. El refrigerante líquido entra en la válvula de expansión donde reduce su presión. Al reducir su presión se reduce bruscamente su temperatura.
- 1 Evaporador: El refrigerante a baja temperatura y presión pasa por el evaporador, que al igual que el condensador es un intercambiador de calor, y absorbe el calor del agua que circula por



su interior. El refrigerante líquido que entra en el evaporador se evapora al absorber el calor del agua. El evaporador es de carcasa y tubos, y está protegido por una camisa calefactora envolvente que se activa automáticamente cuando se para la enfriadora y la temperatura ambiente es baja.

Tanto en el evaporador como en el condensador la transferencia energética se realiza principalmente en forma de calor latente.

Por otra parte, las dos unidades enfriadoras del grupo de frío comparten los siguientes elementos:

- Chasis (Figura 5.17): El chasis de la enfriadora está fabricado con chapa de acero galvanizada y pintada. Antes del montaje se procede al pasivado de todas las piezas y se le aplica una capa de pintura de poliéster en polvo secada en estufa, para obtener resistencia a la corrosión.



*Fig. 5.17: Chasis de la instalación del grupo de frío*



- Cuadro eléctrico: Los circuitos de control y de potencia se encuentran en compartimentos separados para aumentar la seguridad. La propia caja eléctrica está protegida para evitar que aumentos de temperatura importantes, debidos a la radiación solar, dañen los componentes de control.
- Sistema de control: Utiliza un sistema de control numérico que supervisa todos los parámetros operativos de la enfriadora, como temperatura y presiones de sobrecalentamiento, y controla todos los componentes activos: compresores, ventiladores (condensadores por aire) y válvula de expansión electrónica. El algoritmo de control proporcional, con compensación de la temperatura del agua de retorno, prevé los cambios de carga para conseguir un control preciso y muy estable de las temperaturas de salida del agua enfriada, y una mayor duración de los compresores, al eliminar los arranques y paradas innecesarios (controla el tiempo de puesta en marcha de los compresores una vez detectado el aumento de la demanda de frío).

Por otra parte el control proporcional integral derivado (PID), implantado para prevenir del sobrecalentamiento del refrigerante y controlar las válvulas de expansión electrónicas (la válvula de expansión se abre en función de la temperatura del refrigerante) proporcionan conjuntamente una reducción importante del consumo eléctrico ya que garantizan un funcionamiento más eficiente del evaporador y unas temperaturas de condensación muy bajas.



### 5.1.2.8 PLANTA DE ÓSMOSIS INVERSA

La planta de ósmosis, de la firma SETA (Modelo N-0451), está destinada a la producción de agua osmotizada mediante el proceso de ósmosis inversa en doble etapa, para obtener 5000 L/h de un agua con una calidad que está de acuerdo con la Tabla 5.2, proporcionada por el fabricante.

La instalación cuenta con los siguientes elementos:

- Filtro de sílex.
- Filtro de carbón activo declorador clarificante.
- Dosificación de bisulfito.
- Dosificación de anti-incrustante.
- Filtración a nivel de 5  $\mu\text{m}$ .
- Equipo de ósmosis inversa.

Tabla 5.2: Calidad del agua de aporte y calidad del agua obtenida por ósmosis inversa

AGUA DE APORTE		AGUA TRATADA	
CONDUCTIVIDAD ( $\mu\text{S/cm}$ )	TDS * (ppm)	CONDUCTIVIDAD ( $\mu\text{S/cm}$ )	TDS * (ppm)
1400	800	<4	<2
1580	900		
1750	1000		
2100	1200	<6	<3
2600	1500	<7	<4
3100	1800		
3500	2000		

\*TDS (Sólidos totales disueltos)



En nuestro caso la calidad del agua de alimentación que llega a la instalación tiene las siguientes características (Gutiérrez, 2003:8):

PARÁMETROS	AGUA DE APORTE
Conductividad ( $\mu\text{S/cm}$ )	1169
TAC* (mg $\text{CaCO}_3/\text{L}$ )	173,2
Dureza ( $^\circ\text{HF}$ )	55
pH	7,6
Sulfatos (mg/L)	2,6
Cloruros (mg/L)	92

\*TAC: Total Anorganiches Carbonat, carbonato inorgánico total, y se mide en mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$  (Lossie & col., 2009)

Tomando estos valores medios para el agua alimentada, podremos conseguir que el agua osmotizada de la primera etapa tenga las siguientes características (Gutiérrez, 2003:9):

PARÁMETROS	AGUA OSMOTIZADA 1ªETAPA
Conductividad ( $\mu\text{S/cm}$ )	25,5
$\text{HCO}_3^-$ (mg/L)	3,35
pH	6,1
Sodio (mg/L)	1,11
Cloruros (mg/L)	3,35

A partir del agua osmotizada de la primera etapa conseguiremos un agua osmotizada de la segunda etapa con las siguientes características:

PARÁMETROS	AGUA OSMOTIZADA 2ªETAPA
Conductividad ( $\mu\text{S/cm}$ )	<7
TAC (mg $\text{CaCO}_3/\text{L}$ )	<1
Dureza ( $^\circ\text{HF}$ )	<1
pH	5,4
Sulfatos (mg/L)	<1
Cloruros (mg/L)	<1



El equipamiento necesario para este tratamiento consta de los siguientes elementos (Gutiérrez, 2003:11):

Filtro de sílex: Retiene los sólidos en suspensión contenidos en el agua de alimentación. Este filtro tiene un juego de válvulas automáticas para controlar su funcionamiento y su lavado. El lavado se realiza automáticamente cuando la pérdida de presión en su interior es superior a un valor o por la actuación sobre un pulsador (Figura 5.18).

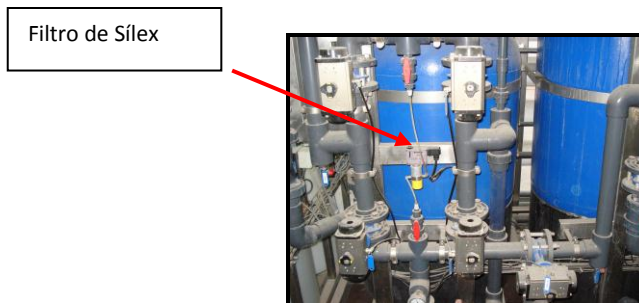


Fig. 5.18: Instalación del filtro de sílex

Filtro de carbón activo: Retiene las partículas en suspensión además de cloro, cloroaminas y compuestos orgánicos como fenoles, detergentes, etc., que el agua pueda llevar (Figura 5.19).

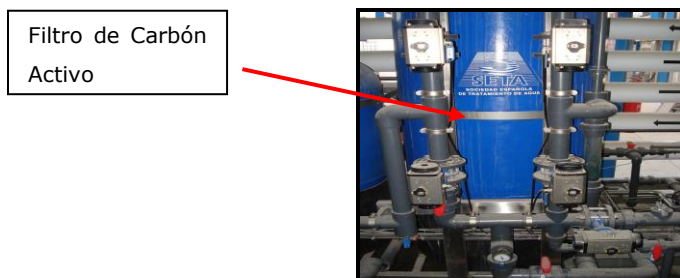


Fig. 5.19: Instalación del filtro de carbono



Dosificación de bisulfito sódico: Esta dosificación tiene como misión eliminar las sustancias oxidantes disueltas en el agua, acidificar el agua y tiene un efecto bacteriostático por su poder reductor, ya que reduce el oxígeno necesario para la presencia de bacterias aerobias. Se realiza una dosificación de 3 L/100 L de agua (Figura 5.20).

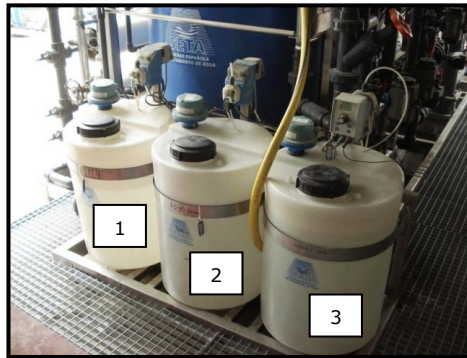


Fig. 5.20: Instalación para la dosificación de bisulfito sódico (1), anti-incrustante (2) y sosa cáustica (3)

Dosificación de anti-incrustante: Tiene como objetivo evitar la incrustación de sales en las membranas de ósmosis inversa por precipitación de carbonato cálcico, el cual produciría atascamientos en detrimento de los parámetros básicos de funcionamiento de la ósmosis. Se realiza una dosificación de 8 L/100 L de agua.

Dosificación de sosa: Se realiza una dosificación de 1 L/100 L de agua.

Filtración de 5 micras: Tiene como objetivo eliminar las pequeñas partículas en suspensión y así, proteger las membranas del equipo de ósmosis inversa (Figura 5.21). Hay dos manómetros instalados, uno a la salida y otro a la entrada del filtro, cuya diferencia de presión determinará el momento para reemplazar los cartuchos.



Fig. 5.21: Filtro de 5 micras

Membranas de ósmosis: Son membranas de poliamida de la firma Hidronautics (Modelo CPA2) con una superficie nominal de 365 pies<sup>2</sup>. El rechazo nominal de sales es de 99,5%, siendo el mínimo rechazo de 99,2%. Las condiciones de aplicación están expresadas en la Tabla 5.3 (Hidronautics, 1998).

Tabla 5.3: Condiciones de aplicación de las membranas de ósmosis

Máxima presión de aplicación	600 psig (4,16 MPa)
Máxima temperatura de aplicación	113°F
Rango de pH del agua de aporte	3,0-10,0
Máximo caudal de alimentación	17 m <sup>3</sup> /h

La primera etapa de la ósmosis tiene como objeto reducir las sales minerales disueltas en el agua. En esta etapa se produce una dosificación de sosa para incrementar el pH del agua de alimentación, que transforma el CO<sub>2</sub> libre del agua (que no se retiene en las membranas de ósmosis inversa) en iones bicarbonato, siendo éstos rechazados en los módulos de ósmosis inversa y evitando la presencia de CO<sub>2</sub> en el permeado final.





En la segunda etapa se consigue reducir las sales disueltas que no habían sido eliminadas en la etapa anterior.

### 5.1.3 PROCESO DE FABRICACIÓN

Tal y como se indicó en el apartado 1.3, el proceso de fabricación de un lote de pasta catiónica consta de cinco fases: mezclado, dispersión, molienda, dilución o completado y filtración. La instalación necesaria para la realización de este proceso consta, como puede observarse en la Figura 5.22, de un dispersor, un tanque de alimentación, dos molinos en serie, equipos de filtración y bombas, un tanque de dilución y un tanque de almacenamiento.

#### 5.1.3.1 MEZCLADO Y DISPERSIÓN

El proceso de mezclado y dispersión se llevará a cabo con el *dispersor* instalado en el *tanque de dispersión* (Figura 5.22). La instalación para llevar a cabo este proceso consta de un dispersor y cuatro tanques de 5 m<sup>3</sup>, como se describió en el apartado 5.1.2.1. En la Figura 5.22 sólo se ha representado uno de los cuatro tanques (de 5 m<sup>3</sup>), por claridad, identificado como *tanque de dispersión*.

Se inicia el proceso añadiendo a uno de los cuatro tanques los materiales líquidos de forma completamente automática, mediante un sistema de control que incorpora las formulaciones de fabricación. Los materiales líquidos añadidos son:

- Resina de molienda
- Agua osmotizada
- Aditivos
- Pasta de Óxido de Estaño



Se introduce el dispersor en el interior del tanque, respetando las relaciones geométricas indicadas en el apartado 1.3.1.2, y se programa una velocidad de giro baja durante 20 minutos, tiempo considerado óptimo, en base a la experiencia, para la mezcla de los componentes líquidos.

Finalizado este tiempo, y manteniendo la misma velocidad de giro del dispersor, se procede a la adición del dióxido de titanio, mica, caolín, cuarzo, negro de humo y óxido de ytrio. Éstos se añaden al tanque manualmente desde sacos de 25 kg o desde Big Bags de 500 kg (Figura 5.23). Una vez finalizada la adición de pigmentos se procede a elevar la velocidad de giro del dispersor al máximo para que funcione durante 1 hora, y a programar el sistema de refrigeración del tanque de dispersión para evitar un calentamiento del producto por encima de 35°C.

Durante esta etapa se produce la humectación, desaglomeración y dispersión de los pigmentos y cargas, descritos en el apartado de materiales, en un medio líquido como se explicó en el apartado 1.3.1.3. Por último, se procede al enfriamiento de la mezcla por debajo de 25°C y se trasvasa la dispersión, mediante una bomba alternativa de diafragma neumática, a un *tanque de alimentación* de 15 m<sup>3</sup> de capacidad donde se obtiene una muestra para el control de la viscosidad y el posible ajuste con agua osmotizada, si fuese necesario, para que el producto se encuentre dentro de las especificaciones definidas en el procedimiento (Figura 5.22).

Todo este proceso se repite tres veces en el mismo tanque de dispersión, para obtener un lote de pasta catiónica de 14 m<sup>3</sup>.

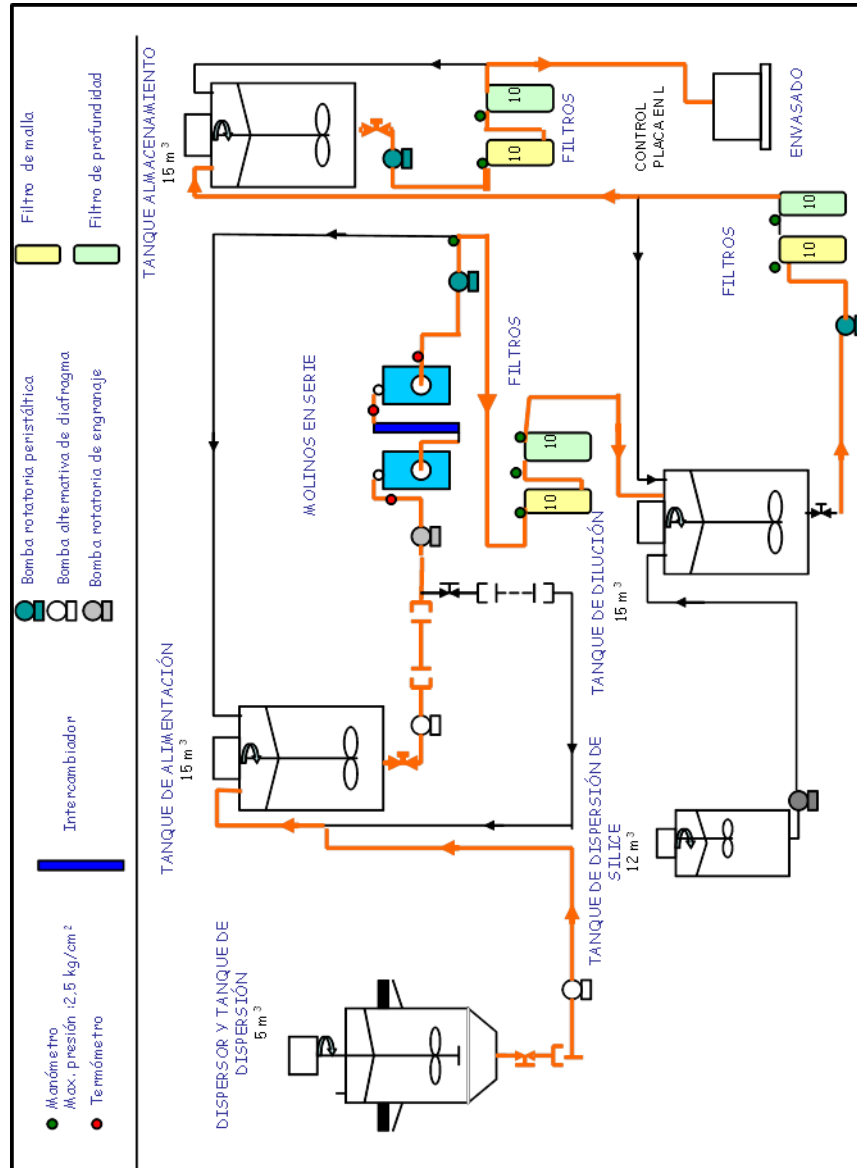


Fig. 5.22: Esquema del proceso de fabricación de pasta catiónica



Fig. 5.23: Proceso de descarga de Big-bags a los cuatro tanques

#### 5.1.3.2 MOLIENDA

Una vez que todo el lote de la dispersión se encuentra en el tanque de alimentación, se procede a bombearlo a la velocidad de molienda especificada, hacia los dos *molinos en serie* (Figura 5.22), para alcanzar el grado de dispersión especificado.

La cámara del molino se llena con la cantidad especificada del medio de molienda y se le aplica una agitación de 672 rpm con el conjunto eje y discos. La pasta se envía a los molinos mediante una bomba alternativa de diafragma con un caudal superior al requerido, para evitar la sedimentación en las tuberías. El exceso de producto se recircula al tanque de alimentación, mientras que el caudal de entrada al molino está regulado por una bomba rotatoria de engranaje con variador de frecuencia (Figura 5.22).



Como se explicó en el apartado 1.3.2, la molienda se produce mediante la acción de los discos, la interacción de las partículas y la presencia del medio de molienda.

El medio de molienda del primer molino es de mayor diámetro que el del segundo, de esta forma se produce una primera molienda en el primer molino y la molienda más fina en el segundo. Entre ambos molinos se ha instalado un *intercambiador de calor* con agua de refrigeración, procedente del grupo frío, para disipar parte del calor producido durante la molienda en el primer equipo.

Durante el proceso de molienda se controla la temperatura de entrada y salida del producto, la temperatura de entrada y salida del agua de refrigeración, el caudal de entrada y salida del producto y la presión en el interior del molino.

Los molinos están dotados de control de temperatura, parando la bomba de alimentación cuando la temperatura de salida del producto en el segundo molino es superior a 40°C. Por otra parte, la bomba de alimentación parará también si el caudal de entrada no alcanza el 90% del caudal especificado durante 3 minutos o si la presión en el interior del molino supera el valor de 1,2 bar.

Finalmente el producto es bombeado y filtrado a través de un *filtro de malla* y de un *filtro de profundidad*, ambos de tamaño de malla de 10  $\mu\text{m}$ , hacia el *tanque de dilución* (Figura 5.22). Se recomienda un caudal de filtración inferior a 1,4  $\text{m}^3/\text{h}$  y la presión diferencial no debe superar 2,42 bar (2,5  $\text{kg}/\text{cm}^2$ ). La pasta aquí obtenida se denomina "pasta madre".

#### 5.1.3.3 DILUCIÓN O COMPLETADO

Una vez finalizada la fase de dispersión y molienda se procede a completar la formulación en el tanque de dilución, añadiendo una dispersión de sílice. Para



lograr un producto homogéneo, se procede a la agitación de todo el producto durante 1 hora. Posteriormente se extrae una muestra para el control de la viscosidad y se ajusta con agua osmotizada si fuese necesario, con el fin de obtener un producto dentro de las especificaciones definidas en el procedimiento.

La mezcla es bombeada mediante una bomba peristáltica, a través de otros *filtros de malla y de profundidad*, ambos con un tamaño de malla de 10  $\mu\text{m}$ , hacia el propio tanque de dilución durante media hora, de manera que se crea un circuito cerrado con el producto en que la filtración empieza a ser efectiva. Pasado este tiempo se procede a sacar una muestra del producto a la salida de los filtros para el control de la placa en L, que determinará la calidad del filtrado. Si el ensayo determina que la calidad del filtrado es correcta, se procederá al bombeado y filtrado de todo el producto hacia el *tanque de almacenamiento*. La pasta catiónica aquí obtenida recibe el nombre de "pasta final".

## 5.2 FILTRACIÓN COMO ALTERNATIVA A LA PLACA EN L

Tal y como quedó reflejado en el apartado 1.3.5, una vez finalizado el proceso productivo de la pasta final es necesario proceder a su filtrado para evitar que las partículas superiores a 10  $\mu\text{m}$ , queden depositadas sobre la superficie pintada cuando se produzca la aplicación del producto. Para ello antes de la operación de envasado, el producto es recirculado durante 1 hora a través de dos filtros, mediante una bomba rotatoria peristáltica, en el tanque de almacenamiento (Figura 5.22). Como sistema de filtración se utiliza un filtro de malla y un filtro de profundidad ambos con un tamaño nominal de 10  $\mu\text{m}$ .

Finalizada la recirculación, se procede a la toma de una muestra de la pasta catiónica final, para verificar el correcto funcionamiento de todo el sistema, el cual queda determinado mediante el ensayo de placa en L, que definiremos



posteriormente en el apartado 5.2.1.2. Este ensayo indicará si el aspecto de la película depositada en la parte horizontal del panel es correcto o no. Sin embargo, en el caso de detectar algún defecto, no nos proporciona información adicional sobre la causa o causas que lo han podido provocar. Por ello, resulta conveniente plantearse el reto de desarrollar un método de ensayo alternativo capaz de determinar las posibles causas que puedan haber provocado dicho defecto.

Debido al elevado porcentaje de productos con defecto que se obtenían en el ensayo de la placa en L al modificar la formulación con menos disolventes, se introdujo, previo al control del mismo, un ensayo alternativo de filtración de 45  $\mu\text{m}$ , que definiremos en el apartado 5.2.1.1. Así, solo en el caso de que éste fuese correcto, se procedería al control definitivo de la placa en L.

Con el resultado de la placa en L se pretende decidir si es adecuado continuar con el envasado, o en caso contrario, sustituir los elementos filtrantes de malla y de profundidad por unos nuevos e iniciar todo el proceso.

Tal y como se definió en el apartado 3, es un requisito del producto que no existan defectos en las partes horizontales de los paneles una vez realizada la aplicación, por lo que es necesario que el método de ensayo que se elija, además de informar sobre las posibles causas que han provocado el defecto, tenga una buena correlación con el tradicional ensayo de placa en L.

En el apartado 6, se cuantificará la correlación real que pueda existir entre el ensayo de placa en L y el ensayo de filtración de 45  $\mu\text{m}$ , se estudiará la posibilidad de implantar un nuevo ensayo de filtración de 20  $\mu\text{m}$ , en caso de obtener una correlación mejor, y se verá si es capaz de informar sobre la causa del defecto. Para ello se realizará, por una parte dos análisis de regresión: uno entre el ensayo de filtración de 45  $\mu\text{m}$  y el ensayo de placa en L, y otro entre el ensayo de filtración de 20  $\mu\text{m}$  y el ensayo de placa en L, y por otra parte, se determinará qué



causas provocan los distintos defectos basándose únicamente en el resultado del ensayo de filtración de 20 y/o 45  $\mu\text{m}$ .

Los ensayos de filtración son controles visuales en los que se compara con un patrón el aspecto de un filtro de malla de nylon, a través del cual se ha pasado una cantidad de producto. El objetivo de estos ensayos es determinar el grado de partículas superior a 20 ó 45  $\mu\text{m}$  que quedan retenidas en el filtro, así como el aspecto de las mismas. En estos ensayos se evalúa el estado del producto y no de su aplicación.

Por otra parte, el hecho de poder sustituir el método de ensayo de la placa en L, que se realiza actualmente durante el proceso, permitiría no sólo conocer la causa que ha provocado el defecto en la pasta catiónica, sino que además disminuiría el tiempo de duración del proceso de fabricación en aproximadamente 3 horas por lote. Esto tendría como consecuencia inmediata un aumento en la capacidad de producción de la planta que se podría cuantificar en un 10%.

## 5.2.1 DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

### 5.2.1.1 ENSAYO DE FILTRACIÓN

El dispositivo experimental utilizado en esta investigación, con el que se realizarán los ensayos de filtración de 20 y 45  $\mu\text{m}$ , se muestra en la Figura 5.24. Los elementos más importantes de este dispositivo son la bomba de vacío y las mallas filtrantes, los cuales se describen a continuación.

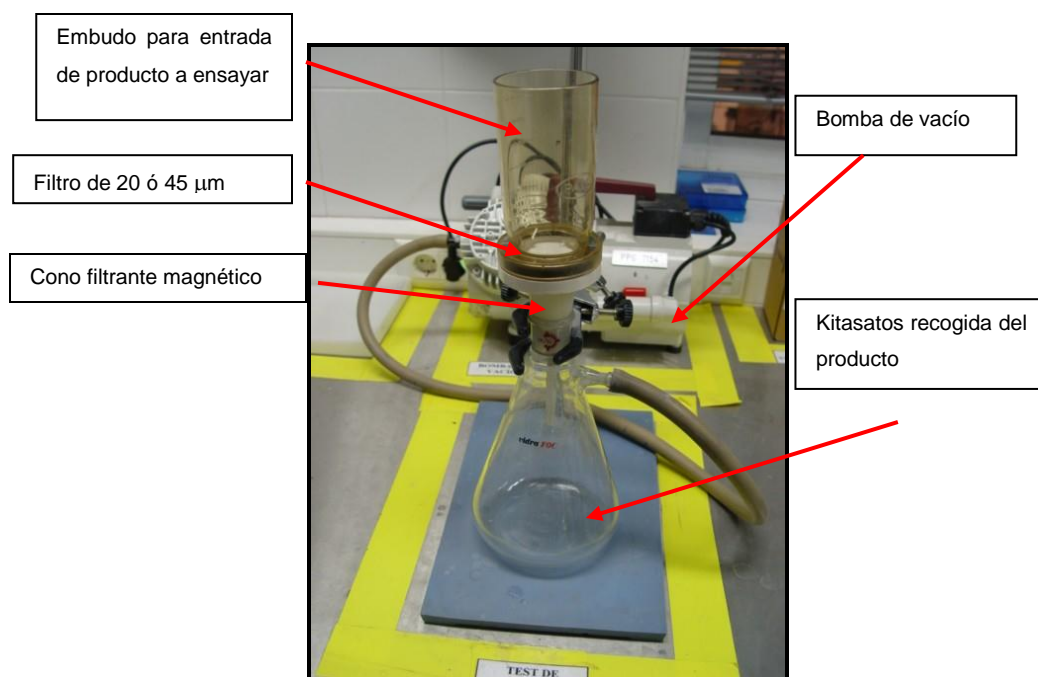




## BOMBA DE VACÍO

La bomba de vacío utilizada (KNF, 2007) es una bomba de desplazamiento positivo de diafragma. Todas sus válvulas están construidas en acero inoxidable y sus juntas son de teflón para asegurar la compatibilidad con el producto.

El caudal máximo es de 30 L/min y la máxima presión de vacío alcanzable es de 13 mbar.



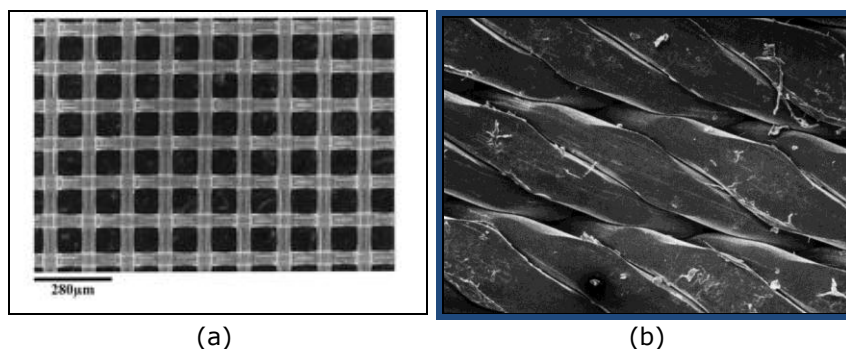
*Fig. 5.24: Dispositivo experimental para la realización del ensayo de filtración*



## FILTRO DE MALLA

Para el análisis de los productos se utilizarán dos tipos de filtros de malla cuyos tamaños de poro serán de 20 y de 45  $\mu\text{m}$ . Con el resultado de los ensayos se realizarán los correspondientes estudios de regresión con el ensayo de placa en L. Hay que tener en cuenta que el tamaño de poro nominal, 20 o 45  $\mu\text{m}$ , representa el poro de mayor tamaño en la distribución de tamaños de la malla, siendo la diferencia entre el mayor y el menor de 2  $\mu\text{m}$ .

El filtro de 20  $\mu\text{m}$  (Figura 5.25a) es un filtro hidrofílico de malla de nylon, plano y con un diámetro de 47 mm. El rango de temperatura en el que mantiene sus propiedades es de  $-40^{\circ}\text{C}$  a  $115^{\circ}\text{C}$ , lo que lo hace válido para nuestro ensayo en el que el producto se encuentra entre  $15^{\circ}\text{C}$  y  $35^{\circ}\text{C}$ . Por otra parte es completamente compatible con disolventes y agua osmotizada (Millipore catalogue, 2007).



*Fig. 5.25: (a) Fotografía a microscopio del filtro de malla de nylon de 20  $\mu\text{m}$ , (b) fotografía a microscopio del filtro de malla de polipropileno de 45  $\mu\text{m}$ .*

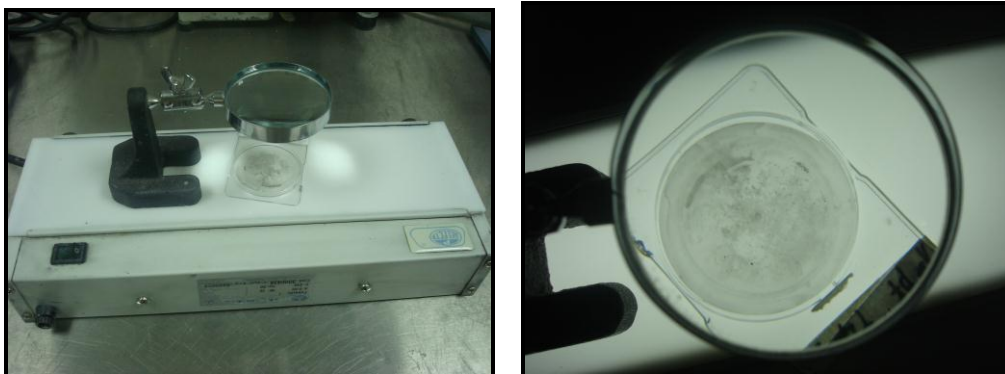
El filtro de 45  $\mu\text{m}$  (Figura 5.25b) es un filtro hidrofílico de malla de polipropileno, plano y con un diámetro, también de 47 mm. La máxima temperatura de operación sin perder sus propiedades es de  $100^{\circ}\text{C}$ , lo que lo hace,



también, válido para nuestro ensayo. Por otra parte también es completamente compatible con disolventes y agua osmotizada (Millipore catalogue, 2007).

### MICROSCOPIO Y LUPA

Para la caracterización de los defectos se utilizó la misma lupa (7x) que será utilizada posteriormente por los operadores de producción para el análisis de las anomalías (Figura 5.26). Cuando fue necesario se utilizó un microscopio NIKON SMZ-2T, con un ocular 10X y objetivo 4X. Los registros fotográficos se obtuvieron con una cámara digital Sony CCD-IRIS.



*Fig. 5.26: Lupa utilizada en la planta de producción para análisis de anomalías*

#### 5.2.1.2 ENSAYO DE PLACA EN L

El dispositivo experimental utilizado en esta investigación, con el que se realiza el ensayo de placa en L, se muestra en la Figura 5.27.

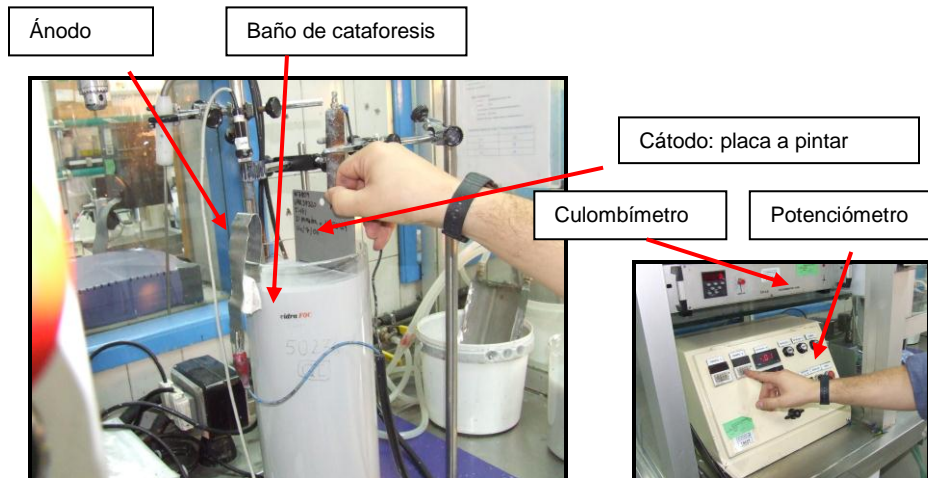


Fig. 5.27: Dispositivo experimental para la realización del ensayo de placa en L: cátodo, ánodo, culombímetro y potenciómetro

#### 5.2.1.2.1 Equipos eléctricos: rectificador de corriente-culombímetro

Para poder realizar el pintado por electrodeposición es necesario proveer a la instalación de corriente continua; para ello se utiliza un equipo rectificador de corriente que mantiene constantes las características del flujo eléctrico (Codelco Educa, 2007).

El rectificador de corriente es un mecanismo de transformación de corriente alterna en corriente continua de bajo voltaje mediante la ayuda de diodos de rectificación, comúnmente de selenio o de silicio, y sistemas de adecuación regulable manual y/o automática, con el fin de regular las características de la corriente según las necesidades del sistema a proteger (González, 1997).

En nuestro caso la compañía suministradora provee a la planta de fabricación con corriente alterna de 20000 V. Mediante un transformador de



corriente, ésta se transforma en corriente alterna de 380 V para la alimentación general de la planta. Para la aplicación de pintado en el laboratorio, el rectificador de corriente (Figura 5.28) la transforma en corriente continua, que puede ser regulada entre 0-600 V, para adecuarse a las necesidades del proceso de pintado.

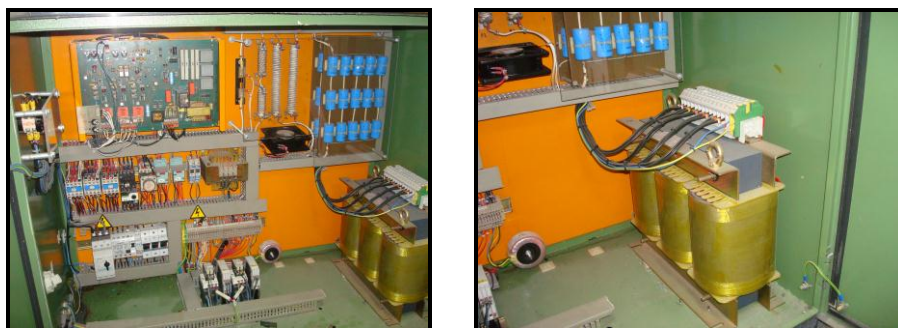


Fig. 5.28: Detalle del rectificador de corriente del laboratorio para la aplicación de pintado

También se dispone de un panel de control en el que, además de regular mediante un potenciómetro el voltaje de pintado, se puede establecer la rampa con la que debe alcanzarse el voltaje seleccionado.

Otro de los equipos necesarios para cumplir las especificaciones en cuanto a pintado es el culombímetro. Con él se medirá la cantidad de carga con la que se está produciendo la electrodeposición. Por otra parte se dispone de un dispositivo para controlar los culombios suministrados durante el proceso, de manera que parará la corriente eléctrica una vez alcanzado el valor prefijado.

#### 5.2.1.2.2 Paneles (o placas)

El material utilizado en la aplicación de la cataforesis es de gran importancia. Los paneles utilizados son paneles certificados (Figura 5.29a), que cumplen con los estándares de los fabricantes de automóviles. Se trata de paneles



de acero laminados en frío, con la superficie sin pulir, a los que se les realiza un pretratamiento de fosfatado de zinc, y posteriormente un enjuagado con agua. Sus dimensiones son de 4"x6"x0,032" (ACT test panels, 2007). Las placas en L se obtienen a partir de los paneles ACT mediante doblado (Figura 5.29b).



Fig. 5.29: (a) Panel ACT, (b) placa en L

Los paneles deben almacenarse en condiciones de humedad y temperatura constantes, y para su manipulación deben utilizarse guantes de goma de un solo uso, para evitar la contaminación del panel con grasas, siliconas etc., lo que provocaría, como vimos en el apartado 1.4, diversos defectos en el acabado final.


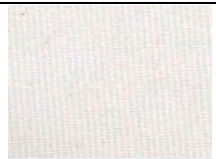

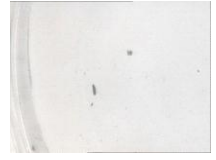

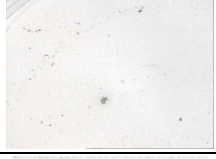


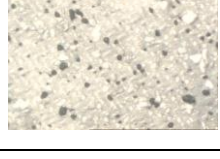
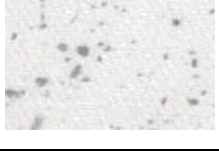
## 5.2.2 EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE FILTRACIÓN

Para la evaluación de los experimentos de filtración, tanto del ensayo de 45  $\mu\text{m}$  como del ensayo de 20  $\mu\text{m}$ , se utilizaron una serie de patrones de referencia. En el caso del ensayo de filtración de 45  $\mu\text{m}$ , éstos ya estaban estandarizados y perfectamente definidos e interpretados ya que constituían la escala que se utilizaba para la realización del mismo durante el proceso de filtración. En cambio para el ensayo de filtración de 20  $\mu\text{m}$ , los patrones tuvieron



que construirse ya que el método de ensayo no estaba desarrollado. El rango de valores está comprendido entre 1-5, tal y como se observa en la Tabla 5.4. El resultado de cada experimento se obtiene por comparación visual con los patrones de referencia, siendo el valor 5 aplicable a cualquier filtro con un grado de suciedad igual o superior al del patrón.

*Tabla 5.4: Patrones de filtración y descripción de cada uno de ellos*

Nº PATRÓN	DESCRIPCIÓN	FOTOGRAFÍA	
		45 µm	20 µm
1	El filtro se encuentra sin suciedad acumulada, prácticamente las partículas no son visibles sin ayuda de un microscopio		
2	El filtro se encuentra sin suciedad acumulada, hay alguna partícula visible sin ayuda del microscopio		
3	El filtro se encuentra sin suciedad acumulada, hay más partículas visibles, sin ayuda del microscopio, que en el caso anterior		
4	El filtro se encuentra con suciedad por toda la superficie de filtro. Las partículas son claramente visibles		
5	Una gran superficie del filtro se encuentra bloqueada con partículas. Puede no distinguirse la malla del filtro		

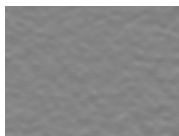
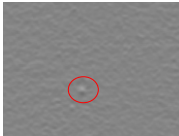
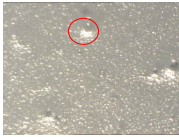






### 5.2.3 EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS DEL ENSAYO DE PLACA EN L

Para la evaluación de los ensayos de placa en L se utilizaron patrones de referencia propios del laboratorio de cataforesis de la planta de Valencia. La comparación visual de la placa pintada y los patrones permite establecer el resultado del experimento. El rango de los valores está comprendido entre 5-9, tal y como se observa en la Tabla 5.5.

*Tabla 5.5: Patrones para el ensayo de la placa en L y descripción de cada uno de ellos*

Nº PATRÓN	DESCRIPCIÓN	FOTOGRAFÍA
9	El panel se encuentra sin partículas depositadas sobre su parte horizontal.	
8	El panel se encuentra sin partículas visibles depositadas sobre su parte horizontal, algunas partículas son visibles con ayuda de un microscopio	
7	El panel se encuentra con alguna partícula visible depositada sobre su parte horizontal (< 10 partículas)	
6	El número de partículas visibles depositadas sobre su parte horizontal aumenta ligeramente (10-20 partículas)	
5	El panel se encuentra con un número importante de partículas visibles depositadas sobre su parte horizontal (> 20 partículas)	





#### 5.2.4 DISEÑO DE LOS EXPERIMENTOS PARA EL DESARROLLO DEL MÉTODO ALTERNATIVO

Cada experimento lleva asociado tres ensayos:

1. Ensayo de filtración de 45  $\mu\text{m}$  (será la variable independiente, X, en el primer análisis de regresión con el ensayo de placa en L).
2. Ensayo de filtración de 20  $\mu\text{m}$  (será la variable independiente, X, en el segundo análisis de regresión con el ensayo de placa en L).
3. Ensayo de placa en L (será la variable dependiente, Y, en ambos análisis de regresión).

Todos los experimentos de los ensayos de filtración se realizaron bajo las condiciones óptimas de operación, que fueron establecidas en pruebas previas a la obtención de los datos experimentales y que se describen posteriormente en el apartado 5.2.4.3, como la temperatura del producto, el tiempo de homogeneización de la muestra y el caudal de alimentación. Por otra parte, se analizaron todas las causas conocidas que provocan defectos en el ensayo de placa en L, para que fuesen consideradas dentro del análisis de regresión, y para su posterior caracterización. Por último, para poder establecer el número de muestras necesarias se calculó la desviación típica del ensayo de filtración a 45  $\mu\text{m}$  que resultó ser de  $\sigma = 0,77$ .

##### 5.2.4.1 DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO MUESTRAL

Tal y como se vio en el apartado 4.2.3, el tamaño de la muestra se determina mediante la utilización de las curvas OC (Montgomery, 2005:111).



En nuestro caso se desea calcular qué tamaño de muestra se requerirá para determinar una diferencia especificada con una probabilidad determinada. Como se explicó en el apartado 4.2.3, se recomienda utilizar  $\beta=0,1$ .

Analizando el proceso, y según la numeración de los patrones, en este ensayo estamos interesados en detectar diferencias de 0,5, con una probabilidad del 90%. Es decir, queremos tener un 90% de probabilidad ( $\beta=0,1$ ) de rechazar, por ejemplo, el resultado del ensayo de 20  $\mu\text{m}$  si hemos obtenido un 3 cuando su verdadero valor es 3,5. Para ello, calculamos el valor de  $d$ , como se indica en las ecuaciones:

$$|\delta| = 3,5 - 3 = 0,5 \quad [5.1]$$

$$d = \frac{|\delta|}{\sigma} = \frac{0,5}{0,77} = 0,649 \quad [5.2]$$

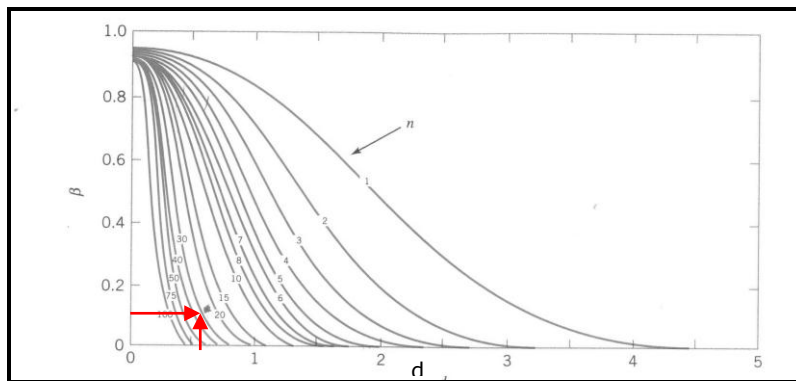


Fig. 5.30: Tamaño muestral obtenido de las Operating characteristic curves, para el test de probabilidad normal con  $\alpha=0,05$ ,  $\beta=0,1$  y  $d=0,65$



Utilizando las curvas OC, buscamos el tamaño muestral para los parámetros decididos. En la Figura 5.30 se puede observar que, para una potencia de la prueba de  $\beta=0,1$  y  $d=0,65$ , nos encontramos en la curva correspondiente a  $n=30$  muestras.

#### 5.2.4.2 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Una de las aplicaciones más útiles de un modelo de regresión es predecir o pronosticar nuevas o futuras observaciones de  $Y$  con base a valores particulares de  $X=x_0$ . Para ello hay que tener cuidado en no extrapolar más allá de la región que contiene las observaciones originales (Gutiérrez & De la Vara, 2003:441).

Por esta razón es necesario que las muestras con las que se realice el análisis de regresión se sitúen a lo largo de todo el rango de las posibilidades que se puedan presentar. Es decir, desde el producto sin anomalías previsibles, hasta el producto con todas las anomalías de proceso conocidas que provocarán defecto en el ensayo de la placa en  $L$ . Esta correlación debe ser independiente de la formulación de pasta utilizada por lo que prepararemos muestras aleatorias de los diferentes productos fabricados. Para cubrir todo el rango conocido distinguiremos entre tres tipos de muestras (Tabla 5.6):

- TIPO 1: Muestras de pasta del tanque de almacenamiento sin filtrar, que previsiblemente tendrán problemas de suciedad.
- TIPO 2: Muestras de pasta envasada que ya ha pasado por la etapa de filtración que previsiblemente no presentarán defectos.
- TIPO 3: Muestras preparadas según las indicaciones de la Tabla 5.6, en las que previsiblemente aparecerán diferentes defectos.



Para la realización de los ensayos, se prepararon 5 kg de cada una de las muestras, de los cuales 3 kg de pasta se utilizaron en el ensayo de la placa en L, 200 g en el ensayo de filtración de 45  $\mu\text{m}$  y otros 200 g en el ensayo de filtración de 20  $\mu\text{m}$ .

*Tabla 5.6: Plan de preparación de muestras para la realización del análisis de regresión*

<b>TIPO</b>	<b>Nº MUESTRAS</b>	<b>PREPARACIÓN</b>
1	12	Muestra de pasta de tanque de almacenamiento sin filtrar
2	10	Muestra de pasta en envase final filtrada
3.1	1	Mezcla de muestra del 95% de pasta de tanque de almacenamiento + 5% de pasta dispersada sin moler
3.2	1	Mezcla de muestra del 99,5% de pasta de tanque de almacenamiento + 0,5% de pasta dispersada sin moler
3.3	1	Muestra de pasta en envase final que ha excedido el tiempo de caducidad (3 meses)
3.4	2	Muestra de pasta molida, por dos pasadas, a un caudal superior al especificado
3.5	1	Muestra de pasta molida al caudal especificado, pero por un solo molino
3.6	2	Mezcla de muestra del 50% de pasta de tanque de almacenamiento + 50% de muestra de pasta con el defecto que estamos analizando (alta viscosidad descontrolada durante el proceso)

Como indica la Tabla 5.6, se prepararon 12 muestras tipo 1, 10 muestras tipo 2 y 8 muestras tipo 3. Así tendríamos 20 muestras con defecto y, en teoría, 10 muestras sin ellos. Las muestras de tipo 3 representan los defectos que consideramos que podíamos tener durante la fabricación o el proceso de almacenamiento y transporte.



Todas las muestras se mantuvieron en agitación y a 25°C hasta la realización de los ensayos.

#### 5.2.4.3 DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES OPERACIONALES DEL ENSAYO DE FILTRACIÓN

En este apartado se describirán las variables de operación para los ensayos de filtración.

##### 5.2.4.3.1 Caudales y tiempos de alimentación

La bomba de vacío no dispone de regulación de caudal, siendo el caudal máximo de aire eliminado de 30 L/min, por lo que alimentaremos el producto a filtrar de manera que nunca funcione la bomba sin producto, y manteniendo un caudal continuo para que el volumen de producto en el embudo de alimentación se encuentre entre 25 y 50 mL. De esta forma evitaremos deformaciones de la malla y bloqueo de los filtros por sedimentación del producto.

Dado que la cantidad de mezcla a filtrar (pasta+agua) siempre es constante, el tiempo de filtración dependerá exclusivamente del tipo de filtro utilizado (20 ó 45  $\mu\text{m}$ ), del tamaño de la partícula a filtrar y de la viscosidad de la pasta.

##### 5.2.4.3.2 Temperatura

Durante los ensayos previos se observó que había cierta influencia entre la temperatura y la viscosidad de la pasta, aumentando la viscosidad a medida que aumentaba la temperatura. Esta influencia distorsionaba el ensayo, ya que el producto con una viscosidad elevada tenía dificultades para ser filtrado mediante el



dispositivo utilizado para la realización del experimento. Con el fin de eliminar la incertidumbre provocada por la temperatura se decidió mantenerla constante en todos los experimentos a 25°C. Para atemperar las muestras se utilizó un baño de agua con control de la temperatura y un termómetro Químico Opal Ref. 1370 PC con una incertidumbre de  $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$  (los patrones utilizados en la calibración son trazables a los patrones del Deutscher Kalibrierdienst DKD-K-06701, según el certificado de control T.H. Hernández S.L. nº: N835).

### 5.2.5 DESCRIPCIÓN DE UN EXPERIMENTO PARA EL DESARROLLO DEL MÉTODO ALTERNATIVO

Como vimos anteriormente, cada uno de los experimentos llevó consigo tres ensayos: ensayo de filtración de 20  $\mu\text{m}$ , ensayo de filtración de 45  $\mu\text{m}$  y ensayo de placa en L. De cada uno de estos ensayos se realizaron dos repeticiones.

En los ensayos de filtración, todos los experimentos se realizaron a 25°C.

El ensayo de placa en L se realizó a la temperatura indicada en el método de ensayo para cada una de las formulaciones. Esta información es proporcionada por los laboratorios centrales de PPG situados en Marly, Francia.

A continuación se comentarán más detalladamente las distintas etapas de las que consta cada ensayo.

#### 5.2.5.1 ENSAYO DE FILTRACIÓN

Se mezcla en un vaso de precipitados 100 g de pasta, de las muestras



preparadas previamente a 25°C, con 130 g de agua osmotizada a 25°C y se procede a su agitación durante 5 minutos para su total homogeneización.

Mientras se produce la homogeneización, se procede a situar un filtro de 45 o de 20  $\mu\text{m}$  en el centro del cono filtrante, y se coloca el embudo magnético dosificador sobre la base del cono (Figura 5.31).

Una vez pasados los 5 minutos de homogeneización, se introducen en el embudo filtrante 10 mL de agua y se pone en funcionamiento la bomba de vacío. Posteriormente se adiciona al embudo dosificador la mezcla pasta/agua para proceder a su filtrado mediante vacío (Figura 5.31a).

Una vez filtrada se enjuagará todo el sistema mediante una disolución al 50% de agua osmotizada y butilglicol (Figura 5.31b), para arrastrar el producto que pueda haber quedado adherido a las paredes.

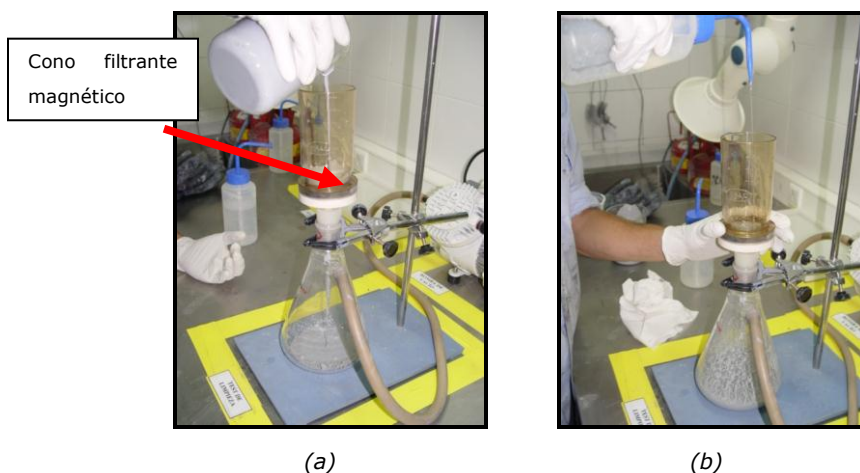


Fig. 5.31: Procedimiento para la realización del ensayo de filtración. (a) Filtrado de la pasta catiónica mediante vacío, (b) enjuague del sistema



Finalmente se retirará el filtro, mediante la utilización de pinzas para evitar su manipulación, y se procederá a su evaluación con respecto a los patrones indicados en el apartado 5.2.2.

#### 5.2.5.2 ENSAYO DE PLACA EN L

Este método de ensayo simula las condiciones de pintado de las piezas, por lo que es necesario preparar el baño de cataforesis y realizar la aplicación sobre un panel certificado para evaluar después el aspecto de la pintura sobre la parte horizontal del panel. El baño se prepara de acuerdo con las indicaciones de la fórmula correspondiente. Tal y como se indicó en el apartado 1.2.2, un baño de pintura de cataforesis está siempre compuesto de tres elementos principales: Agua osmotizada, ligante catiónico y pasta catiónica.

Cuando se va a realizar el control de una pasta, es necesario disponer del ligante correspondiente a su fórmula controlado previamente y dentro de especificaciones. El agua utilizada en el baño debe ser osmotizada ya que de lo contrario las sales aumentan la conductividad, y con ello se favorecen las oxidaciones.

Para la preparación del baño de cataforesis se vierten en un depósito, según proporciones de la fórmula, el agua osmotizada, el ligante catiónico previamente controlado y dentro de especificaciones, y la pasta catiónica que se quiere controlar. Para alcanzar la temperatura indicada en el método de ensayo para el producto que se quiere ensayar se procede al calentamiento o enfriamiento del mismo. Posteriormente, se introduce este baño de pintura en la instalación para proceder al pintado por electrodeposición y se homogeneiza mediante un agitador magnético durante una hora. Finalizada esta etapa se introduce en la pintura un ánodo, una resistencia eléctrica para elevar la temperatura de la mezcla hasta la especificada según fórmula, y un panel doblado en forma de L que actuará





de cátodo, y se procede al pintado (ASTM D 609 – 90, 1992; ASTM D 823 – 91, 1992).

Para realizar el pintado se introduce, en el panel de control (Figura 5.27), el voltaje al que se pintará, el tiempo de pintado y la carga eléctrica a la que se deberá parar el pintado (todo ello especificado para cada producto). La programación se ha realizado de forma que, primero dejará de aplicarse corriente eléctrica al alcanzar los culombios especificados, y si este valor no se alcanzase, se dejaría de aplicar corriente una vez alcanzado el tiempo indicado.

Finalizado el pintado, se introducen los paneles en la estufa, a las condiciones de tiempo y temperatura indicadas por el método. Finalmente, se enfrían los paneles y se procede a la comparación de la parte horizontal de los mismos con los patrones que vimos en el apartado 5.2.3.

## 5.2.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS DEFECTOS DE LOS ENSAYOS DE FILTRACIÓN

Uno de los motivos principales de la realización de una caracterización de defectos es la identificación de todas las posibles anomalías que pueden suceder durante el proceso para poder proporcionar la solución más adecuada a las mismas. Para realizar la caracterización de los defectos, seguiremos el siguiente patrón de trabajo:

- En primer lugar, se realizará la observación al microscopio de los filtros obtenidos en cada una de las muestras consideradas en el apartado 5.2.4.2.



- A continuación, se realizará el análisis de las diferencias visuales entre los distintos tipos de defectos.
- Y por último, el fotografiado microscópico de cada uno de los filtros conteniendo diferentes tipos de defectos.

### 5.3 MÉTODO EXPERIMENTAL PARA ANALIZAR EL AUMENTO DE VISCOSIDAD

Como se describió en el apartado 2, las nuevas formulaciones produjeron con su introducción en la línea de producción, y de forma aleatoria, bloqueos en las tuberías y en los equipos pasando de tener características de fluido a alcanzar una viscosidad muy elevada. Por esta razón se consideró interesante analizar las posibles causas que provocaban este comportamiento. Para ello se pensó en determinar la variación de la viscosidad con el gradiente de velocidad, la temperatura y el tiempo, además de realizar el ensayo de filtración de las diferentes pastas, desarrollado anteriormente, para comprobar visualmente el aspecto del producto. Esto nos proporcionaría información de cómo se deben comportar las distintas formulaciones en el interior de los diferentes equipos y detectar posibles problemas con las mismas.

Tal y como se ha descrito en el apartado 5.1.3, la velocidad durante los procesos de dispersión y molienda es una variable fijada, mientras que no lo son ni la temperatura, ni el tiempo; por ello se consideró interesante conocer la influencia que tienen estas variables, sobre todo las dos últimas, en el comportamiento reológico de las pastas.

El objetivo de este apartado es averiguar bajo qué condiciones las pastas muestran el comportamiento anómalo indicado y cuál de sus componentes provoca



el mismo, estableciendo una correlación entre el comportamiento de la pasta y el del componente. Además, se tratará de encontrar la causa que provoca el comportamiento de este o estos componentes de la pasta, y encontrar un modelo que sea capaz de predecir el aumento de su viscosidad. Para ello se han realizado dos tipos de estudios. Unos estudios previos para ver qué tipo de pasta (Pasta madre o pasta final), y en qué condiciones, da lugar a un aumento desmesurado de la viscosidad, y unos estudios finales que pretenden encontrar el componente de la pasta responsable de este aumento de viscosidad. Los estudios previos demostraron que sólo la pasta madre genera el bloqueo de tuberías y los estudios finales mostraron a la resina de molienda como la responsable de este comportamiento.

En esta investigación se desarrollarán dos modelos de regresión. En el primero se tratará de relacionar el aumento de viscosidad de la pasta madre con el aumento de viscosidad de la resina de molienda. Esta correlación, junto con los análisis de los ensayos de filtración, nos permitirá saber a partir de qué aumento de la viscosidad de la resina de molienda pueden aparecer aumentos desmesurados de la viscosidad de la pasta madre. El segundo de los modelos se utilizará para describir la relación que existe entre el aumento de la viscosidad de la resina de molienda con uno o varios de los parámetros del proceso de fabricación de la misma. Esto permitirá predecir el aumento de la viscosidad de la resina de molienda, mediante el conocimiento del parámetro del proceso de fabricación de este componente que lo produce. Para ello una vez obtenida la ecuación de regresión, la validaremos mediante observaciones reales.

Con estas dos regresiones validadas conseguiremos:

- Modificar el proceso de fabricación de la resina de molienda, si fuese posible, para producir resina de molienda que dé lugar a un aumento mínimo de la viscosidad, y por tanto un aumento mínimo de la viscosidad de la pasta madre y de la pasta final.



- Si no fuese posible modificar el proceso de fabricación de la resina de molienda, definir una especificación del parámetro del proceso de su fabricación, y utilizar para la fabricación de la pasta solo aquellos lotes del componente que se encuentren dentro de esta especificación.

### 5.3.1 DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Los dispositivos experimentales utilizados en esta investigación, con los que se realizaron los ensayos de viscosidad, fueron los siguientes:

- Viscosímetro rotacional WELLS-BROOKFIELD digital (RVDV-II+ c/p) modelo CP-42 de cono y placa. En los estudios previos se utilizó este viscosímetro debido a que con este equipo la cantidad de muestra necesaria era pequeña y sus resultados eran suficientemente fiables para realizar unos estudios previos de los futuros ensayos.
- Viscosímetro rotacional BROOKFIELD de husillo de disco modelo RVDVE. Una vez realizados los estudios previos, para el resto de la investigación se utilizó un viscosímetro rotacional de disco Brookfield, que actualmente se utiliza para las medidas de viscosidad en la línea de producción. Dado que esta tesis está enfocada a solucionar un problema de línea de fabricación, toda la instrumentación utilizada para la realización de los ensayos fue la misma que la utilizada en producción. Todos aquellos comportamientos observados en el viscosímetro cono-plato fueron reproducidos posteriormente en el viscosímetro rotacional de husillo de disco Brookfield.
- Baño termostático



- Termómetro de precisión
- Molinos de laboratorio

Ambos viscosímetros digitales BROOKFIELD tienen idéntica capacidad de medida dado que los dos modelos incorporan un muelle similar que proporciona un par de torsión máximo de 7187,0 dinas-cm (modelo RV).

#### 5.3.1.1 VISCOSÍMETRO CONO-PLATO WELLS-BROOKFIELD

El viscosímetro rotacional de cono-plato utilizado es el modelo CP-42, con un radio del cono de 2,4 cm que forma con la placa un ángulo de 1,565°. El rango de viscosidades de medida se encuentra entre 10 y 640000 cp. Este viscosímetro también mide directamente el par de torsión aplicado, expresado como un porcentaje del máximo correspondiente al muelle. Esta lectura se puede traducir directamente a viscosidad haciendo uso de unos factores de cono (FC) que dependen de la combinación cono-plato utilizada. Para el modelo CP-42 el factor FC toma un valor de 64,0 y la viscosidad se obtiene mediante la expresión:

$$\mu(\text{cp}) = \frac{FC \cdot E}{N} \quad [5.3]$$

siendo E la lectura de la escala (%) y N la velocidad de giro (rpm).

#### 5.3.1.2 VISCOSÍMETRO ROTACIONAL DE DISCO BROOKFIELD

El viscosímetro Brookfield utilizado en este ensayo, modelo RVDVE, tiene las características indicadas en la Tabla 5.7.



Tabla 5.7: Especificaciones del viscosímetro Brookfield modelo RVDVE

MODELO	RVDVE
Par de torsión máximo ( $T_{max}$ ) (dinas·cm en fondo de escala)	7187
Nº de husillos	6
Nº de velocidades	18
Velocidades (rpm)	0,3/0,5/0,6/1,0/1,5/2,0/2,5/3,0/4,0/5,0/6,0/10/12/ 20/30/50/60/100
Nº de rangos de medida	108
Mínima viscosidad (cp)	100
Máxima viscosidad (cp)	13000000

En la realización de esta investigación se utilizaron los husillos número 2 y 3, dependiendo de la viscosidad del producto a medir.

Como se explicó en el apartado 1.5.6, el viscosímetro Brookfield mide directamente el par de torsión aplicado, expresado como un porcentaje del máximo correspondiente al muelle. En el caso del viscosímetro con husillos de disco esa lectura se puede traducir directamente a viscosidad haciendo uso de unos factores que dependen del tipo de muelle y del husillo utilizado, que son proporcionados por el fabricante.

La viscosidad se obtiene mediante la expresión:

$$\mu(\text{cp}) = \frac{FH \cdot E}{N} \quad [5.4]$$

siendo E la lectura de la escala (%), N la velocidad de giro (rpm), y FH el factor que se obtiene de la siguiente tabla:



Tabla 5.8: Factores de los Husillos de Disco (FH)

Husillo	FH
#1 RV	100
#2 RV	400
#3 RV	1000
#4 RV	2000
#5 RV	4000
#6 RV	10000

Con los husillos de disco no se puede obtener más información reológica, porque no ejercen ni una velocidad de deformación constante al fluido, ni tampoco un esfuerzo cortante constante y debemos obtener la viscosidad aplicando los factores empíricos que se han dado anteriormente. Estos factores utilizados para calcular los valores de la viscosidad a partir de la lectura de la escala del viscosímetro no dependen de la temperatura.

#### 5.3.1.3 BAÑO TERMOSTÁTICO

El baño termostático utilizado, modelo Digiterm 100 de Selecta (Digiterm 100, 2000:4), permite regular con una precisión de 0,05°C, la temperatura del líquido desde +5°C hasta 100°C. El termostato va equipado con (Figura 5.32):

- Sensor de temperatura por termo-resistencia Pt100.
- Bomba de circulación con caudal regulable para agitación.
- Serpentín de refrigeración con conexión a agua de red.
- Termostato de seguridad y boya de nivel de fluido.
- Temperatura de alarma superior e inferior seleccionable.
- Temperatura máxima y mínima de trabajo seleccionable.



- Conexión para sonda exterior.
- Lectura en grados Celsius o Fahrenheit.



*Fig. 5.32: Baño termostático Digiterm 100*

#### 5.3.1.4 TERMÓMETRO DE PRECISIÓN FLUKE

El termómetro de precisión FLUKE utilizado (Figura 5.33) (52 K/J, 1986:101), es un termómetro digital concebido para usar termopares externos de los tipos K o J como sensores de temperatura. La indicación de temperatura se ajusta a las tablas de temperatura/voltaje para los termopares de los tipos K y J (NBS 584= Oficina nacional de normas de los EE.UU. e IEC= comisión electrónica internacional). Con este termómetro se proporcionan dos termopares del tipo K. Este termómetro está diseñado para trabajar en las siguientes condiciones (52 K/J, 1986:125):

- Campo de medida del termopar tipo K:  $-200^{\circ}\text{C}$  hasta  $1370^{\circ}\text{C}$
- Ambiente externo:





Temperatura: de 0°C hasta 50°C

Humedad: 0% hasta el 90% (0°C hasta 35°C).

0% hasta 70% (35°C hasta 50°C).

- Precisión del termopar tipo K:  $\pm 0,1\%$  de la lectura  $+0,7^\circ\text{C}$ .



*Fig. 5.33: Termómetro de precisión Fluke*

#### 5.3.1.5 MOLINO DE LABORATORIO

Además de pastas catiónicas producidas en la instalación de fabricación, también se han preparado otras pastas en el laboratorio utilizando un molino vertical de la firma Oliver & Batlle, modelo GL-18 (Figura 5.34). Este molino está escalado para conseguir los mismos resultados que en los molinos de producción y utiliza como medio molturante unas bolas cuya composición es del 83% en óxido de zirconio y 17% en óxido de cerio. El diámetro del medio molturante varía entre 1,2-1,4 mm.

Para determinar que se ha alcanzado el grado de molienda adecuado, se utilizó el método de ensayo del test de filtración desarrollado en el apartado 5.2.



*Fig. 5.34: Molino vertical de laboratorio*

### 5.3.2 DISEÑO DE LOS EXPERIMENTOS

El trabajo experimental de esta investigación se inició con unos estudios previos, para cada una de las pastas (pasta madre, pasta final y dispersión de sílice) en los dos tipos de viscosímetros, el viscosímetro rotacional de cono-plato y el viscosímetro rotacional de disco. Los experimentos en el viscosímetro de cono-plato constaron básicamente de:

- Un estudio de la variación de la viscosidad con la velocidad de giro para la pasta madre, dispersión de sílice y pasta final a una temperatura de 25°C.
- Un estudio de la variación de la viscosidad de la pasta madre con la velocidad de giro a una temperatura de 35°C.



- Un estudio de la variación de la viscosidad con el tiempo para la pasta madre a una temperatura de 35°C.

Con el viscosímetro rotacional de disco se hicieron los siguientes experimentos:

- Con la pasta madre se realizó un análisis de la variación de la viscosidad con el tiempo a distintas velocidades de cizalla (giro) y a una temperatura de 35°C.
- Con la pasta final se realizó la medida de la viscosidad, en ciclos de subida y bajada de la velocidad de giro, a 35°C. En la misma no se constató ningún problema asociado con el aumento de viscosidad, y por lo tanto no se hizo un estudio de la variación de viscosidad con el tiempo.

A partir de los resultados obtenidos en los estudios previos, donde solo se observó un aumento desmesurado de la viscosidad en la pasta madre, se realizaron unos estudios finales para determinar qué componentes de la misma eran los responsables del aumento de viscosidad. Para ello:

- Se determinó la variación de viscosidad con el tiempo, a 35°C y velocidad de giro constante, de diferentes lotes de pasta de óxido de estaño, resina de molienda, surfactante y solución ácida, componentes todos ellos de la pasta madre. Este estudio permitió descartar la pasta de óxido de estaño, el surfactante y la disolución ácida como generadores del problema considerado.
- Se determinó la variación de la viscosidad con el tiempo, a 35°C y a velocidad de giro constante, de diferentes lotes de resina de molienda y de la pasta madre obtenida con ellos.



- Se realizó el test de filtración de 20  $\mu\text{m}$  de las muestras de pasta madre obtenida con los lotes de resina de molienda anteriores.
- Se determinaron los valores de 13 parámetros del proceso de obtención de resina de molienda para diferentes lotes, y se intentó establecer una correlación entre el comportamiento de la resina de molienda y los mismos.

#### 5.3.2.1 OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS

Para la realización de esta investigación se escogieron diferentes tipos de muestras:

- Pastas catiónicas, previamente fabricadas según el proceso descrito en el apartado 5.1.3, en cada una de sus fases: pasta madre y pasta final.
- Dispersión de sílice, obtenida en planta.
- Diferentes materias primas utilizadas en la fabricación de la pasta:
  - Surfactante
  - Solución ácida
  - Pasta de óxido de estaño
  - Pigmentos: Negro de humo, Dióxido de Titanio, Mezcla de caolín, mica y cuarzo, y Óxido de Ytrio
  - Resina de molienda



- Pastas madre fabricadas en laboratorio utilizando las resinas de molienda anteriores y manteniendo fijos los lotes del resto de las materias primas. En cada una de estas pastas se comprobó el grado de molienda utilizando el método del ensayo de filtración.

#### 5.3.2.2 VARIABLES DE OPERACIÓN EN LOS ENSAYOS DE VISCOSIDAD

##### a) Velocidad de giro

Durante los ensayos previos:

- En las Pastas catiónicas (pasta madre y pasta final) se realizaron barridos de velocidad desde 0,1 rpm hasta 20 rpm, utilizando el husillo adecuado.

Durante los estudios finales:

- En los componentes de la pasta madre, exceptuando la resina de molienda, se utilizó aquella velocidad en la que fuera posible obtener una medida, según la especificación del viscosímetro.
- En las resinas de molienda y en las pastas catiónicas fabricadas con ellas, se realizaron las medidas a 20 rpm.

##### b) Temperatura

Los ensayos se realizaron a 25°C o a 35°C.



c) Tiempo

En los ensayos en los que se analiza la variación de la viscosidad con el tiempo, se utilizaron tiempos de 20 ó 30 minutos.

### 5.3.3 DESCRIPCIÓN DE LOS ENSAYOS DE MEDIDA DE LA VISCOSIDAD

Igual que sucede con cualquier instrumento de precisión, una técnica de operación adecuada mejorará la eficacia del viscosímetro.

Todos los viscosímetros Brookfield necesitan trabajar en condiciones de total verticalidad para que la rotación del husillo no presente divagaciones ni cimbrios, de manera que cada vez que se realice una medida se comprobará que no se ha alterado su nivelación, y se corregirá si no es la adecuada.

La muestra no ha de tener ocluidas burbujas de aire. El aire debe eliminarse dejando que se vaya libremente. Por otra parte, la muestra ha de estar a temperatura constante y uniforme, lo que se debe comprobar midiendo la temperatura durante el ensayo. Para mantener una temperatura constante, lo mejor es utilizar un baño termostático.

#### 5.3.3.1 ENSAYO DE VISCOSIDAD EN EL VISCOSÍMETRO ROTACIONAL DE DISCO

Para la realización de un ensayo de viscosidad con este tipo de viscosímetro, hay que atemperar el baño a la temperatura a la que se vaya a realizar el ensayo. Una vez el baño alcanza la temperatura especificada, se coloca la muestra tapada en el baño durante una hora (Figura 5.35) y pasada la misma se comprueba con el termómetro Fluke que su temperatura corresponde a la especificada.



Por otra parte, para las medidas en este tipo de viscosímetros se recomienda utilizar recipientes con un diámetro interior de al menos 85 mm (vaso de precipitados tipo Beaker Griffin de altura baja de 600 mL), ya que el uso de recipientes más pequeños daría medidas erróneas de la viscosidad debido a la influencia sobre la medida de la pared del recipiente.



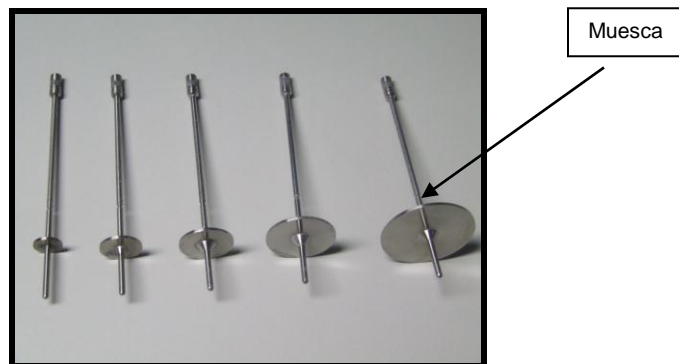
*Fig. 5.35: Baño y termostato utilizado*

También es necesario seleccionar el husillo adecuado. Cuando se realiza una medida de acuerdo con un procedimiento o una norma, hay que utilizar el husillo y la velocidad que se especifiquen en dicha norma. Cuando se hace una medida original, el único método de selección del husillo y de la velocidad de giro es probando. El objetivo es obtener una lectura de la escala que se encuentre entre 10 y 100%, recordando que la precisión mejora al ir aproximándose la lectura al valor de 100. Si la lectura está por encima de 100, aparece un mensaje de error y hay que seleccionar una velocidad de giro más baja y/o un husillo más pequeño (Mab Industrial, 1994).

El viscosímetro RVDVE utilizado maneja cinco husillos (Figura 5.36). Los husillos se pueden identificar con un número que llevan grabado en la parte lateral del cabezal de acoplamiento. Una vez seleccionado el husillo, debe ser examinado



pues cualquier alteración en el pulido o dimensiones producirá medidas erróneas de la viscosidad. El husillo debe enroscarse al pivote de manera que quede firmemente ajustado cuidando que no sufra la punta del pivote ni el cojinete de rubí. Cualquier resto de suciedad en la parte inferior del pivote o en el cabezal del husillo puede hacer que el husillo gire excéntricamente.



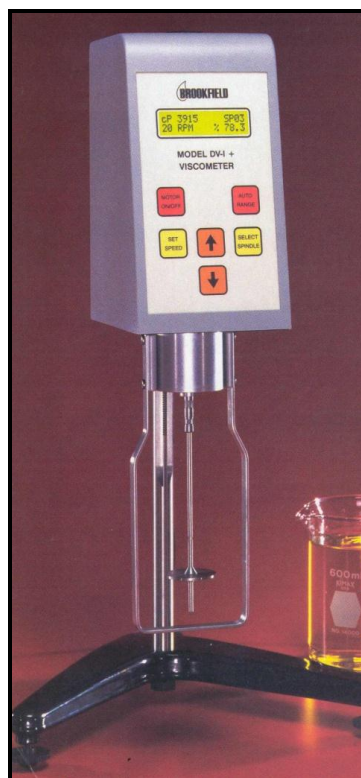
*Fig. 5.36: Husillos de disco utilizados en el viscosímetro*

El husillo ha de estar sumergido hasta el centro de la muesca que tiene en el eje. De no ser así daría lugar a resultados incorrectos en la determinación de la viscosidad.

Para poder calcular la viscosidad, el esfuerzo y la velocidad de deformación o gradiente de forma automática, y que aparezca en la pantalla, el viscosímetro (Figura 5.37) debe tener introducido el número de código correspondiente al husillo utilizado. La memoria interna del viscosímetro tiene todos los parámetros necesarios para poder realizar esos cálculos para cada husillo.

Una vez seleccionado el husillo y la velocidad de giro, se conecta el motor e inmediatamente empieza a girar el husillo con la velocidad fijada. En la pantalla aparecerán los datos reológicos disponibles así como la temperatura a la que se está realizando el ensayo.





*Fig. 5.37: Viscosímetro digital de husillo de disco*

Si se trabaja de forma que se produce un par de torsión inferior al 10% (no aconsejable porque la precisión sería baja), el viscosímetro muestra el par de torsión, la viscosidad y la velocidad de giro de forma intermitente, indicando que la medida se encuentra fuera del rango de medida deseado.

El límite para el aumento de la velocidad es la turbulencia del fluido, ya que la medida debe hacerse siempre en régimen laminar. Si la velocidad aumenta mucho, se producirá turbulencia y esta conlleva siempre un incremento en la lectura de la viscosidad. Este incremento falsea la medida y la hace incorrecta.



### 5.3.3.2 ENSAYO DE VISCOSIDAD EN EL VISCOSÍMETRO CONO-PLATO

El viscosímetro de cono-plato (Figura 5.38) necesita un baño termostático de circulación para mantener la temperatura del fluido controlada en un rango de  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ . Antes de realizar ninguna medida, la temperatura del baño debe estar ajustada a la de trabajo y estar conectado a la cubeta de medida tal como indica la Figura 5.39.

Una vez conectado el baño, se procede a la nivelación del viscosímetro y se conecta el interruptor principal. Entonces el aparato realiza un chequeo interno de forma automática para ajustar el aparato a cero. En este momento es cuando el viscosímetro está a punto para que se enrosque el cono correspondiente al pivote superior (Figura 5.40) y se ajuste la cubeta de medida al viscosímetro.



Fig. 5.38: Viscosímetro digital de cono-plato



Fig. 5.39: Conexión de la cubeta de medida con el baño termostático

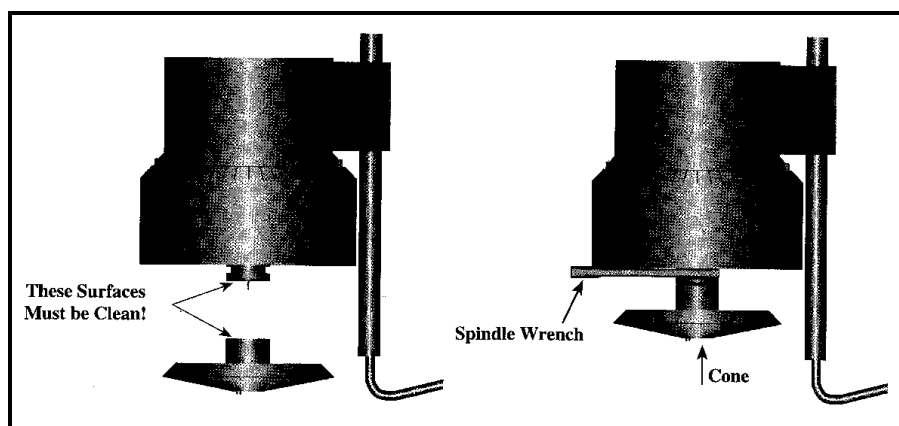


Fig. 5.40: Fijación del cono al pivote

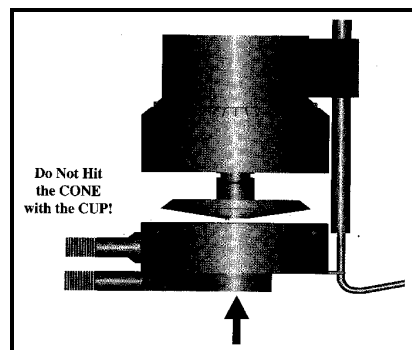
Toda esa operación debe hacerse con un cuidado extremo para que no se caiga el cono, ni reciba ningún golpe, y sin forzar para nada el eje del pivote. El fluido cuya viscosidad se desea medir se coloca con una jeringuilla en la cubeta de



medida. La cantidad a introducir depende del modelo de cono-plato utilizado y en nuestro caso el volumen es de  $1,0 \text{ cm}^3$ . Esa cantidad es la necesaria para que el fluido cubra toda la cara lateral del cono, y que su nivel por encima del borde sea menor de 1 mm.

Una vez introducida la muestra en la cubeta, se acopla ésta al viscosímetro como se muestra en la Figura 5.41 y se asegura con el muelle inferior. Hay que dejar transcurrir un tiempo para que el fluido alcance la temperatura de trabajo y tener la seguridad de que el fluido se ha repartido bien entre el cono y la placa.

El espacio existente entre el cono y la placa debe estar ajustado perfectamente (Figura 5.42). Si es demasiado pequeño se rayarán ambos cuando giren; si es demasiado grande las medidas serán erróneas. Este espacio puede aumentarse o disminuirse haciendo girar el anillo micrométrico de ajuste en la operación de puesta en marcha.



*Fig. 5.41: Colocación de la cubeta de medida*

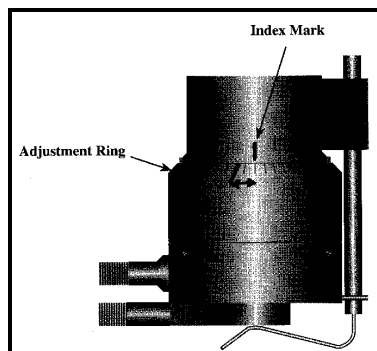
Para poder calcular la viscosidad, el esfuerzo y la velocidad de deformación de forma automática y presentarla en la pantalla, el viscosímetro debe tener introducido el número de código correspondiente (código 42). En la memoria interna ya dispone de todos los parámetros necesarios para realizar esos cálculos.



Este viscosímetro admite tres escalas de velocidad que se denominan secuencial, intercalada y personal. Las dos primeras son fijas y permiten las mismas 18 velocidades (además de cero) que el viscosímetro de husillo de disco, pero en distinto orden; la personal permite elegir 19 velocidades entre 54 posibles.

Una vez elegida la escala de trabajo adecuada para el ensayo, se selecciona la velocidad y se conecta el motor; el cono empieza a girar a la misma velocidad y la información reológica aparece en la pantalla digital.

El viscosímetro indica cuándo se están efectuando operaciones fuera de rango. Cuando las lecturas del par de torsión exceden del 100%, la pantalla cambia mostrando un mensaje de error. Si se produce un par de torsión inferior al 10%, la pantalla parpadea alertando de una posible falta de precisión.



*Fig. 5.42: Ajuste del espacio entre el cono y la placa*

### 5.3.3.3 DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE FLUIDEZ DE DANIEL ("FLOWPOINT")

El "flowpoint" se determina experimentalmente en el laboratorio mediante un sencillo método de ensayo. Se trata de ir añadiendo porciones de vehículo líquido, de composición conocida, a una determinada cantidad de pigmento,



empastándolo con una espátula hasta formar una pasta suave que tenga la fluidez suficiente para que escurra libremente al levantar una pequeña parte con la espátula; éste será el punto de fluidez o “flowpoint” descrito por F.K. Daniel (J.P.T., 1966 n° 500, p. 535).

Para encontrar la composición óptima, se repite el ensayo con la misma cantidad de pigmento, pero variando la concentración de resina sólida en el vehículo de adición, es decir, preparando previamente una serie de vehículos con un escalado de concentración de resina, que puede ir desde el 5%, 10%, 15%, 20%, 30%, 40% y 50%.

Se pesa el pigmento en un vaso de precipitados de 100 mL, y se le empieza a añadir el vehículo empastándolo con una espátula plana y poco flexible, añadiéndolo al principio en porciones de 1 mL, pero reduciendo las porciones a medida que nos acercamos al punto final. Cerca del punto final aparece un primer punto característico, en el que todo el pigmento forma una bola coherente, y se anota la cantidad de vehículo que ha permitido formar esta bola (punto de bola).

Se continúa la adición hasta que el vehículo añadido es justo y suficiente para formar una pasta que fluya libremente a lo largo de la hoja de la espátula empleada, cuando ésta se coloca inclinada a 45°. Se anota la cantidad de vehículo empleada hasta llegar a este punto (Flowpoint).

Como se comentó en el apartado 1.3.3, en los sistemas a los que se podría llamar de “buena dispersión”, los puntos de bola y de fluidez están muy próximos entre sí, e incluso a veces coinciden, pero en los de mediana o mala dispersión puede ser necesario añadir varios mL de vehículo para pasar del punto de bola al de fluidez. Estas últimas dispersiones se caracterizan por ser fluidos pseudoplásticos con umbral de fluencia (Patton, 1979:385).



---

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---







## 6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1 FILTRACIÓN COMO ALTERNATIVA A LA PLACA EN L

Como ya se indicó en el apartado 5, se pretende estudiar la correlación real que existe entre el ensayo de placa en L y el ensayo de filtración de 45  $\mu\text{m}$ , que se está utilizando actualmente en planta, para analizar por qué la placa en L no está dando buenos resultados. Además de eso, se pretende valorar la posibilidad de implantar, si obtenemos una buena correlación, el ensayo de filtración de 20  $\mu\text{m}$ , en sustitución del ensayo de placa en L durante el proceso productivo, por las ventajas que ya indicamos en el apartado 3. Para ello realizaremos dos análisis de regresión lineal, uno entre el ensayo de filtración de 45  $\mu\text{m}$  y el ensayo de placa en L, y el segundo entre el ensayo de filtración de 20  $\mu\text{m}$  y el ensayo de placa en L. Aquel de los dos que, en base a los resultados, consideremos que es el óptimo, será utilizado para:

- Describir la relación que existe entre los dos métodos de ensayo.
- Predecir, en un futuro, la variable respuesta (ensayo de placa en L), mediante el conocimiento de la variable independiente X (ensayo de filtración).
- Determinar con la ecuación de regresión el valor del ensayo de filtración necesario para obtener un valor de placa en L dentro de la especificación.

Para analizar el comportamiento de la variable respuesta Y (ensayo placa en L) con base a los valores que toma la variable independiente X (ensayo



filtración de 20  $\mu\text{m}$  o ensayo de filtración de 45  $\mu\text{m}$ ) utilizaremos el siguiente patrón de trabajo:

1. Se procederá a la toma de datos de las muestras preparadas según lo indicado en el apartado 5.2.4.2. Para ello, se medirá el valor de Y sobre un conjunto de 30 valores de X, con lo que se obtendrán 30 parejas de puntos  $(x_1, y_1), (x_2, y_2), (x_3, y_3), \dots, (x_{30}, y_{30})$ .

Las variables X pueden ser constantes conocidas o aleatorias (Montgomery & col., 2002:129); en esta ocasión, como se explicó en el apartado 5.2.4.2, se ha considerado necesario provocar el resultado de X, por lo tanto serán variables conocidas, mientras que la variable Y será aleatoria. De esta forma realizaremos la regresión con todo el rango de situaciones que se nos pueden presentar, y posteriormente podremos realizar predicciones sobre la misma y seremos capaces de caracterizar los defectos.

2. Se desarrollará un análisis de regresión lineal simple. Posteriormente se comprobarán las hipótesis, se estudiará la calidad del ajuste y se comprobará la adecuación del modelo, todo ello según se explicó en el apartado 4.3.
3. Si el análisis de regresión lineal simple es satisfactorio, se procederá a su validación mediante la comparación de nuevas observaciones con la ecuación de regresión, y al establecimiento de una biblioteca de defectos en la que éstos estén caracterizados.



## 6.1.1 ANÁLISIS POR REGRESIÓN SIMPLE DE LA PLACA EN L CON EL ENSAYO DE FILTRACIÓN DE 45 $\mu\text{m}$ Y CON EL ENSAYO DE FILTRACIÓN DE 20 $\mu\text{m}$

### 6.1.1.1 RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

En la Tabla 6.1 se encuentran los resultados de los ensayos de placa en L y los ensayos de filtración de 45  $\mu\text{m}$  y 20  $\mu\text{m}$ , según los patrones definidos en los apartados 5.2.2 y 5.2.3, para cada una de las 30 muestras ensayadas.

*Tabla 6.1: Resultados del ensayo de placa en L y los ensayos de filtración de 45  $\mu\text{m}$  y de 20  $\mu\text{m}$ , para la realización del análisis de regresión simple*

Nº MUESTRA	TIPO	DESCRIPCIÓN	RESULTADOS		
			PLACA EN L	FILTRACIÓN 45 $\mu\text{m}$	FILTRACIÓN 20 $\mu\text{m}$
1	1	Muestra de pasta de tanque de almacenamiento sin filtrar	7	3	3
2	2	Muestra de pasta en envase final filtrada	6,5	3	4
3	1	Muestra de pasta de tanque de almacenamiento sin filtrar	6,5	3	4
4	1	Muestra de pasta de tanque de almacenamiento sin filtrar	7	3,5	3
5	1	Muestra de pasta de tanque de almacenamiento sin filtrar	7	3	3
6	1	Muestra de pasta de tanque de almacenamiento sin filtrar	8	3	2
7	3.1	Mezcla de muestra del 95% de pasta de tanque de almacenamiento + 5% de pasta dispersada sin moler	5	5	5
8	3.3	Muestra de pasta en envase final que ha excedido el tiempo de caducidad (3 meses)	6	3,5	4
9	1	Muestra de pasta de tanque de almacenamiento sin filtrar	8	2,5	1



Tabla 6.1. Continuación

Nº MUESTRA	TIPO	DESCRIPCIÓN	RESULTADOS		
			PLACA EN L	FILTRACIÓN 45 µm	FILTRACIÓN 20 µm
10	1	Muestra de pasta de tanque de almacenamiento sin filtrar	9	2	2
11	1	Muestra de pasta de tanque de almacenamiento sin filtrar	7,5	3	3
12	2	Muestra de pasta en envase final filtrada	8	3,5	2
13	3.4	Muestra de pasta molida, por dos pasadas, a un caudal superior al especificado	7	3,5	3
14	3.6	Mezcla de muestra del 50% de pasta de tanque de almacenamiento + 50% de muestra de pasta floculada	5,5	2,5	5
15	1	Muestra de pasta de tanque de almacenamiento sin filtrar	7,5	2,5	3
16	3.2	Mezcla de muestra del 99,5% pasta de tanque de almacenamiento + 0,5% de pasta dispersada sin moler	5	5	5
17	1	Muestra de pasta de tanque de almacenamiento sin filtrar	7,5	2,5	3,5
18	2	Muestra de pasta en envase final filtrada	8,5	2	1,5
19	2	Muestra de pasta en envase final filtrada	5	4	5
20	2	Muestra de pasta en envase final filtrada	5	4	4
21	2	Muestra de pasta en envase final filtrada	7	2,5	3
22	1	Muestra de pasta de tanque de almacenamiento sin filtrar	8	2	1
23	2	Muestra de pasta en envase final filtrada	6	3	4,5
24	1	Muestra de pasta de tanque de almacenamiento sin filtrar	6	3	4
25	2	Muestra de pasta en envase final filtrada	6	3	4
26	2	Muestra de pasta en envase final filtrada	7	2,5	3
27	2	Muestra de pasta en envase final filtrada	8	3	2,5



Tabla 6.1. Continuación

Nº MUESTRA	TIPO	DESCRIPCIÓN	RESULTADOS		
			PLACA EN L	FILTRACIÓN 45 µm	FILTRACIÓN 20 µm
28	3.6	Mezcla de muestra del 50% de pasta de tanque de almacenamiento + 50% de muestra de pasta floculada	5	5	5
29	3.5	Muestra de pasta molida al caudal especificado, pero por un solo molino	5	4	5
30	3.4	Muestra de pasta molida, por dos pasadas, a un caudal superior al especificado	7	3	4

Se observa que en las muestras 4, 6, 9, 12, 13, 18, 22 y 27 se obtiene peor valoración en el resultado del ensayo de filtración de 45 µm que en el ensayo de filtración de 20 µm. Esto podría estar justificado por las características maleables de la pasta y el diferente tipo de entramado de los dos tipos de filtros como vimos en el apartado 5.2.1.1.

#### 6.1.1.2 TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS DEL ANÁLISIS POR REGRESIÓN SIMPLE DE LA PLACA EN L CON EL ENSAYO DE FILTRACIÓN DE 45 µm

##### 6.1.1.2.1 Obtención del modelo matemático

Con los resultados de los ensayos anteriores y con la ayuda de la herramienta estadística de software JMP, se procedió a la realización del análisis de regresión simple con los datos correspondientes de la Tabla 6.1. De esta forma podremos determinar si el ensayo de filtración de 45 µm puede sustituir, durante el proceso de fabricación, al ensayo de la placa en L.



En la Figura 6.1 se ha representado gráficamente el ajuste entre el ensayo de la placa en L y el ensayo de filtración de 45  $\mu\text{m}$ . En ella se puede observar que los valores medidos se encuentran más cerca de la línea de ajuste que de la línea media, por lo que hay una evidencia gráfica de que existe, entre el ensayo placa en L y el ensayo de filtración 45  $\mu\text{m}$ , una correlación negativa, ya que los puntos siguen el mismo recorrido que la línea de ajuste, con pendiente negativa. Gráficamente, el ensayo de filtración de 45  $\mu\text{m}$  explica una porción significativa de la variación del ensayo de placa en L.

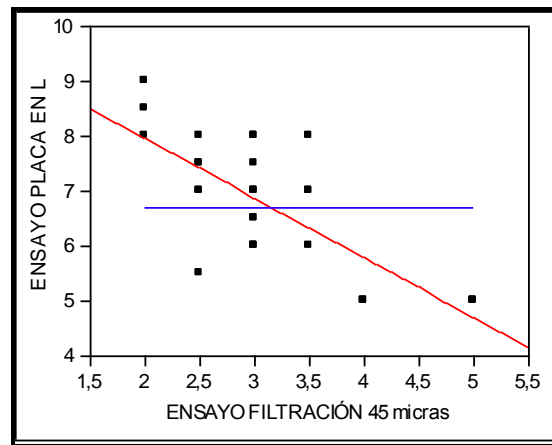


Fig. 6.1: Ajuste lineal entre el ensayo de la placa en L y el ensayo de filtración de 45  $\mu\text{m}$

Por otra parte los valores de  $\hat{\beta}_0$  y  $\hat{\beta}_1$ , calculados como se describió en el apartado 4.3.1, son los indicados a continuación:

$$\hat{\beta}_0 = \text{valor estimado de } \beta_0 = 10,152$$

$$\hat{\beta}_1 = \text{valor estimado de } \beta_1 = -1,085$$



Por tanto la línea recta que mejor explicará la relación entre X e Y, vendrá dada por la ecuación [6.1], resultante de sustituir los valores obtenidos para  $\hat{\beta}_0$  y  $\hat{\beta}_1$ , en la ecuación [4.3] del apartado 4.3.1:

$$Y = 10,152 - 1,085 X \quad [6.1]$$

siendo,

Y= resultado del ensayo de placa en L

X= resultado del ensayo de filtración de 45  $\mu\text{m}$

#### 6.1.1.2.2 Pruebas de hipótesis

Como se explicó en el apartado 4.3.2, para cualquier análisis de regresión no basta con hacer los cálculos anteriores sino que es necesario evaluar si el modelo explica adecuadamente la relación entre X e Y. La hipótesis de mayor interés consiste en probar que tanto la pendiente como la ordenada en el origen son significativamente distintas de cero. Hay varios criterios equivalentes para decidir cuándo rechazar la hipótesis nula y en consecuencia aceptar la hipótesis alternativa. En esta investigación utilizaremos dos de ellos: uso del estadístico t y la comparación entre la significancia observada y la significancia predefinida [García, 2003:45].

Las pruebas de hipótesis requieren considerar la suposición adicional de que los errores se distribuyan de forma normal e independiente, con media 0 y varianza  $\sigma^2$  (varianza sobre la línea ajustada constante). Es lo que se conoce con las siglas NID ( $0, \sigma^2$ ) (Normally and Independently Distributed). Esta última suposición se comprobará mediante el análisis de los residuos.



Como se ha comentado anteriormente, las hipótesis que probaremos son que tanto la pendiente como la ordenada en el origen son significativamente distintas de cero. Para ello se definen también las hipótesis alternativas para  $\beta_0$  y  $\beta_1$ , de manera que las hipótesis de prueba con las que trabajaremos serán:

$$H_0 : \beta_1 = 0$$

$$H_A : \beta_1 \neq 0$$

$$H_0 : \beta_0 = 0$$

$$H_A : \beta_0 \neq 0$$

Para el análisis de ambas hipótesis utilizaremos el estadístico t como se explicó en el apartado 4.3.2. Una vez establecidas las hipótesis aplicaremos los dos criterios alternativos de aceptación o rechazo, explicados en el apartado 4.2.6.

- Estadístico de prueba (t) vs. Valor crítico

Para decidir si se rechazaban las hipótesis nulas ( $H_0$ , para  $\beta_0$  y  $\beta_1$ ) en base a los valores del estadístico t, se calcularon los estadísticos  $t_0$  que aparecen en las ecuaciones [4.18] y [4.20], y se aplicaron los criterios expuestos en el apartado 4.2.6 para rechazar o aceptar la hipótesis nula.

La Tabla 6.2 muestra los resultados del análisis de regresión: las estimaciones de la ordenada en el origen y de la pendiente, el error estándar, el estadístico t y el p-value de cada uno de los parámetros de la ecuación.





Tabla 6.2: Resultados del análisis de regresión para el modelo  $Y = 10,152 - 1,085X$

Término	Estimación	Error estándar	Estadístico ( $t_0$ )	p-value
Ordenada Origen ( $\hat{\beta}_0$ )	10,152	0,5777	17,57	<0,0001
Pendiente ( $\hat{\beta}_1$ )	-1,085	0,1767	-6,14	<0,0001

Tal y como se explicó en el apartado 4.3.2, la hipótesis nula se rechazará cuando el valor absoluto del estadístico sea mayor que  $t_{\alpha/2, n-2}$ :

$$|t_0| > t_{\alpha/2, n-2}$$

El valor de  $t_{\alpha/2, n-2} = 2,048$  se obtiene de la Tabla 8.1 del apéndice, correspondiente a 28 grados de libertad ( $n-2$ ) y una probabilidad de 0,025 ( $\alpha/2$ ), ya que se trata de una prueba bilateral.

Como puede observarse en la Tabla 6.2, los valores absolutos obtenidos para los estadísticos correspondientes a  $\beta_0$  y  $\beta_1$  son superiores a 2,048, por lo tanto en los dos casos se rechazará la hipótesis nula y se aceptará que  $\beta_0 \neq 0$  y  $\beta_1 \neq 0$ .

- Significancia observada vs. significancia predefinida (Estadístico t)

Tal y como se explicó en el apartado 4.2.6, este criterio es mejor que el anterior porque la significancia observada se puede ver como la probabilidad o evidencia a favor de  $H_0$ . Por tanto representa una medida de la contundencia con la que se rechaza o se acepta la hipótesis nula. La comparación de  $|t_0|$  frente a  $t_{\alpha/2}$  es solo una comparación entre números, mientras que contrastar las significancias  $\alpha$  y el p-value supone comparar probabilidades, de ahí que esto último proporcione



más información (Gutiérrez & De la Vara, 2003:47). De lo anterior se deduce que, se rechaza  $H_0$  si la significancia observada es menor que la significancia predefinida, es decir si:

$$p\text{-value} < \alpha$$

Utilizaremos 0,05 como valor de la significancia predefinida, ya que como se indicó en el apartado 4.2.2 es el riesgo que generalmente se está dispuesto a admitir.

Como puede observarse en la Tabla 6.2, los p-value correspondientes a  $\beta_0$  y  $\beta_1$  son inferiores al valor de la significancia predefinida ( $\alpha=0,05$ ). Por lo tanto en los dos casos llegamos a la misma conclusión que con el criterio anterior: se rechazará la hipótesis nula y se aceptará que  $\beta_0 \neq 0$  y  $\beta_1 \neq 0$ .

Estos dos criterios de aceptación/rechazo se pueden visualizar gráficamente en la Figura 6.2. En ella observamos que los valores calculados de los estadísticos se encuentran muy alejados de los valores de  $t_0$  (2,048 y -2,048), y por tanto en la zona de rechazo.

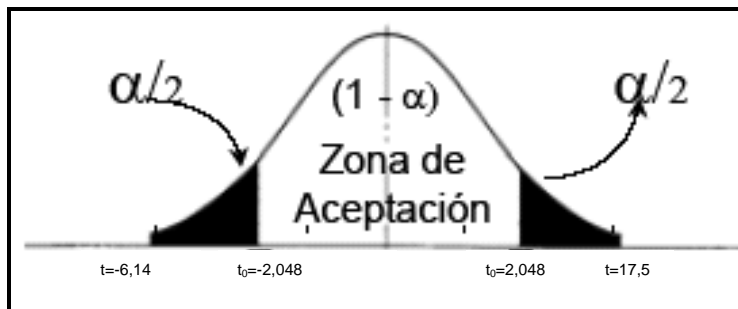


Fig. 6.2: Representación gráfica de los criterios de aceptación/rechazo



### 6.1.1.2.3 Comprobación de la adecuación del modelo

Como ya se comentó en el apartado 4.3.3, es necesario comprobar la validez de las premisas que se realizan en un análisis de regresión. Para ello es necesario el cálculo de los residuos. En la Tabla 6.3 puede verse el resultado de estos cálculos. Utilizando la ecuación [6.1], se obtuvieron los valores calculados por el modelo, y utilizando la ecuación [4.13] se calcularon los residuos.

Tabla 6.3: Resultados de la calidad del ajuste del análisis de regresión para el modelo  $Y = 10,152 - 1,085 X$

Variable dependiente $Y_i$	Variable independiente $X_i$	Valores calculados $\hat{Y}_i$	Residuos $\varepsilon_i = Y_i - \hat{Y}_i$
7	3	6,897	0,103
6,5	3	6,897	-0,397
6,5	3	6,897	-0,397
7	3,5	6,355	0,645
7	3	6,897	0,103
8	3	6,897	1,103
5	5	4,728	0,272
6	3,5	6,355	-0,355
8	2,5	7,440	0,560
9	2	7,982	1,018
7,5	3	6,897	0,603
8	3,5	6,355	1,645
7	3,5	6,355	0,645
5,5	2,5	7,440	-1,940
7,5	2,5	7,440	0,060
5	5	4,728	0,272
7,5	2,5	7,440	0,060
8,5	2	7,982	0,518
5	4	5,813	-0,813
5	4	5,813	-0,813
7	2,5	7,440	-0,440
8	2	7,982	0,018



Tabla 6.3. Continuación

Variable dependiente $Y_i$	Variable independiente $X_i$	Valores calculados $\hat{Y}_i$	Residuos $\varepsilon_i = Y_i - \hat{Y}_i$
6	3	6,897	-0,897
6	3	6,897	-0,897
6	3	6,897	-0,897
7	2,5	7,440	-0,440
8	3	6,897	1,103
5	5	4,728	0,272
5	4	5,813	-0,813
7	3	6,897	0,103

- Comprobación de la normalidad de los residuos

Tal y como se indicó en el apartado 4.3.3.1, la normalidad de los residuos se puede probar tanto gráficamente como mediante la prueba de normalidad de Shapiro-Wilks.

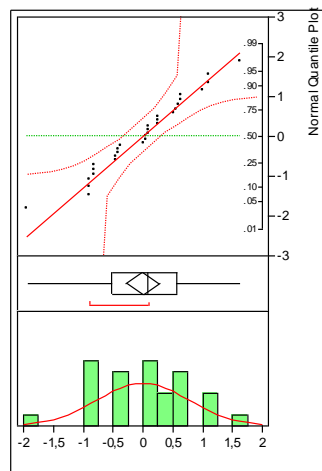


Fig. 6.3: Representación gráfica del resultado de la distribución de los residuos en escala probabilística normal y en histogramas



En la Figura 6.3 se puede observar, en escala probabilística normal y mediante histogramas, la distribución de los residuos.

Como se comentó en el apartado 4.3.3.1 la gráfica en escala probabilística normal está diseñada para que al representarse la distribución normal acumulada se obtenga una línea recta. Al representar, en papel probabilístico normal, los residuos  $\varepsilon_i$ , en función de la probabilidad acumulada, los puntos que resulten deberían estar aproximadamente sobre una línea recta. La existencia de diferencias apreciables con respecto a la recta indica que la distribución no es normal. Como se puede observar, en la Figura 6.3 la muestra se encuentra sobre la recta de 45° por lo que gráficamente no se puede rechazar que los residuos se ajusten a una distribución normal.

Para comprobar la normalidad de los residuos se realizó la prueba de Shapiro-Wilks. Para esta prueba, las hipótesis nula y alternativa se reflejan a continuación:

$H_0$ : Los datos proceden de una distribución normal

$H_A$ : Los datos no proceden de una distribución normal

Para decidir si se rechazaba la hipótesis nula ( $H_0$ ) se calculó el estadístico  $W_0$  y se aplicaron los criterios expuestos en el apartado 4.2.6 para rechazar o aceptar la hipótesis nula.

Los resultados del test de Shapiro-Wilks, que proporciona el programa estadístico, son  $W_0=0,974268$  y  $p\text{-value}=0,6612$ .

Tal y como se explicó en el apartado 4.3.3.1, la hipótesis nula se rechazará cuando el valor del estadístico  $W_0$  sea mayor que  $W_{1-\alpha}$  o si el p-value es menor que



$\alpha$ , es decir:

$$W_0 > W_{1-\alpha} \text{ o } p\text{-value} < \alpha$$

El valor de  $W_{1-\alpha}=0,985$  se obtuvo de la Tabla 8.3 del apéndice, correspondiente a un tamaño muestral  $n=30$ .

Como puede observarse el valor obtenido para el estadístico  $W_0$  (0,9742) es inferior a 0,985 y el valor del p-value es superior a  $\alpha$  (0,05).

Basándonos tanto en el resultado de la gráfica de probabilidad normal como en el test de Shapiro-Wilks, no se puede rechazar la hipótesis nula y se debería aceptar que los datos de los residuos proceden de una distribución normal.

- Comprobación de la media de los residuos=0

De los datos de los residuos de la Tabla 6.3, se calcula la media de los mismos comprobando que se cumple el supuesto de media cero ya que  $\bar{\varepsilon} = 2,33 \cdot 10^{-9}$ .

- Comprobación de la varianza constante sobre la línea ajustada

Tal y como se indicó en el apartado 4.3.3.2, el supuesto de varianza constante se verificó realizando dos gráficas: una que representa el valor de los residuos frente a los valores calculados y otra que representa el valor de los residuos frente a la variable independiente. Con los datos de la Tabla 6.3 se construyeron las Figuras 6.4 a y b.



Como puede observarse en estas figuras, no hay ningún patrón claro, por lo que aceptaremos que se cumple el supuesto de varianza constante.

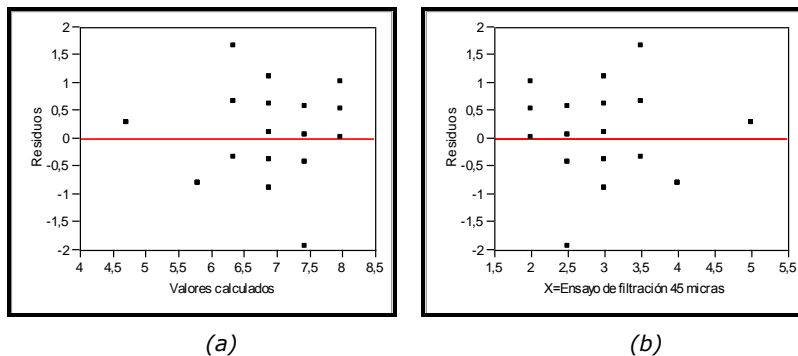


Fig. 6.4: Representación gráfica de los residuos frente a los valores calculados (a) y los residuos frente a la variable independiente (b) para el modelo  $Y = 10,152 - 1,085 X$

- Comprobación de la ausencia de correlación entre los residuos

Tal y como se comentó en el apartado 4.3.3.3, se puede verificar el supuesto de ausencia de correlación entre los residuos, realizando una gráfica en la que se represente el valor de los residuos en su secuencia temporal. Para ello utilizaremos los datos de la Tabla 6.3. Como puede observarse en la Figura 6.5, no hay ningún patrón claro en la evolución de los datos, por lo que aceptaremos que se cumple el supuesto de ausencia de correlación.

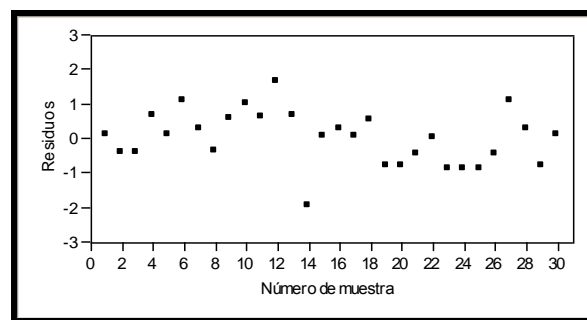


Fig. 6.5: Representación gráfica de los residuos en su secuencia temporal para el modelo  $Y = 10,152 - 1,085 X$



#### 6.1.1.2.4 Calidad del ajuste

Las pruebas de hipótesis han demostrado que existe una correlación negativa entre el ensayo de placa en L y el ensayo de filtración de 45  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, que exista una correlación no necesariamente implica que sea un buen modelo, en términos de que explique la variación de los datos. Por ello es importante tener mediciones adicionales de la calidad del ajuste del modelo. Por ejemplo, es interesante saber qué variabilidad presente en la variable dependiente es explicada por el modelo [Gutiérrez, 2003:429]. Para comprobar la variabilidad explicada por el modelo y comprobar que permite hacer estimaciones con calidad se analizan los coeficientes de determinación  $R^2$  y  $R^2_{\text{ajustado}}$ .

En la Tabla 6.4 se encuentran los resultados, que proporciona el programa estadístico, del análisis de regresión para el modelo obtenido.

Tabla 6.4: Resultados de la calidad del ajuste del análisis de regresión para el modelo  $Y = 10,152 - 1,085 X$

$R^2$	0,5736
$R^2_{\text{ajustado}}$	0,5584
Error cuadrático medio	0,7838
Media	6,7167
Nº Observaciones	30

Tal y como se indicó en el apartado 4.3.4, el resultado de  $R^2$  indica que el modelo explica solo el 57% de la variabilidad. Además, el valor de  $R^2_{\text{ajustado}}$  es de 0,56, lo que indica que el modelo no se puede utilizar con fines de predicción, ya que se considera que se puede utilizar para este fin siempre que  $R^2_{\text{ajustado}}$  sea mayor que 0,7.





Por otra parte, resulta interesante comprobar si el 43% de la variabilidad no explicada por el modelo, nos podría llevar a aceptar productos fuera de especificaciones, a rechazar productos dentro de especificaciones o a una combinación de ambas situaciones.

Para ello realizaremos una gráfica en la que se representen los valores del ensayo de placa en L frente a los valores del ensayo de filtración de 45  $\mu\text{m}$  y las especificaciones para aceptar el producto. Estas especificaciones son, en el caso del ensayo de la placa en L, que el resultado sea superior a 7, y en el caso del ensayo de filtración de 45  $\mu\text{m}$ , el resultado debe ser inferior a 3. Las flechas verdes señalan los cuadrantes en los que la decisión tomada en base al resultado del ensayo de filtración de 45  $\mu\text{m}$  sería correcta y las flechas rojas señalan aquellos en los que la decisión tomada en base al test de filtración de 45  $\mu\text{m}$  sería incorrecta (Figura 6.6).

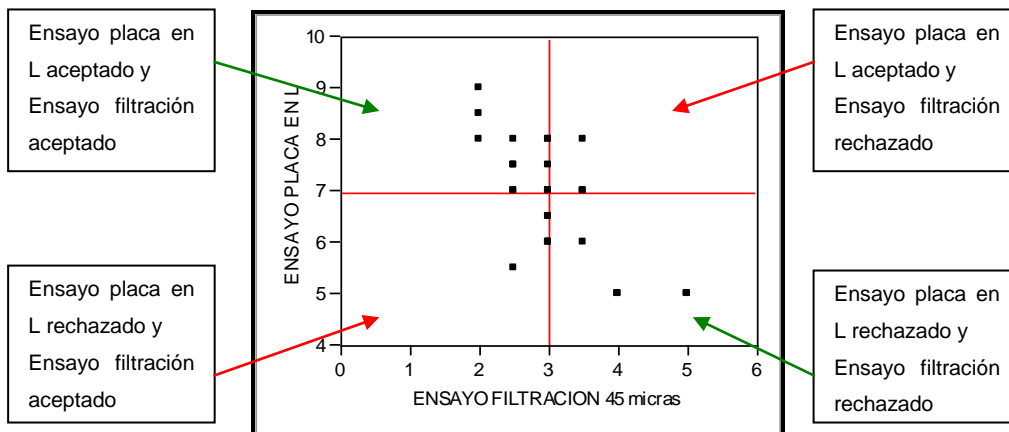


Fig. 6.6: Representación de la distribución de los valores en función de los rangos de aceptación y rechazo de los dos métodos de ensayo



Como puede observarse en la gráfica gran parte de los puntos indican que la decisión tomada en base al ensayo de filtración sería correcta. Sin embargo, encontramos puntos que se sitúan en los cuadrantes correspondientes a una decisión incorrecta y, además, hay un número significativo de ellos que se encuentran en el límite entre una decisión correcta y una incorrecta. Por lo tanto, parece que el modelo tiene serias dificultades para satisfacer nuestras necesidades.

A la vista de los resultados podemos concluir que existe una correlación lineal entre el ensayo de placa en L y el ensayo de filtración de 45  $\mu\text{m}$ , ya que las pruebas de hipótesis  $\beta_0$  y  $\beta_1$  son significativas y las premisas del modelo se cumplen. Sin embargo, en el análisis de la calidad del ajuste podemos observar que el modelo sólo explica el 57% de la variabilidad, y el 43% restante de variabilidad no explicada por el modelo podría provocar que se aceptasen productos basándonos en el resultado del ensayo de filtración de 45  $\mu\text{m}$  que tuviesen defectos en la parte horizontal de los paneles (ensayo de placa en L). Por otra parte, como hemos visto anteriormente, el valor de  $R^2_{\text{ajustado}}$  (0,56) nos indica que el modelo tampoco debería usarse con fines de predicción.

#### 6.1.1.3 TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS DEL ANÁLISIS POR REGRESIÓN SIMPLE DE LA PLACA EN L CON EL ENSAYO DE FILTRACIÓN DE 20 $\mu\text{m}$

Con los datos de la Tabla 6.1 correspondientes al ensayo de filtración de 20  $\mu\text{m}$ , se procedió a realizar un tratamiento estadístico similar al de los datos del ensayo de filtración de 45  $\mu\text{m}$ .

En la Figura 6.7 se han representado los resultados del ensayo de la placa en L frente a los de filtración de 20  $\mu\text{m}$ , así como las líneas de regresión, en color



rojo, y del valor medio (color verde). En esta figura se observa de nuevo una correlación negativa, ya que los puntos siguen el mismo recorrido que la línea de ajuste, y como antes, se puede decir que el ensayo de filtración de 20  $\mu\text{m}$  explica una porción significativa de la variación del ensayo de la placa en L. En ese sentido, la Tabla 6.5 muestra los parámetros del ajuste, el error estándar y los estadísticos que permiten decidir si los valores de la pendiente y ordenada en el origen son significativamente distintos de cero

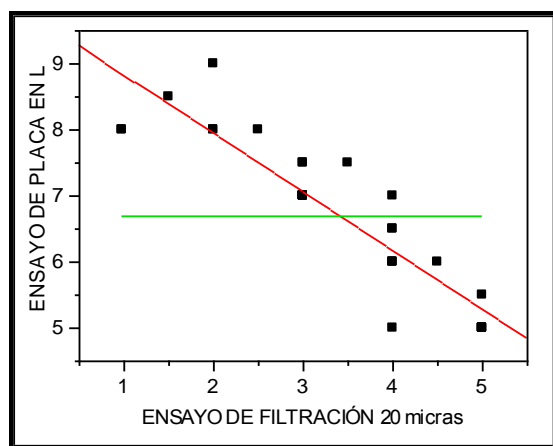


Fig. 6.7: Ajuste lineal entre el ensayo de la placa en L y el ensayo de filtración de 20  $\mu\text{m}$

Tabla 6.5: Resultados del análisis de regresión para el modelo  $Y = 9,746 - 0,891 X$

Término	Estimación	Error estándar	Estadístico ( $t_0$ )	p-value
Ordenada Origen ( $\hat{\beta}_0$ )	9,746	0,2740	35,57	<0,0001
Pendiente ( $\hat{\beta}_1$ )	-0,891	0,0761	-11,71	<0,0001

De acuerdo con esta tabla, el valor absoluto del estadístico  $t_0$  para los dos parámetros de ajuste es superior a  $t_{\alpha/2, n-2}$  ( $= 2,048$ ) (Tabla 8.1), mientras que el



p-value está claramente por debajo del valor de  $\alpha$  (0,05). Consecuentemente, se puede concluir que en este caso también debemos rechazar la hipótesis nula para los dos parámetros de ajuste, presentada en el apartado anterior, y por tanto aceptaremos que  $\beta_0 \neq 0$  y  $\beta_1 \neq 0$ .

La adecuación del modelo se comprobó a partir del tratamiento estadístico de los residuos (Tabla 6.6), cuyos valores se han representado en la gráfica de probabilidad normal mostrada en la Figura 6.8. En ella se puede ver que los puntos tienden a situarse sobre la diagonal. Este comportamiento junto a los resultados del test de Shapiro-Wilks, que dieron un valor del estadístico  $W_0 = 0,9540$  y un p-value de 0,2164 para la población de residuos, permiten afirmar que éstos proceden de una distribución normal.

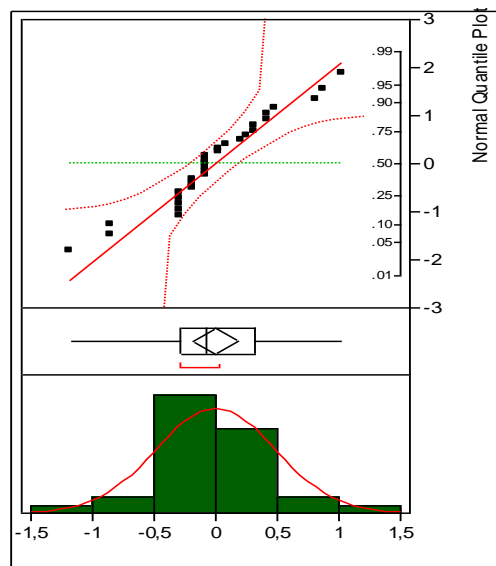


Fig. 6.8: Representación gráfica del resultado de la distribución de los residuos en escala probabilística normal y en histogramas



Tabla 6.6: Valores de los residuos del modelo de ajuste  $Y = 9,746 - 0,891 X$

Variable dependiente $Y_i$	Variable independiente $x_i$	Valores calculados $\hat{Y}_i$	Residuos $\varepsilon_i = Y_i - \hat{Y}_i$
7	3	7,073	-0,073
6,5	4	6,182	0,318
6,5	4	6,182	0,318
7	3	7,073	-0,073
7	3	7,073	-0,073
8	2	7,964	0,036
5	5	5,291	-0,291
6	4	6,182	-0,182
8	1	8,855	-0,855
9	2	7,964	1,036
7,5	3	7,073	0,427
8	2	7,964	0,036
7	3	7,073	-0,073
5,5	5	5,291	0,209
7,5	3	7,073	0,427
5	5	5,291	-0,291
7,5	3,5	6,628	0,872
8,5	1,5	8,410	0,090
5	5	5,291	-0,291
5	4	6,182	-1,182
7	3	7,073	-0,073
8	1	8,855	-0,855
6	4,5	5,737	0,263
6	4	6,182	-0,182
6	4	6,182	-0,182
7	3	7,073	-0,073
8	2,5	7,519	0,481
5	5	5,291	-0,291
5	5	5,291	-0,291
7	4	6,182	0,818



Por otra parte, las dos representaciones de la Figura 6.9 corroboran el supuesto de varianza constante sobre la línea ajustada para los residuos, mientras que la Figura 6.10 refleja claramente una ausencia de correlación de los mismos. Todo ello, junto a un valor medio de los residuos  $\bar{\varepsilon} = 6,667 \cdot 10^{-9}$ , permite afirmar que el modelo, como el del apartado anterior, resulta adecuado.

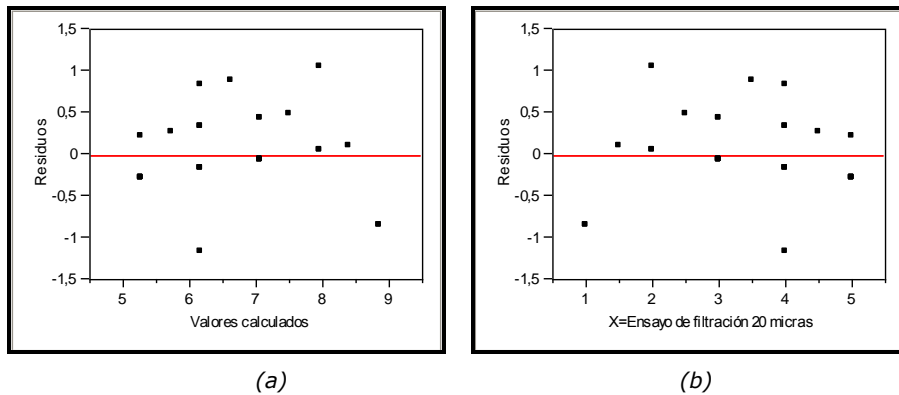


Fig. 6.9: Representación gráfica de los residuos frente a los valores calculados (a) y los residuos frente a la variable independiente (b) para el modelo  $Y = 9,746 - 0,891 X$

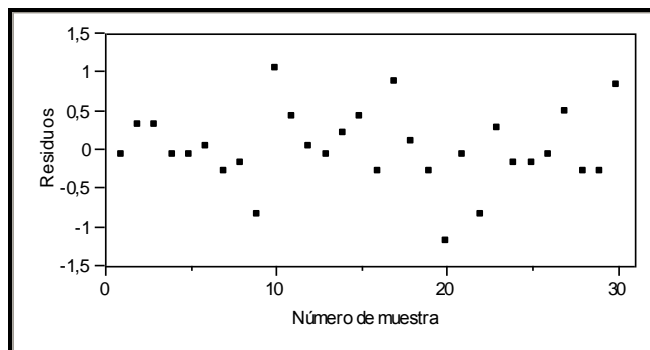


Fig. 6.10: Representación gráfica de los residuos en su secuencia temporal para el modelo  $Y = 9,746 - 0,891 X$



Quedaría, por último, determinar el porcentaje de variabilidad que puede explicar el modelo a partir de los parámetros estadísticos directamente relacionados con la calidad del ajuste.

Los datos de la Tabla 6.7 nos indican que este modelo explica un 83% de la variabilidad del ensayo de la placa en L, valor muy superior al 57% que explicaba el modelo correspondiente al ensayo de filtración de 45  $\mu\text{m}$ , y que puede utilizarse con fines de predicción, dado el valor superior a 0,7 que presenta el parámetro  $R^2_{\text{ajustado}}$ .

Tabla 6.7: Resultados de la calidad del ajuste del análisis de regresión para el modelo  $Y = 9,746 - 0,891 X$

$R^2$	0,8304
$R^2_{\text{ajustado}}$	0,8244
Error cuadrático medio	0,4943
Media	6,7167
Nº Observaciones	30

Para comprobar el poder de predicción del modelo, se tomaron 10 nuevas muestras de pasta final y se hicieron los correspondientes ensayos de filtración de 20  $\mu\text{m}$  y placa en L. Los resultados de los mismos, así como la comparación entre los datos experimentales y calculados por el modelo, aparecen en la Tabla 6.8 y en la Figura 6.11.

Se puede comprobar que los valores que determina el modelo para los ensayos en placa en L y los datos experimentales son semejantes, si se tiene en cuenta los términos cualitativos que se manejan y la incertidumbre con la que se trabaja. De hecho, se puede comprobar que ninguna de las muestras que resulta



rechazada por el ensayo de la placa en L hubiese sido aceptada con el resultado del ensayo de filtración.

Tabla 6.8: Comparación de resultados de placa en L frente a los valores predichos por el modelo  $Y = 9,746 - 0,891 X$

Nº MUESTRA	RESULTADO ENSAYO FILTRACIÓN 20 µm	RESULTADO ENSAYO PLACA EN L	RESULTADO CALCULADO POR EL MODELO PLACA EN L
1	3	7	7,07
2	2	8	7,96
3	2	7	7,96
4	3,5	6	6,63
5	2	8	7,96
6	3	8	7,07
7	2	8	7,96
8	3,5	6,5	6,63
9	1	8,5	8,86
10	2	8	7,96

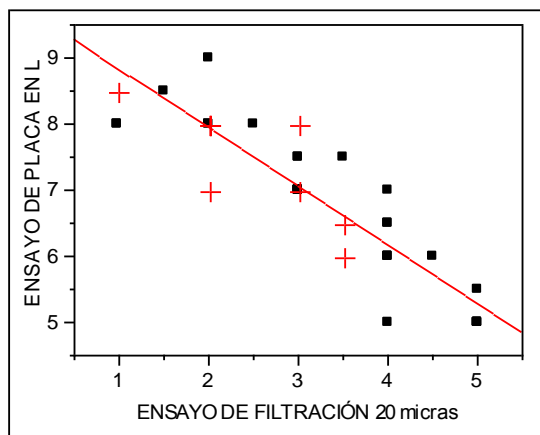


Fig. 6.11: Representación de los resultados del nuevo muestreo (+) sobre el modelo utilizado (■)





De acuerdo con lo que se acaba de ver, sería interesante comprobar si el 17% de la variabilidad no explicada por el modelo, nos podría llevar a aceptar productos fuera de especificaciones o a rechazar productos dentro de especificaciones. Para ello realizaremos una gráfica similar a la representada en la Figura 6.6, en la que se puede apreciar (Figura 6.12) que solo en dos de las muestras, las enmarcadas por el círculo azul, la decisión tomada en base al resultado del ensayo de filtración sería incorrecta. Este comportamiento es muy superior al que se obtenía con el ensayo de filtración de 45  $\mu\text{m}$ .

Todo ello nos permite concluir que podemos utilizar la correlación lineal existente entre el ensayo de la placa en L y el ensayo de filtración de 20  $\mu\text{m}$  para aceptar o rechazar las pastas finales que se obtienen sin necesidad de realizar en ensayo de placa en L, el cual es más gravoso en tiempo y dinero.

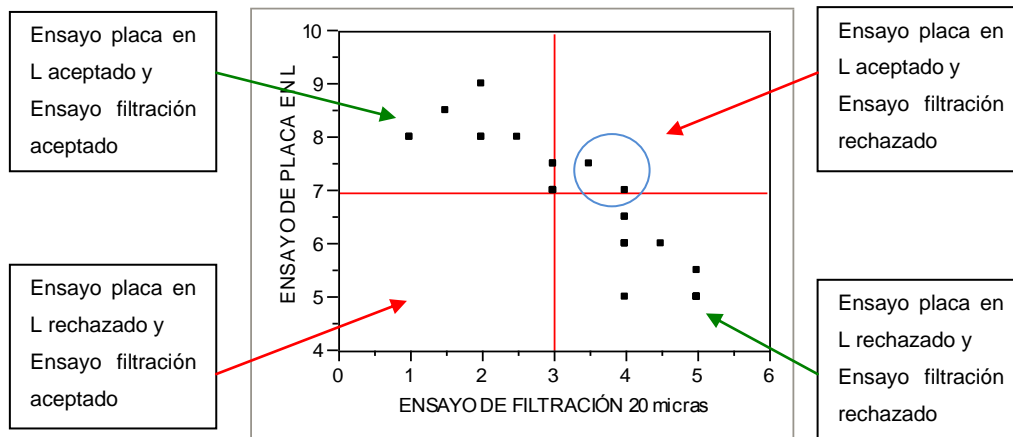


Fig. 6.12: Resultados de los ensayos de filtración y placa en L, y rangos de aceptación y rechazo de los dos métodos de ensayo



## 6.1.2 ORIGEN DEL DEFECTO OBSERVADO EN LA PLACA EN L

Como se comentó en el apartado 5.2, existía un porcentaje elevado de muestras que presentaban algún defecto en el ensayo de la placa en L (rugosidad). Con la experiencia que se tiene en la planta, se sabe que este defecto puede venir provocado por la presencia de suciedad, por la falta de molienda de la pasta madre y ocasionalmente por la floculación de la pasta final. Sin embargo, el ensayo de la placa en L no distingue con facilidad entre estas anomalías. Dado que se dispone de un conjunto elevado de muestras donde se han provocado anomalías para conseguir la aparición de este defecto sobre la placa en L, lo que se pretende ahora es utilizar dichas muestras para relacionar el aspecto del filtro con la anomalía provocada. De esta forma el aspecto visual del filtro 20  $\mu\text{m}$  nos permitirá detectar la anomalía que causa el defecto en la placa en L.

Así pues, después de filtrar las 30 muestras ensayadas, éstas fueron observadas con el mismo sistema que utilizarán los operadores en producción, según se describió en el apartado 5.2.1.1, y fotografiadas con la intención de crear una base de filtros representativos de cada anomalía. Además, en ciertas ocasiones, se utilizó el microscopio para confirmar la anomalía considerada. Esta base de filtros está representada por las fotografías que aparecen en las Figuras 6.13-6.19.

Tras el análisis visual, los filtros se clasificaron en 4 grupos:

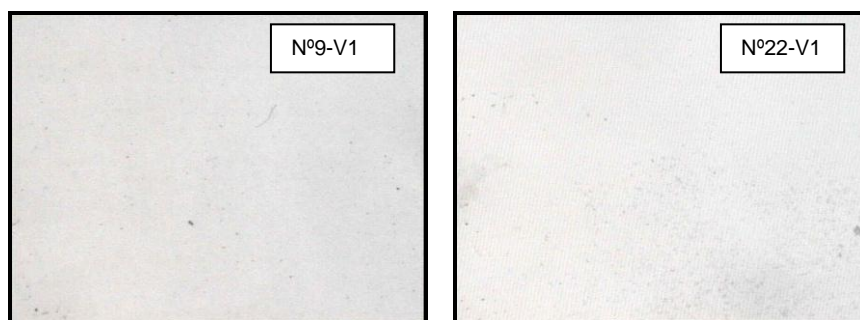
- Filtros limpios
- Filtros con suciedad
- Filtros con pasta madre que no ha sido molida suficientemente
- Filtros con pasta final floculada



Para los tres últimos grupos, cada uno de los cuales representa una anomalía, se trató de encontrar una solución adecuada para eliminarlas de la pasta catiónica.

#### 6.1.2.1 FILTROS LIMPIOS

Los filtros limpios (Figura 6.13) son aquellos en los que no se observa prácticamente ningún tipo de residuo sobre la superficie del filtro, y por tanto se corresponden con muestras que no van a producir ningún defecto sobre la placa en L. Estos filtros corresponden a muestras tipo 1 en la Tabla 6.1.



*Fig. 6.13: Fotografías de los filtros de 20  $\mu\text{m}$  correspondientes a las muestras 9 y 22, junto con su valoración (V)*

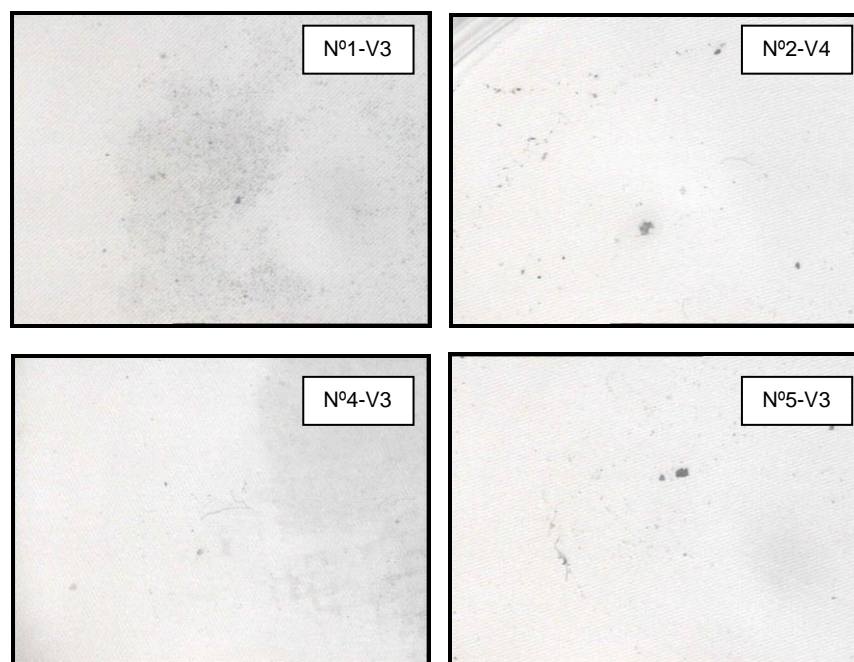
#### 6.1.2.2 FILTROS DE PRODUCTO CON SUCIEDAD

Los filtros con suciedad (Figura 6.14) son aquellos en los que se observa algún tipo de residuo sobre su superficie (Muestras 1, 2, 4, 5, 6, 10, 11, 12, 15, 17, 18, 19, 20, 21, 23, 24, 25, 26 y 27). Este tipo de filtros corresponden a muestras tipo 1 y 2 en la Tabla 6.1. En ellos se pueden observar pequeñas partículas de pigmento y algunas fibras dispersas sobre su superficie. Dentro de



este grupo podemos destacar los filtros de las muestras 19 y 23, ya que presentan bastante más suciedad que el resto. Estos dos filtros corresponden a producto que ya había pasado por todas las etapas de filtración, por lo que podemos concluir que, en ocasiones, el filtrado final no es efectivo pudiendo incluso introducir suciedad al producto.

Las fuentes de suciedad podrían ser todos aquellos elementos posteriores al filtro: pasta seca en la carcasa del filtro de malla, en la manguera flexible o en la caña de envasado.



*Fig. 6.14: Fotografías de los filtros de 20  $\mu\text{m}$  correspondientes a las muestras 1, 2, 4, 5, 6, 10, 11, 12, 15, 17, 18, 19, 20, 21, 23, 24, 25, 26 y 27, junto con su valoración (V)*



Fig. 6.14. Continuación





Fig. 6.14. Continuación

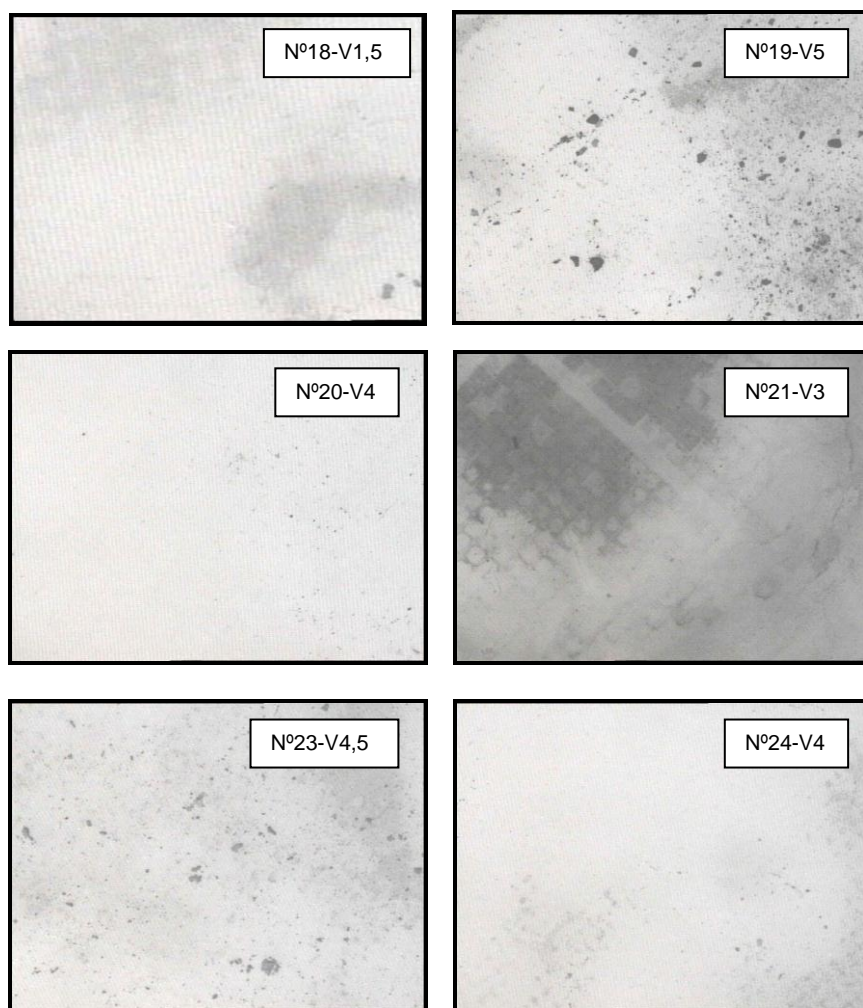




Fig. 6.14. Continuación



Cuando el producto presenta suciedad, al realizar el ensayo de filtración no se crea una película en la superficie del filtro, sino que aparecen sobre él partículas o elementos aislados. Con la ayuda de la misma lupa utilizada por los operadores de producción se pueden reconocer las partículas de suciedad (pasta seca, fibras, etc.). Esta anomalía puede aparecer cuando la filtración no se ha realizado correctamente, y por tanto todo indica que si se repite la operación de filtrado de forma adecuada la anomalía debería suavizarse e incluso desaparecer.

Para comprobarlo, se seleccionó la muestra 19 que es una de las que peor valoración presenta entre las que tienen suciedad, y se procedió a filtrarla por gravedad a través de una malla filtrante de 10  $\mu\text{m}$  similar a las utilizadas en planta en los filtros de malla, previa homogeneización de la misma durante 10 minutos.





Posteriormente se realizó el ensayo de filtración, y el aspecto del filtro fue correcto, como puede observarse en la Figura 6.15.

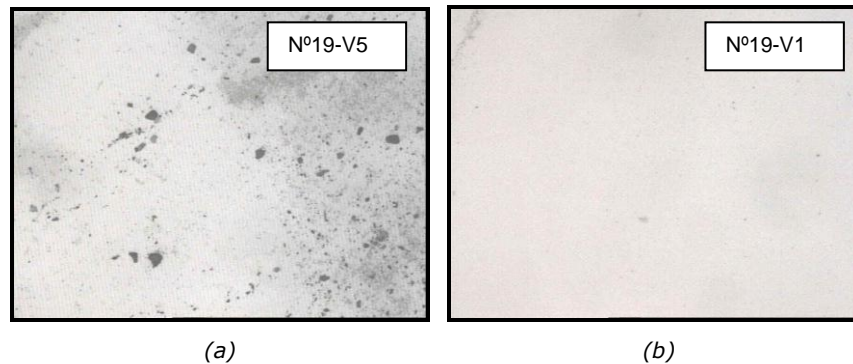


Fig. 6.15: Filtro de 20  $\mu\text{m}$  correspondiente a la muestra 19: (a) muestra original, (b) después de filtrar

Por tanto, una segunda filtración en las muestras que presentan suciedad debería eliminar el defecto que se produciría en la placa en L.

#### 6.1.2.3 FILTROS DE PASTA MADRE CON FALTA DE MOLIENDA

En los filtros de pasta madre con falta de molienda (Figura 6.16) se observan, sobre la superficie del filtro, partículas de gran tamaño, que no han sido molidas suficientemente (Filtros 3, 7, 8, 13, 14, 16, 29 y 30). En el caso de las muestras 16 y 29 se pueden incluso distinguir los pigmentos blancos de los negros, mientras que en los filtros 8, 13 y 30 se observa la misma anomalía pero con menor intensidad. Este tipo de filtros corresponden a muestras tipo 3 en la Tabla 6.1, a excepción de la muestra 3 (correspondiente a una pasta negra).



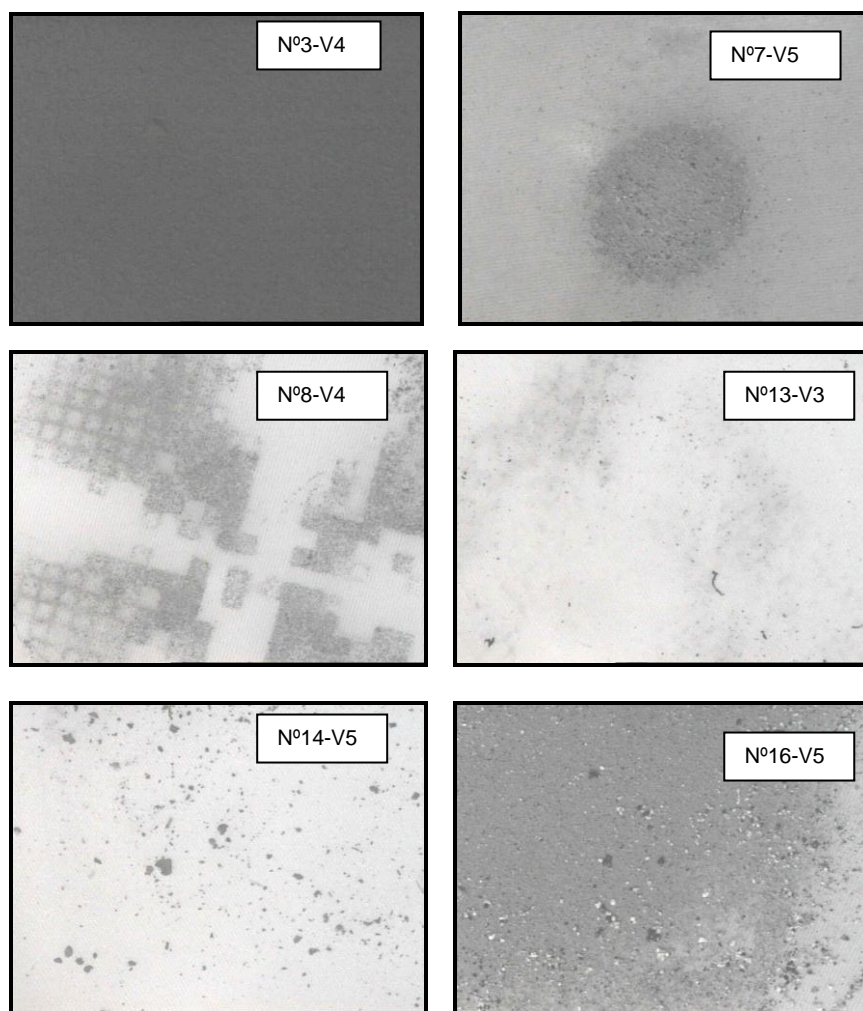
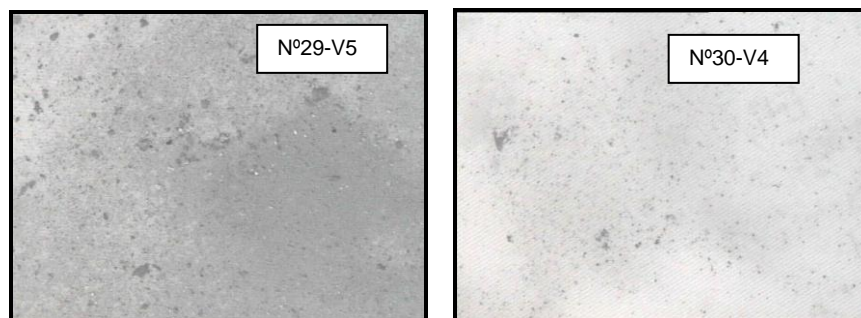


Fig. 6.16: Fotografías de los filtros de 20  $\mu\text{m}$  micras correspondientes a las muestras 3, 7, 8, 13, 14, 16, 29 y 30, junto con su valoración (V)



Fig. 6.16. Continuación



Cuando el producto no ha sido molido suficientemente, se crea sobre el filtro de 20  $\mu\text{m}$  una película no homogénea de producto fácilmente identificable a simple vista, en donde se puede reconocer e identificar con la ayuda de la lupa, las partículas de diferentes pigmentos de tamaño superior a 20  $\mu\text{m}$ . Esta película no cubre totalmente el filtro, pudiéndose observar parte de la malla y partículas de diferentes tamaños dependiendo del grado de molienda (Figura 6.16).

Si como solución al problema se procediese a filtrar de nuevo la muestra sobre un filtro de 20  $\mu\text{m}$  podría desaparecer la anomalía, pero estaríamos modificando la fórmula, disminuyendo la cantidad de pigmento y consecuentemente disminuyendo su porcentaje de sólidos. Por lo tanto se consideró que la solución para eliminar este defecto sería moler el producto de una forma más efectiva.

Para comprobarlo se procedió a moler de nuevo la muestra 16 (una de las peor valoradas), con el molino de laboratorio, previa homogeneización de la misma durante 10 minutos. Posteriormente se realizó de nuevo el ensayo de filtración comprobando que el aspecto del filtro había mejorado sensiblemente (Figura 6.17). Por lo tanto, una segunda molienda en las muestras que presentan este comportamiento debería eliminar el defecto correspondiente sobre la placa en L.

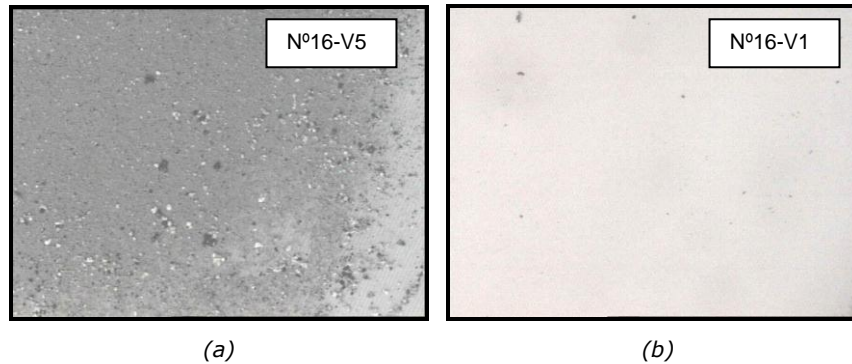


Fig. 6.17: Filtro de 20  $\mu\text{m}$  correspondiente a la muestra 16: (a) muestra original, (b) después de moler

#### 6.1.2.4 FILTROS CON PASTA FINAL FLOCULADA

Cuando la pasta final ha floculado se forma una retorta homogénea de producto de aproximadamente 1 mm de espesor que cubre completamente el filtro e impide la finalización del ensayo de filtración, por saturación de la malla (Figura 6.18). Esta retorta se cuartea cuando se seca. En el caso de la floculación la fórmula ha sido desestabilizada, como se explicó en el apartado 1.3.1.4, por migración de la resina que rodea a los pigmentos y reagrupación los mismos.

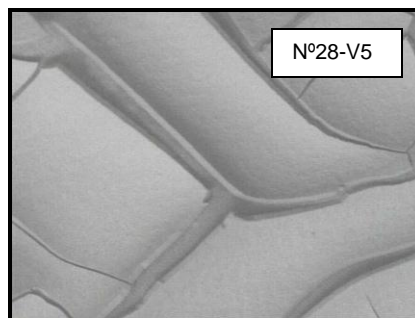


Fig. 6.18: Fotografía del filtro de 20  $\mu\text{m}$  correspondiente a la muestra 28, junto con su valoración (V)



Como primera opción para solucionar el problema se procedió a dispersar y a moler de nuevo la pasta final. Para ello se homogeneizó la muestra 28 durante 10 minutos, se dispersó y se molió con el molino de laboratorio. Sin embargo, el resultado no fue efectivo, como puede observarse en la Figura 6.19b, produciéndose de nuevo la floculación de la muestra.

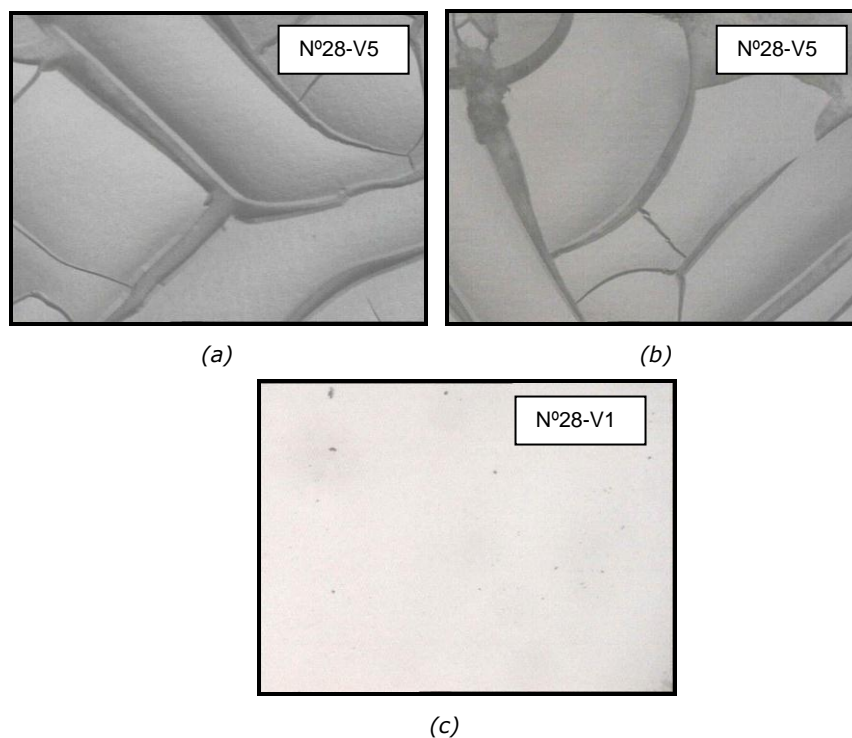


Fig. 6.19: Filtro de 20  $\mu\text{m}$  correspondiente a la muestra 28: (a) muestra original, (b) después de moler y (c) después de mezclar al 1% con una pasta sin defectos

Como posible alternativa, se probó a mezclar un porcentaje de la pasta floculada con una pasta cuyo ensayo de filtración y placa en L fuera correcto.



En este caso se llevó a cabo la mezcla del 1% de pasta floculada con pasta correcta y ésta se homogeneizó durante 10 minutos. Como puede observarse en la Figura 6.19c el resultado fue correcto.

Por lo tanto, una vez producida la floculación, la pasta final no vuelve de nuevo a su estado original y, en el caso de que se produzca esta situación, será necesario realizar un estudio y decidir si se realiza una dilución del producto en otras pastas en un porcentaje adecuado o se desecha el mismo.

#### 6.1.2.5 PANEL DE DECISIÓN

Con estos resultados se escogieron unos patrones específicos para cada una de las anomalías consideradas, y se construyó un panel de decisión para que durante el proceso de producción los operadores pudiesen determinar, por comparación visual, la presencia de pasta defectuosa y qué solución se debería aplicar para eliminar las anomalías.

En el panel de decisión se incluyeron:

1. Patrones de filtros de 20  $\mu\text{m}$ .
2. Solución al problema para cada tipo de anomalía.
3. Apartado para depositar filtros que no sean comparables con ninguna de las situaciones conocidas, con posibilidad de indicar adjunto a los mismos toda la información conocida sobre el proceso de fabricación de la pasta final. Esto permitiría seguir estudiando y ampliando la base de filtros con anomalías.



En relación al punto 1 anterior, diremos que en el panel aparecen patrones de filtros de 20  $\mu\text{m}$  para la situación correcta y para cada una de las anomalías consideradas, con sus correspondientes placas en L. Hay tres patrones para la situación aceptable, ordenados de mejor a peor aspecto, valorados de 1 a 3 respectivamente (Figura 6.20), y dos patrones para cada una de las tres situaciones anómalas (Figuras 6.21, 6.22 y 6.23), valoradas entre 4 y 5, siendo cualquiera de ellas inaceptable.

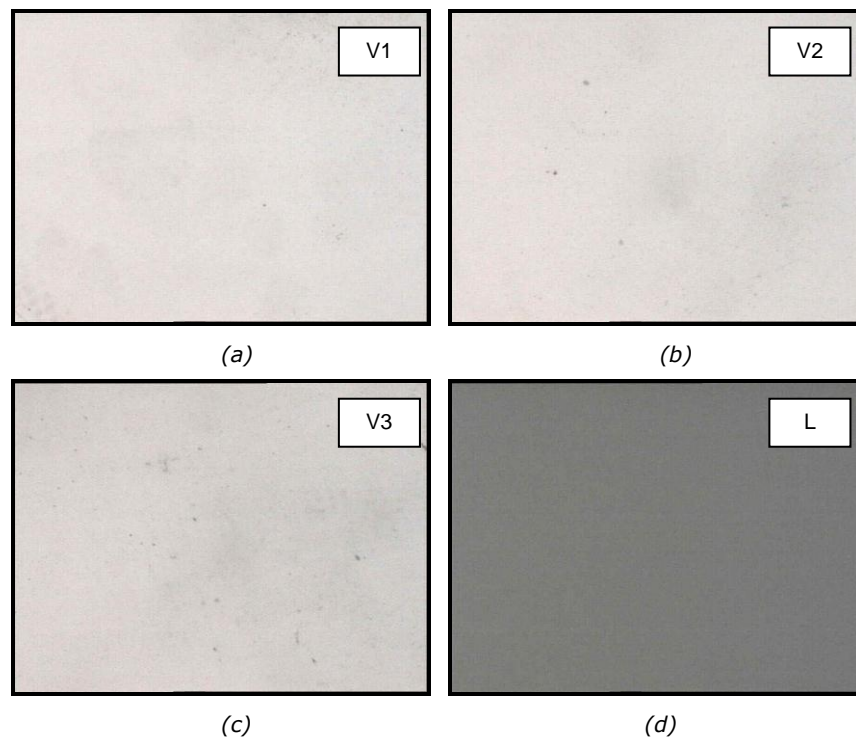


Fig. 6.20: Patrones considerados no defectuosos, sobre una malla filtrante de 20  $\mu\text{m}$ : (a) Valoración 1, (b) Valoración 2, (c) Valoración 3, (d) Placa en L sin defectos

En las Figuras 6.21c, 6.22c y 6.23c se muestran además las fotografías realizadas a nivel microscópico de los filtros donde se puede apreciar claramente la diferencia de aspecto provocado por cada anomalía. En las Figuras 6.21d, 6.22d y



6.23d se puede observar también cuál es el efecto sobre la placa en L (rugosidad y partículas depositadas sobre la parte horizontal del panel).

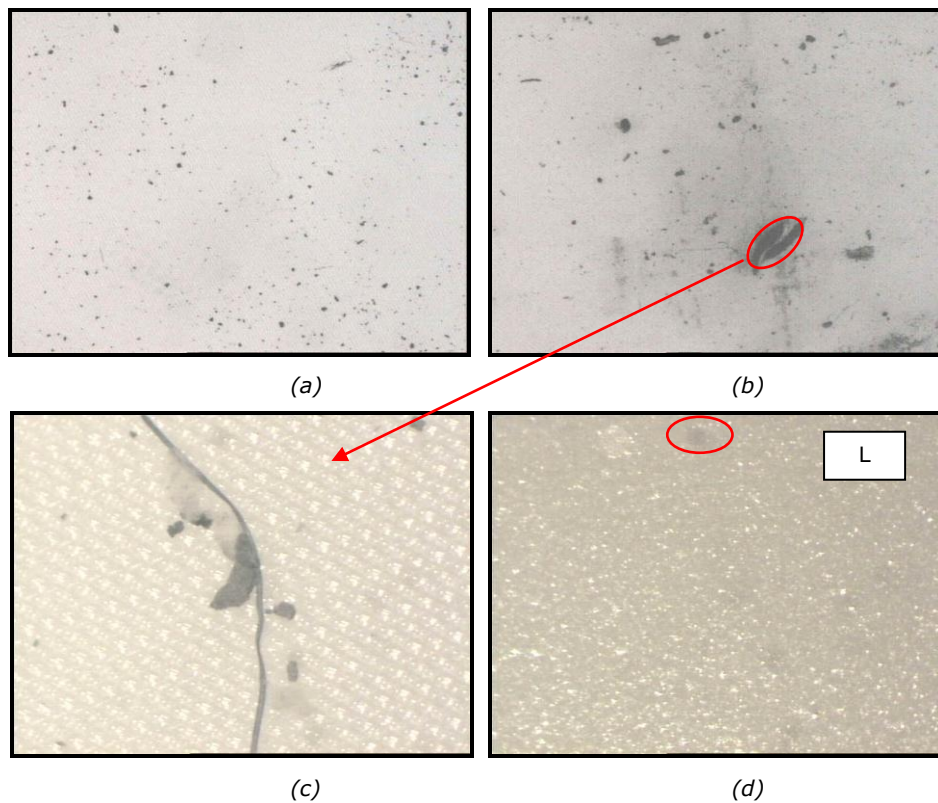


Fig. 6.21: Patrones de producto con suciedad, considerados defectuosos, sobre una malla filtrante de  $20\ \mu\text{m}$ : (a) Valoración 4, (b) Valoración 5, (c) Observación microscópica de una fibra y restos de pasta seca, (d) Placa en L con defectos



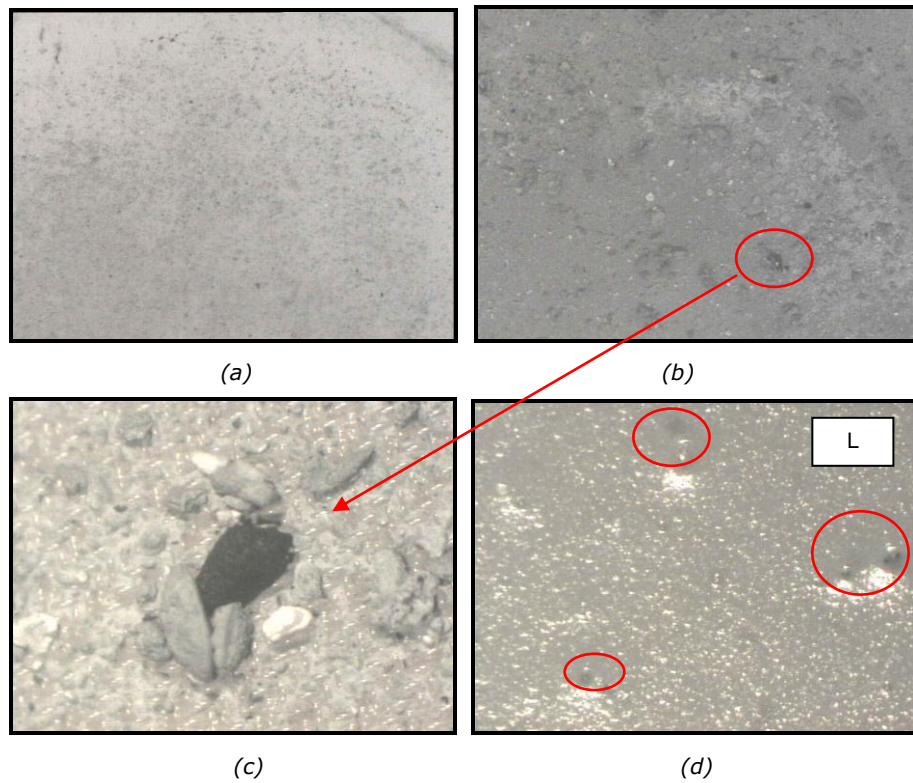


Fig. 6.22: Patrones de producto con falta de molienda, propios de una pasta defectuosa, sobre una malla filtrante de  $20\ \mu\text{m}$ : (a) Valoración 4, (b) Valoración 5, (c) Observación microscópica de pigmentos sin moler, (d) Placa en L con defectos



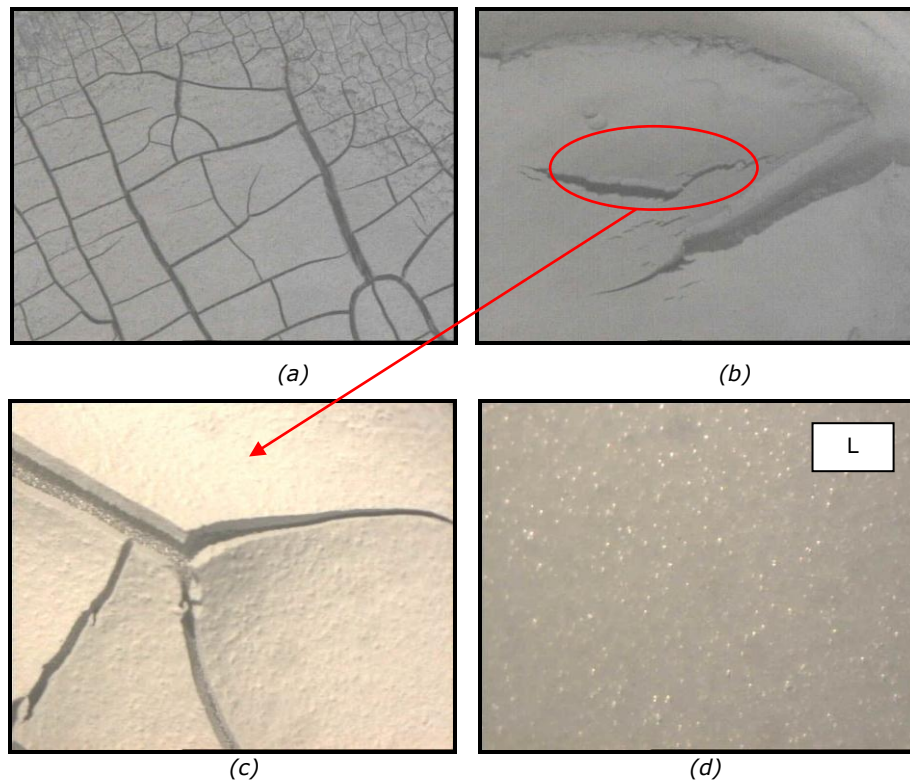


Fig. 6.23: Patrones de producto floculado sobre una malla filtrante de  $20\ \mu\text{m}$ : (a) Valoración 4, (b) Valoración 5, (c) Observación microscópica del sedimento, (d) Placa en L con defectos

En la Figura 6.24 se muestra una fotografía del panel de decisión que utilizarán los operadores de producción para determinar si el producto es correcto y se puede proceder al control final del mismo (placa en L) o, si por el contrario, no lo es y hay que realizar alguna acción para solucionar el problema antes de proceder a su control final. Esto, tal y como se indicó en el apartado 3, supondrá un ahorro mínimo en el tiempo de ciclo de 2 horas y 45 minutos por lote, ya que el tiempo medio de control de la placa en L (3 h) quedará reducido al tiempo medio de control del ensayo de filtración (15 min). Como consecuencia de lo



anteriormente expuesto, este cambio supondrá también un aumento de la capacidad de producción del 10%.



Fig. 6.24: Panel de decisión

En la Figura 6.25 se muestra el proceso de fabricación donde se ha incluido el ensayo de filtración de 20  $\mu\text{m}$  antes del proceso de envasado y en sustitución del ensayo de placa en L.

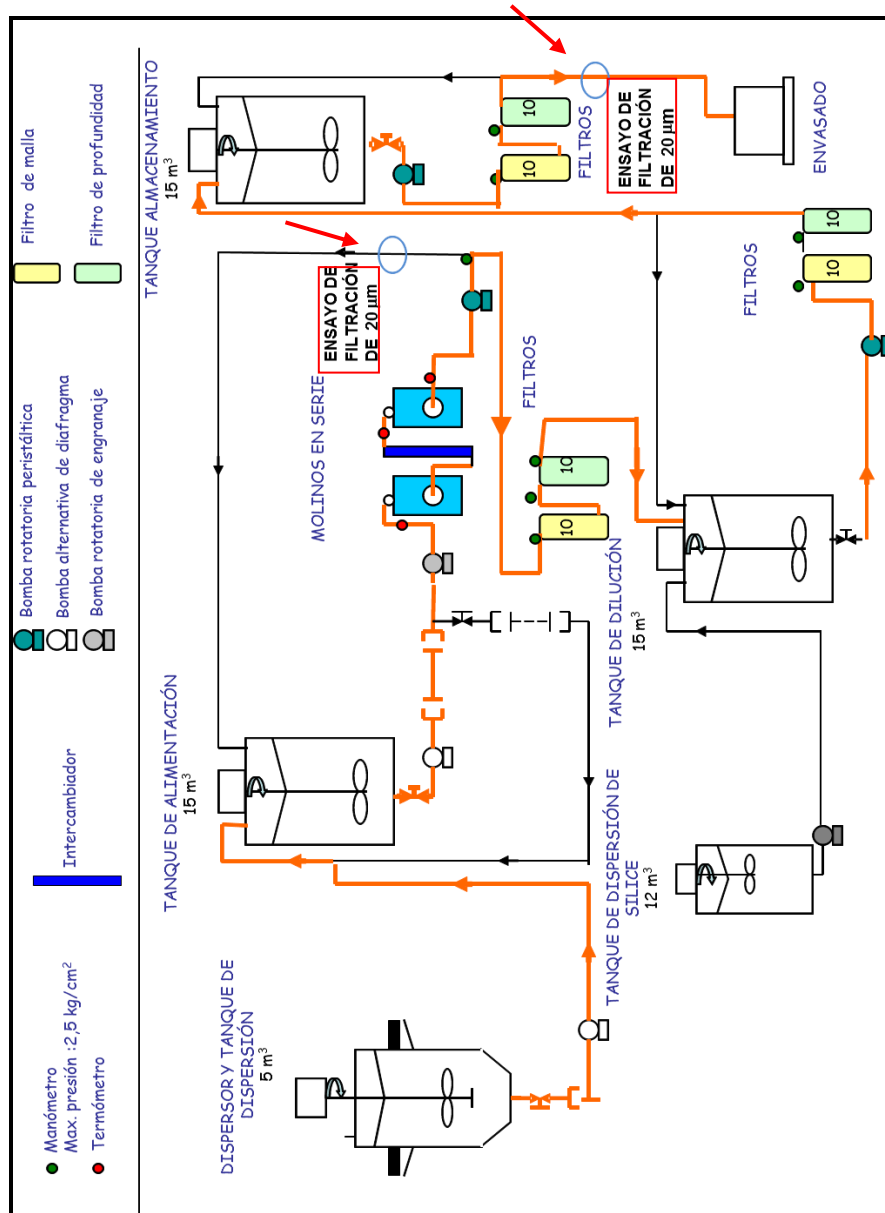


Figura 6.25: Proceso de fabricación de pasta catiónica donde se incluyen los nuevos ensayos de filtración de  $20 \mu\text{m}$ , marcados con un círculo azul



---

#### 6.1.2.6 INCORPORACIÓN DEL ENSAYO DE FILTRACIÓN DE 20 $\mu\text{m}$ EN LA LÍNEA DE MOLIENDA DE LA PASTA MADRE

El ensayo de filtración de 20  $\mu\text{m}$  permite la detección de diversas anomalías en las pastas ensayadas, que posteriormente producirían defectos en la placa en L. Una de estas anomalías es la falta de molienda que puede detectarse en algunas pastas finales al realizar dicho ensayo. Ante este problema, la solución propuesta por el método es volver a moler por segunda vez. La solución, que en principio parece ser la más intuitiva y eficaz, no lo es tanto porque el hecho de moler una pasta final a la que ya se ha incorporado la dispersión de sílice hace que dicha pasta pierda ciertas propiedades, y en consecuencia disminuya la calidad del producto acabado.

Además, la cantidad de pasta a moler por segunda vez es ahora mucho mayor que la original, ya que la pasta final está formada por la pasta madre (ya molida anteriormente) y la dispersión de sílice adicionada, lo cual supone un aumento del volumen y por tanto del tiempo necesario de filtración y en consecuencia del ciclo de fabricación.

Para evitar estos inconvenientes, se decidió incorporar un ensayo de filtración de 20  $\mu\text{m}$  a la corriente de pasta madre que sale de los molinos, manteniendo la recirculación de dicha pasta al tanque de alimentación hasta que el ensayo de filtración fuese correcto (Figura 6.25).

De esta forma se evita la aparición de problemas de calidad, al menos en cuanto a falta de molienda, se mantiene prácticamente el tiempo necesario por ciclo de fabricación y se facilita la recuperación de la pasta para proceder a una segunda molienda.



---

## 6.2 ANÁLISIS DEL AUMENTO DE LA VISCOSIDAD Y SEDIMENTACIÓN

### 6.2.1 ESTUDIOS PREVIOS

El bloqueo de conducciones y el aumento de viscosidad que aparece en determinados puntos de la instalación, y que se comentó en el apartado 2, se genera sobre las líneas por las que circula la pasta madre. Por este motivo, en estos estudios previos se presentan los resultados de una serie de experimentos que se han llevado a cabo para establecer las condiciones que pueden conducir a un aumento indeseado de su viscosidad.

Además de eso, y dado que en la línea de producción y envasado se manejan otro tipo de pastas, como la dispersión de sílice y la pasta final, también se ha estudiado si las condiciones que afectan a la viscosidad de la pasta madre tienen influencia sobre el comportamiento de la dispersión de sílice y la pasta final.

#### 6.2.1.1 VARIACIÓN DE LA VISCOSIDAD CON LA VELOCIDAD DE GIRO PARA LA PASTA MADRE

Para estudiar la influencia de la velocidad de giro sobre la viscosidad se tomaron dos muestras diferentes de pasta madre del proceso de fabricación y se les sometió a un barrido de velocidades de giro en un viscosímetro cono-plato a 25°C, según el procedimiento explicado en el apartado 5.3.3.2. En las Tablas 6.9 y 6.10, y en las Figuras 6.26-6.28 se muestran los resultados.



Tabla 6.9: Datos experimentales de viscosidad para la muestra 1 de pasta madre, a 25°C, utilizando un viscosímetro cono-plato

<b>PASTA MADRE 1 (T= 25 °C)</b>				
<b>N (rpm)</b>	<b>TORSIÓN (%)</b>	<b>VISCOSIDAD (cp)</b>	<b>GRADIENTE VELOCIDAD (1/s)</b>	<b>ESFUERZO (Pa)</b>
8	96,3	770	30,67	23,90
6	83,0	885	23,00	20,60
5	76,1	974	19,17	18,89
4	68,8	1101	15,34	17,08
3	60,9	1299	11,50	15,12
2	52,4	1677	7,67	13,01
1,5	47,6	2031	5,75	11,82
1	42,4	2714	3,83	10,52
0,8	40,1	3208	3,07	9,95
0,5	35,9	4595	1,92	8,91
0,3	32,5	6933	1,15	8,07
0,1	27,1	17344	0,38	6,73

En la Tabla 6.10 se pueden observar también los resultados de un estudio de repetibilidad. Para ello, una vez finalizado el barrido de velocidades sobre la muestra, se sometió a la misma, de nuevo, a la máxima velocidad con la que se inició el estudio (8 rpm). Con este ensayo se pretendía determinar si la muestra recuperaba su viscosidad inicial a esta velocidad. Como puede observarse, los resultados indican que la muestra no sufre alteraciones importantes como consecuencia del ensayo.



Tabla 6.10: Datos experimentales de viscosidad para la muestra 2 de pasta madre, a 25°C, utilizando un viscosímetro cono-plato

<b>PASTA MADRE 2 (T= 25 °C)</b>				
<b>N (rpm)</b>	<b>TORSIÓN (%)</b>	<b>VISCOSIDAD (cp)</b>	<b>GRADIENTE VELOCIDAD (1/s)</b>	<b>ESFUERZO (Pa)</b>
8	94,0	752	30,67	23,33
6	81,8	872	23,00	20,31
5	75,4	965	19,17	18,72
4	68,6	1098	15,34	17,03
3	61,3	1308	11,50	15,22
2	53,1	1699	7,67	13,18
1,5	48,5	2069	5,75	12,04
1	43,2	2765	3,83	10,72
0,8	40,8	3264	3,07	10,13
0,5	36,4	4659	1,92	9,04
0,3	32,6	6955	1,15	8,09
0,1	26,2	16768	0,38	6,50
8*	94,2	754	30,67	23,38
8*	94,0	752	30,67	23,33
8*	94,2	754	30,67	23,38

\* Comprobación de la repetibilidad.

En la Figura 6.26 se ha representado la curva de flujo, para las dos muestras de pasta madre. En dicho diagrama se puede observar la existencia de un umbral de fluencia,  $\tau_0$ , que aunque no es demasiado elevado sí que será conveniente considerar para realizar el ajuste de los datos experimentales al modelo reológico más adecuado. Según esto, la pasta madre se comporta como un fluido plástico, con el correspondiente límite de fluidez ( $\tau_0$ ).

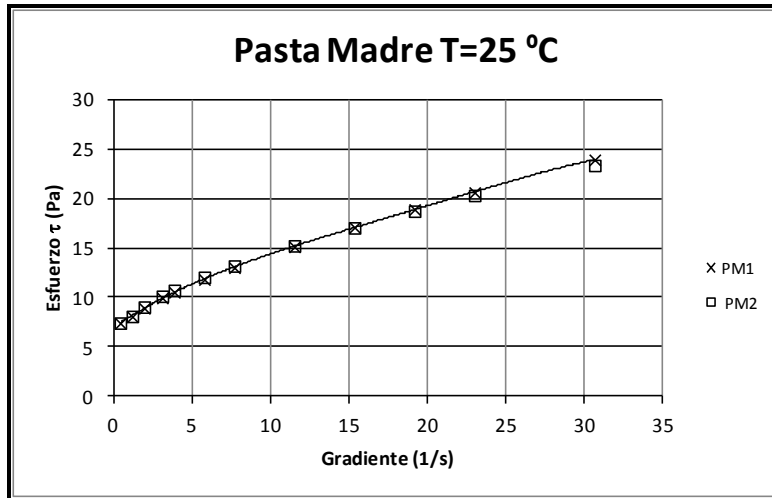


Fig. 6.26: Variación del esfuerzo frente al gradiente de velocidad a temperatura de 25°C, para las pastas madre de proceso, utilizando un viscosímetro cono-plato

Como ya se comentó en el apartado 1.5.5, para este tipo de fluidos plásticos se utiliza el modelo de Herschel-Bulkley, que es una ampliación de la ley de la potencia con el término correspondiente al umbral de fluencia ( $\tau_0$ ), como se representa en la ecuación [1.8]:

$$\tau = \tau_0 + k \cdot \dot{\gamma}^n \quad [1.8]$$

A partir de la curva de flujo, se pudo estimar un valor de  $\tau_0$  de 7,0 Pa, para las dos pastas madre, y posteriormente se realizó la representación logarítmica de  $(\tau - \tau_0)$  frente al gradiente de velocidad para la pasta madre 1 (Figura 6.27). Del ajuste de estos datos se pudieron obtener los valores de k y de n de la ecuación [1.8], que resultaron ser de 1,02 Pa·s<sup>n</sup> y 0,84, respectivamente. En el caso de la pasta madre 2 se obtuvieron valores prácticamente idénticos.

Por otra parte, en la Figura 6.28 se han representado las curvas de viscosidad correspondientes a las dos muestras de pasta madre, observándose una





variación de la viscosidad característica de los fluidos que presentan un comportamiento plástico.

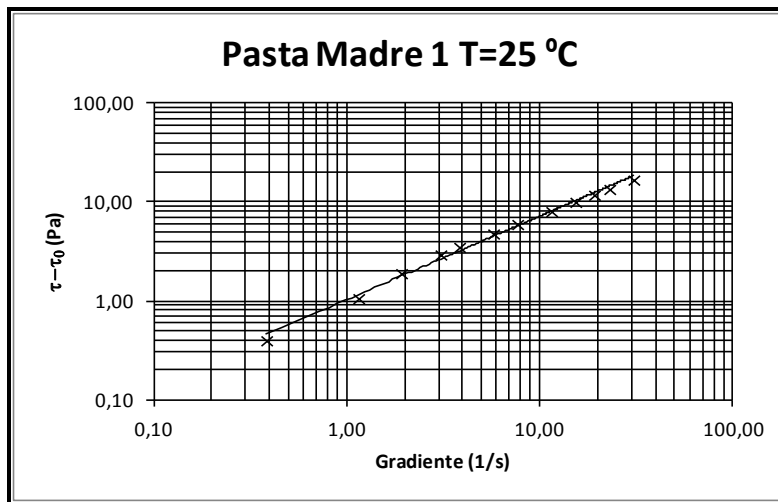


Fig. 6.27: Ajuste de los datos experimentales de la pasta madre 1, a 25°C (viscosímetro cono-plato)

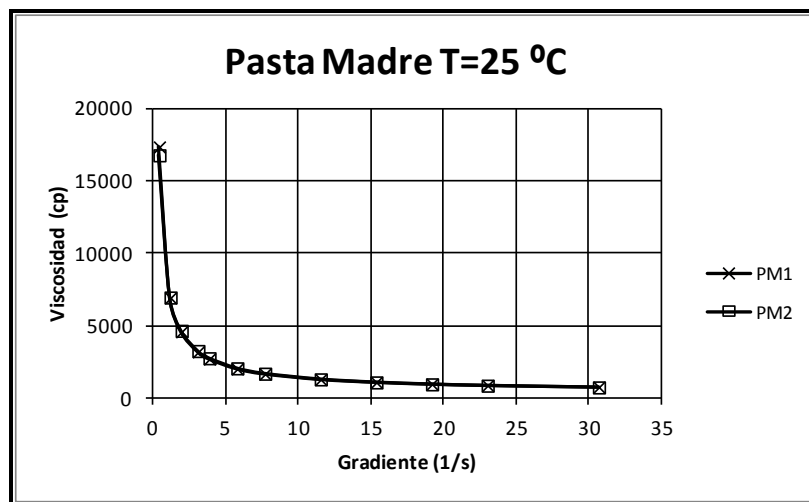


Fig. 6.28: Variación de la viscosidad frente al gradiente de velocidad, para las pastas madre de proceso, a temperatura de 25°C, utilizando un viscosímetro cono-plato



A la vista de los resultados obtenidos con la pasta madre no parece que ésta sea la responsable del aumento desmesurado de la viscosidad que provoca el bloqueo de las conducciones, al menos a esta temperatura.

#### 6.2.1.2 VARIACIÓN DE LA VISCOSIDAD CON LA VELOCIDAD DE GIRO PARA LA DISPERSIÓN DE SÍLICE

Para estudiar el comportamiento reológico de la dispersión de sílice se tomaron dos muestras de la misma y, a 25°C, se sometieron a un ensayo en el viscosímetro de cono-plato utilizado anteriormente. Los resultados obtenidos se presentan en las Tablas 6.11 y 6.12, y en las Figuras 6.29 y 6.30.

*Tabla 6.11: Datos experimentales de la viscosidad para la muestra 1 de dispersión de sílice, a 25°C, utilizando un viscosímetro cono-plato*

<b>DISPERSIÓN DE SÍLICE 1 (T=25 °C)</b>				
<b>N (rpm)</b>	<b>TORSIÓN (%)</b>	<b>VISCOSIDAD (cp)</b>	<b>GRADIENTE VELOCIDAD (1/s)</b>	<b>ESFUERZO (Pa)</b>
2	98,6	3155	7,67	24,48
1,5	74,6	3183	5,75	24,45
1	50,2	3213	3,83	12,46
0,8	40,3	3224	3,07	10,00
0,5	25,4	3251	1,92	6,31
0,3	15,4	3285	1,15	3,82
0,1	5,3	3392	0,38	1,32

En la Tabla 6.12 se pueden observar los resultados del estudio de repetibilidad que, como en el caso de la pasta madre, indican que no existen alteraciones en las propiedades de la muestra durante la realización del ensayo.



Tabla 6.12: Datos experimentales de la viscosidad para la muestra 2 de dispersión de sílice, a 25°C, utilizando un viscosímetro cono-plato

DISPERSIÓN DE SÍLICE 2 (T=25 °C)				
N (rpm)	TORSIÓN (%)	VISCOSIDAD (cp)	GRADIENTE VELOCIDAD (1/s)	ESFUERZO (Pa)
2	98,5	3155	7,67	24,48
1,5	74,6	3183	5,75	24,45
1	50,2	3213	3,83	12,46
0,8	40,4	3225	3,07	10,00
0,5	25,4	3251	1,92	6,31
0,3	15,5	3285	1,15	3,82
0,1	5,3	3392	0,38	1,32
2*	98,5	3152	7,67	24,48
2*	98,6	3155	7,67	24,45

\* Comprobación de la repetibilidad

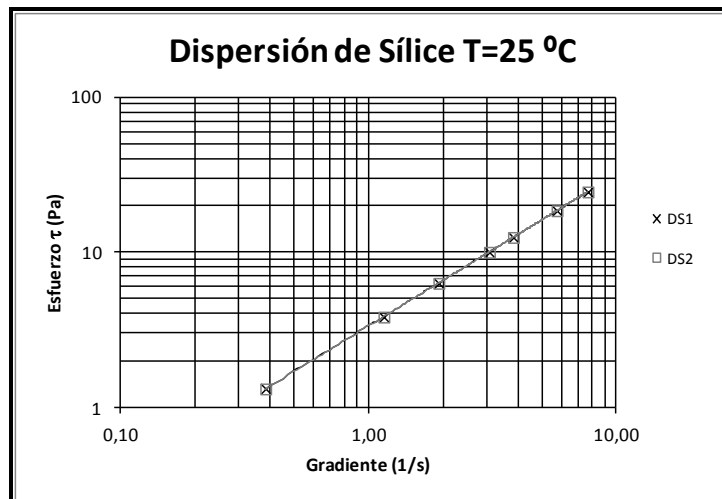


Fig. 6.29: Variación del esfuerzo frente al gradiente de velocidad, para las dos muestras de dispersión de sílice, a temperatura de 25°C, utilizando un viscosímetro cono-plato

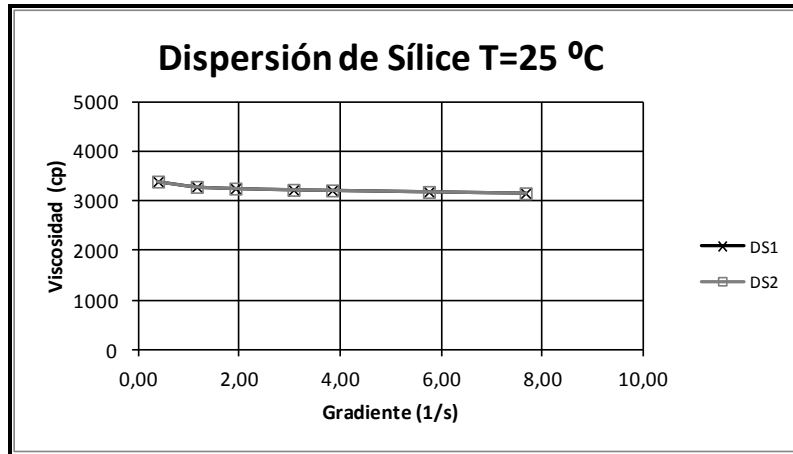


Fig. 6.30: Variación de la viscosidad frente al gradiente de velocidad de las dos muestras de dispersión de sílice, a temperatura de 25°C, utilizando un viscosímetro cono-plato

Como consecuencia del ensayo de la dispersión de sílice, se puede decir que:

1. La dispersión de sílice es un fluido newtoniano, a la vista de la curva de viscosidad (Figura 6.30), pues en esta representación se observa que la viscosidad es constante para cualquier gradiente de velocidad. Además, esto queda corroborado con el valor de la pendiente de los ajustes logarítmicos de la Figura 6.29 que es de  $n=0,98$ .
2. No existe variación de la viscosidad con respecto al tiempo durante el proceso de medida, ya que la medida del viscosímetro se mantuvo constante a lo largo del tiempo.

Por tanto, la dispersión de sílice tampoco parece ser la causa del problema considerado, al menos a la temperatura de 25°C.



### 6.2.1.3 VARIACIÓN DE LA VISCOSIDAD CON LA VELOCIDAD DE GIRO PARA LA PASTA FINAL

Para estudiar el comportamiento reológico de la pasta final se tomaron dos muestras de la misma, y se les sometió a un barrido de velocidades en el viscosímetro cono-plato a 25°C, tal como se realizó en las pastas anteriores. En las Tablas 6.13 y 6.14, y en las Figuras 6.31-6.33 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 6.13: Datos experimentales de viscosidad para la muestra 1 de pasta final, a 25°C, utilizando un viscosímetro cono-plato

PASTA FINAL 1 (T= 25 °C)				
N (rpm)	TORSIÓN (%)	VISCOSIDAD (cp)	GRADIENTE VELOCIDAD (1/s)	ESFUERZO (Pa)
15	86,9	370	57,51	21,57
12	72,6	387	46,01	18,02
10	63,3	405	38,34	15,71
8	54,0	432	30,67	13,40
6	44,5	474	23,00	11,05
5	39,8	509	19,17	9,88
4	35,0	560	15,34	8,69
3	30,0	640	11,50	7,45
2	24,7	790	7,67	6,13
1,5	21,9	934	5,75	5,44
1	18,8	1203	3,83	4,67
0,8	17,5	1400	3,07	4,34
0,5	15,2	1946	1,92	3,77
0,3	13,4	2859	1,15	3,33
0,1	10,5	6720	0,38	2,61



Tabla 6.14: Datos experimentales de la viscosidad para la muestra 2 de pasta final, a 25°C, utilizando un viscosímetro cono-plato

PASTA FINAL 2 (T=25 °C)				
N (rpm)	TORSIÓN (%)	VISCOSIDAD (cp)	GRADIENTE VELOCIDAD (1/s)	ESFUERZO (Pa)
20	100,0	321	76,68	24,82
15	78,5	334	57,51	19,49
12	65,7	350	46,01	16,31
10	57,1	365	38,34	14,17
8	48,8	390	30,67	12,11
6	40,0	426	23,00	9,93
5	35,5	454	19,17	8,81
4	31,0	496	15,34	7,70
3	26,4	563	11,50	6,55
2	21,5	688	7,67	5,34
1,5	18,9	806,4	5,75	4,69
1	16,2	1037	3,83	4,02
0,8	15,0	1200	3,07	3,72
0,5	13,0	1664	1,92	3,23
0,3	11,4	2432	1,15	2,83
0,1	9,1	5824	0,38	2,26
15*	78,5	334	57,51	24,82
15*	78,6	335	57,51	19,49

\* Comprobación de la repetibilidad.

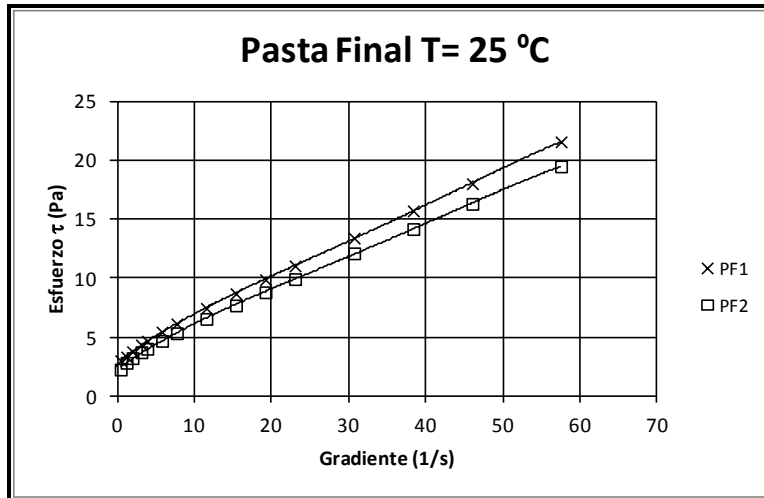


Fig. 6.31: Variación del esfuerzo frente al gradiente de velocidad a 25°C, para las pastas finales de proceso, utilizando un viscosímetro cono-plato

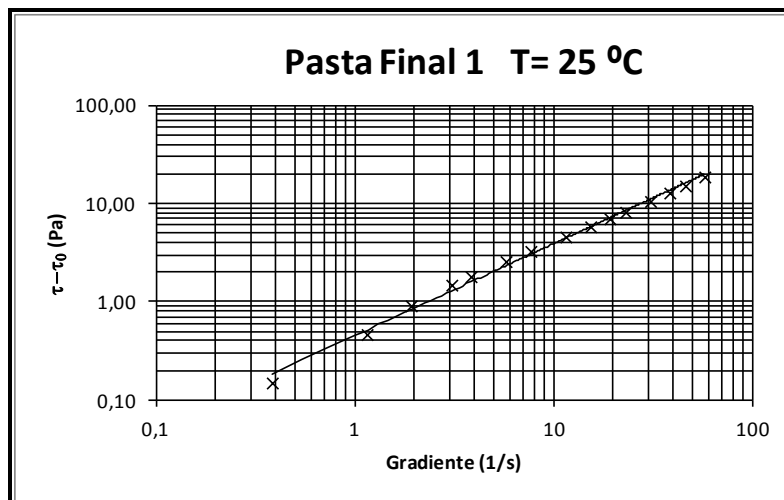


Fig. 6.32: Ajuste de los datos experimentales de la pasta final 1, a 25°C (viscosímetro cono-plato)

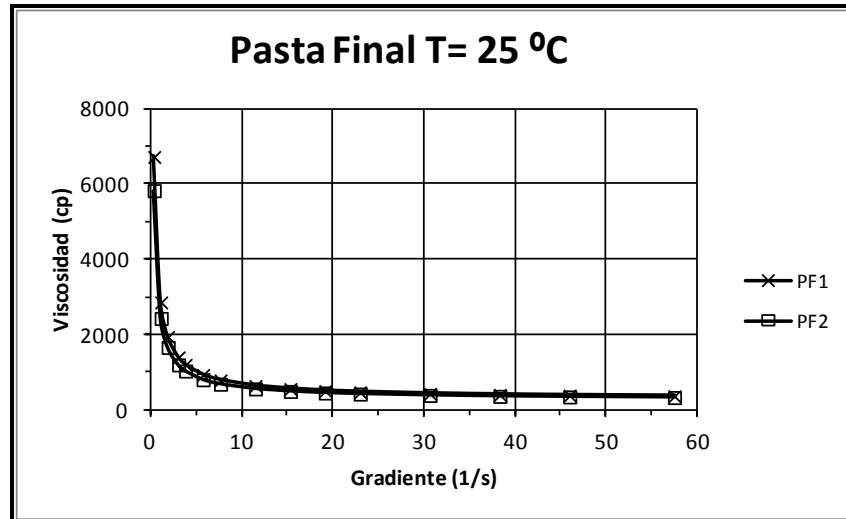


Fig. 6.33: Variación de la viscosidad frente al gradiente de velocidad, de los dos lotes de pasta final, a temperatura de 25°C, utilizando un viscosímetro cono-plato

Con respecto al comportamiento reológico, la pasta final presenta un comportamiento similar a la pasta madre, típico de un material plástico. De nuevo en la curva de flujo se puede observar la existencia de un pequeño umbral de fluencia que se puede estimar en 2,87 Pa para la pasta final 1. Siguiendo un procedimiento similar al indicado en la pasta madre, se obtuvieron los valores de  $k$  y de  $n$  del modelo reológico correspondiente a la ecuación [1.8], siendo estos valores de  $0,45 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$  y  $0,93$  respectivamente, para la pasta final 1.

Como puede observarse en las curvas de flujo de la Figura 6.31, existen pequeñas diferencias entre las dos muestras analizadas. Éstas podrían ser debidas a pequeñas variaciones en la cantidad de la dispersión de sílice añadida, o en el procedimiento utilizado en su incorporación a la pasta madre, ya que en ocasiones durante el desarrollo del proceso de fabricación se detectaron, a simple vista, alteraciones de viscosidad cuando las variaciones anteriores eran muy acusadas.





Tanto del ensayo de viscosidad de la pasta madre como del de la pasta final, se puede decir que:

1. Los dos tipos de muestras presentan el comportamiento de fluidos plásticos típicos, ya que en los perfiles de viscosidad/curvas reológicas se observa que la viscosidad disminuye al aumentar el gradiente de velocidad (Figuras 6.28 y 6.33). Por otra parte, las curvas de flujo de estas pastas no pasan por el origen, existiendo una ordenada en el origen denominada tensión crítica,  $\tau_0$ , (Figuras 6.26 y 6.31). Esta tensión sería la necesaria para que las pastas empezaran a fluir, y es ligeramente mayor en el caso de la pasta madre.
2. El ensayo de repetibilidad, realizado sólo al máximo gradiente de velocidad, confirma que en las muestras no se han producido cambios físicos ni químicos durante la realización del ensayo.
3. No se observó variación de la viscosidad con respecto al tiempo, durante el proceso de medida, dado que la lectura del viscosímetro permanecía constante.

Por lo tanto, ni la pasta madre ni la pasta final parecen ser las causantes del problema que se pretende analizar, al menos a 25°C.

#### 6.2.1.4 VARIACIÓN DE LA VISCOSIDAD CON EL TIEMPO PARA LA PASTA MADRE A 35°C

A la vista de los ensayos realizados hasta este momento a 25°C, no parece que ningún comportamiento sea capaz de explicar el origen del problema que estamos estudiando. Ahora bien, dado que en determinadas zonas de la línea de



producción se alcanzan temperaturas superiores a 25°C, se creyó interesante estudiar la influencia de la temperatura sobre el comportamiento de estas pastas.

Para ello se decidió realizar un ensayo de viscosidad con la pasta madre en el viscosímetro cono-plato, a la temperatura de 35°C, valor más cercano a la temperatura real de trabajo de la línea de producción. Sin embargo, durante la realización de este ensayo se observó que la medida no se estabilizaba y se modificaba constantemente, de manera que no se pudo dar para cada velocidad de cizalla un valor del par de torsión y de la viscosidad, como queda reflejado en los datos de la Tabla 6.15. En esta tabla se puede apreciar que transcurrido un tiempo desde que se seleccionó la velocidad de cizalla, la medida indicada por el viscosímetro había cambiado considerablemente.

*Tabla 6.15: Datos experimentales de viscosidad de la muestra de pasta madre, a 35°C, utilizando un viscosímetro cono-plato*

<b>PASTA MADRE (T=35°C)</b>				
<b>N (rpm)</b>	<b>VISCOSIDAD INICIAL (cp)</b>	<b>TORSIÓN INICIAL (%)</b>	<b>VISCOSIDAD FINAL * (cp)</b>	<b>TORSIÓN FINAL (%)</b>
1,0	4305	67,0	6406	100,0
0,5	12590	97,9		100,0

*\*A los 10 minutos*

A la vista de estos problemas de estabilidad, se decidió completar el estudio viendo la posible influencia del tiempo en las propiedades de la pasta madre. Para ello, se tomó una nueva muestra, se llevó a 35°C, se le aplicó una velocidad de cizalla constante de 1 rpm y se registraron los valores de viscosidad a distintos tiempos. En la Tabla 6.16 se presentan los datos obtenidos para dicho ensayo, y en la Figura 6.34 se representan los resultados.



*Tabla 6.16: Variación del par de torsión con el tiempo, a una velocidad de 1 rpm y a una temperatura de 35°C, de la muestra de pasta madre, con el viscosímetro cono-plato*

t (s)	Torsión (%)	Esfuerzo (Pa)	Viscosidad (cp)	t (s)	Torsión (%)	Esfuerzo (Pa)	Viscosidad (cp)
0	63,5	15,94	4111	320	91,2	22,90	5904
10	66,9	16,80	4331	330	91,8	23,05	5943
20	68,5	17,20	4435	340	92,1	23,13	5963
30	69,7	17,50	4512	350	92,5	23,23	5988
40	71,3	17,90	4616	360	92,7	23,28	6001
50	72,5	18,20	4694	370	93,0	23,35	6021
60	73,7	18,51	4771	380	93,4	23,45	6047
70	74,7	18,76	4836	390	93,8	23,55	6073
80	75,8	19,03	4907	400	94,3	23,68	6105
90	76,9	19,31	4979	410	94,6	23,75	6124
100	77,8	19,54	5037	420	94,8	23,80	6137
110	78,8	19,79	5102	430	95,0	23,85	6150
120	79,6	19,99	5153	440	95,4	23,95	6176
130	80,2	20,14	5192	450	95,9	24,08	6209
140	81,2	20,39	5257	460	96,2	24,16	6228
150	82,0	20,59	5309	470	96,4	24,21	6241
160	82,6	20,74	5348	480	96,5	24,23	6247
170	83,4	20,94	5399	490	96,7	24,28	6260
180	83,9	21,07	5432	500	97,1	24,38	6286
190	84,5	21,22	5471	510	97,5	24,48	6312
200	85,2	21,39	5516	520	97,8	24,56	6332
210	85,8	21,54	5555	530	98,0	24,61	6345
220	86,6	21,75	5606	540	98,2	24,66	6357
230	87,0	21,85	5632	550	98,4	24,71	6370
240	87,4	21,95	5658	560	98,7	24,78	6390
250	87,9	22,07	5691	570	99,1	24,88	6416
260	88,5	22,22	5729	580	99,4	24,96	6435
270	89,0	22,35	5762	590	99,6	25,01	6448
280	89,5	22,47	5794	600	99,6	25,01	6448
290	90,0	22,60	5827	610	99,6	25,01	6448
300	90,3	22,67	5846	620	100,0	25,11	6474
310	90,7	22,77	5872	630	100,0	25,11	6474

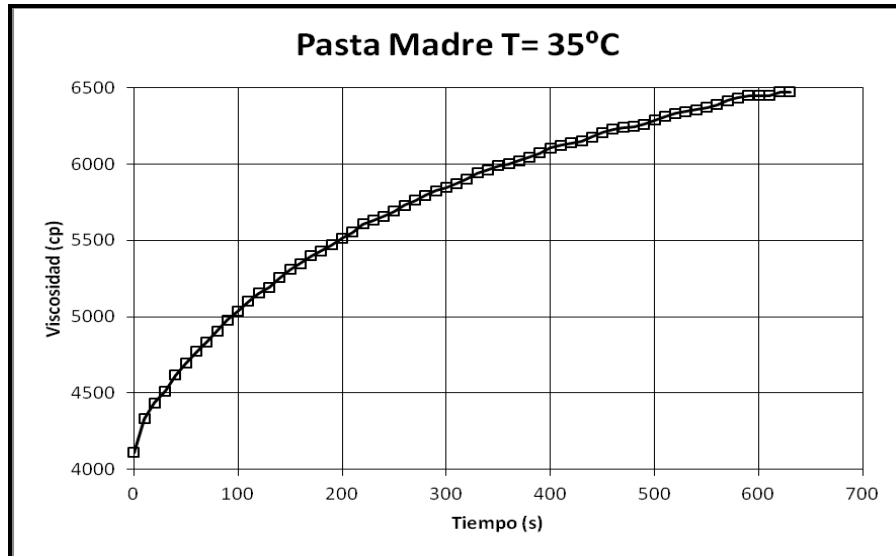


Fig. 6.34: Variación de la viscosidad con el tiempo, a una velocidad de 1 rpm y a una temperatura de 35°C, de la muestra de pasta madre

Este aumento de viscosidad con el tiempo, observado a 35°C, podría ser una explicación a los problemas detectados en la planta. Por ello, se realizaron una serie de ensayos adicionales modificando diversas variables, en los que se consideró muy conveniente trabajar con los mismos equipos de medida y control que se utilizan en planta, con el fin de que los operarios fuesen capaces de detectar el problema en la muestra y, consecuentemente, evitar su aparición en la línea de fabricación. El viscosímetro utilizado en la línea de producción es un viscosímetro rotacional de husillo de disco, por lo que a partir de ese momento todos los ensayos se realizaron con este equipo para comprobar si los comportamientos observados anteriormente se volvían a presentar con el mismo.

Los ensayos realizados consistieron en:



1. La determinación de la variación de la viscosidad con el tiempo, a una velocidad de giro de 1 rpm y a temperatura de 35°C, de 9 muestras de pasta madre.
2. La determinación de la variación de la viscosidad con el tiempo para las velocidades de cizalla de 6, 10 y 20 rpm, con el fin de estudiar la influencia de esta última variable en la variación de viscosidad de una muestra de pasta madre.

Además de todo esto, se realizó un análisis de la volatilidad de los disolventes que componen la fórmula, para comprobar si a la temperatura de 35°C, y a velocidades de giro de 1, 6, 10 y 20 rpm, se producían pérdidas de disolvente por evaporación, cuya consecuencia podría ser el aumento de la viscosidad del producto con el tiempo.

En relación al cambio de viscosímetro es importante matizar que la comparación de los valores de viscosidad obtenidos con el viscosímetro cono-plato y el viscosímetro rotacional con husillo de disco, no es directa, debido a las diferencias geométricas que presentan los dos equipos de medida utilizados. Para una misma velocidad de giro,  $N$ , el gradiente de velocidad o velocidad de deformación aplicado a la muestra es mayor en el caso de utilizar un viscosímetro cono-plato que si se utiliza un viscosímetro rotacional con husillo de disco, y por lo tanto, teniendo en cuenta el comportamiento plástico observado para la viscosidad tanto en la pasta madre como en la pasta final, las viscosidades medidas con el viscosímetro cono-plato serán siempre inferiores a las obtenidas con el viscosímetro rotacional de husillo de disco, ya que estamos midiendo en zonas de gradiente de velocidad diferentes (Figura 6.35).

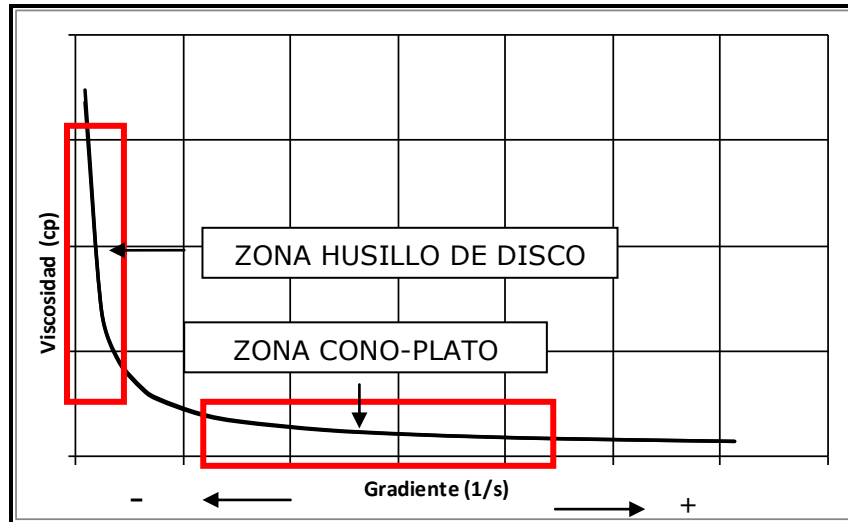


Fig. 6.35: Variación de la viscosidad con el gradiente para un fluido con comportamiento plástico y posibles rangos de medida de viscosidad

#### 6.2.1.4.1 Determinación de la variación de la viscosidad con el tiempo a velocidad de 1 rpm y temperatura de 35°C

Para reproducir en el viscosímetro de disco el comportamiento observado con el viscosímetro cono-plato a 35°C, se tomaron 9 muestras de 9 lotes diferentes de pasta madre de proceso, a las que llamamos M1, M2, ..., M9, y se midió su viscosidad. La temperatura se mantuvo a 35°C, se aplicó una velocidad de giro constante de 1 rpm, y se anotó el porcentaje del par de torsión y la viscosidad cada minuto durante 20 minutos. En este ensayo se decidió utilizar 20 minutos como tiempo máximo de muestreo, ya que se observó que mayores valores de tiempo no modificaban apenas la viscosidad.

En la Tabla 6.17 y en la Figura 6.36 se muestran los resultados para cada uno de los 9 lotes de pasta madre seleccionados.

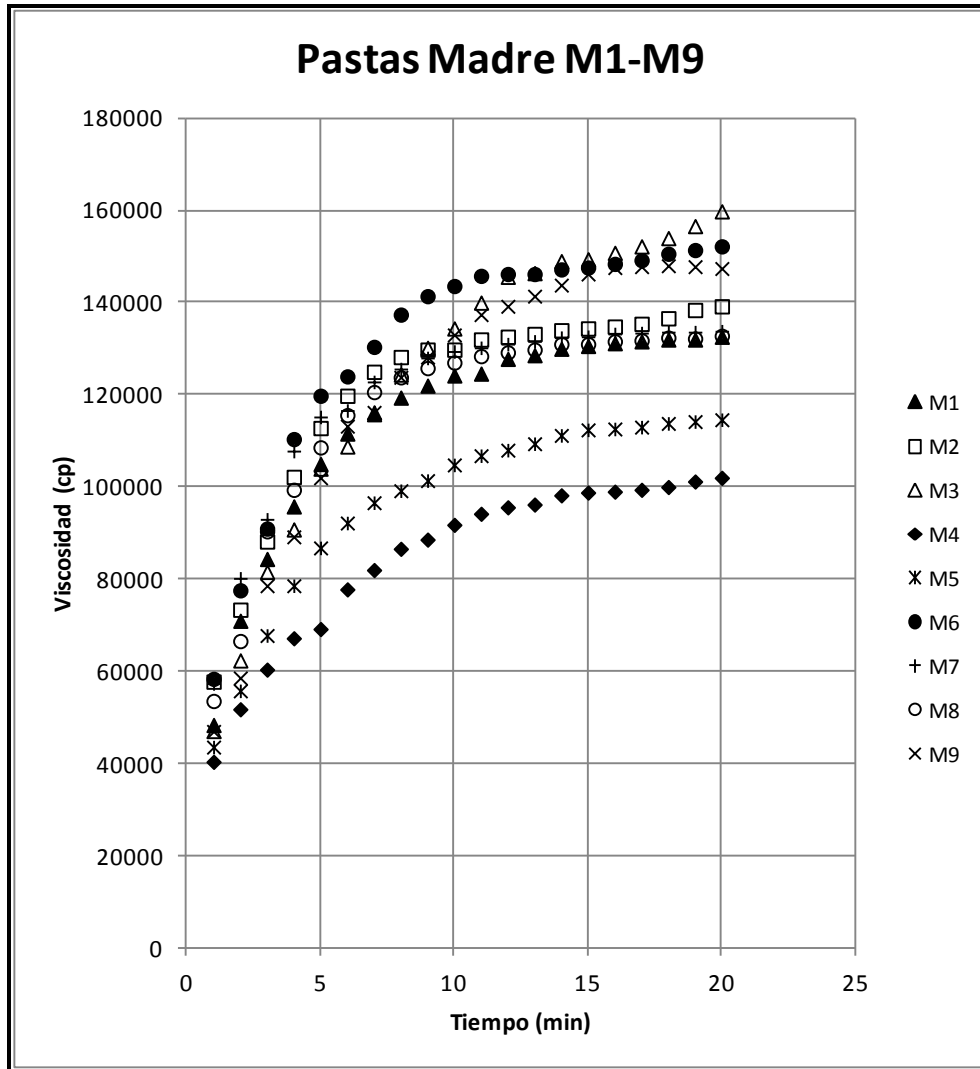


Fig. 6.36: Variación de la viscosidad con el tiempo de las 9 muestras de pasta madre, a una velocidad de 1 rpm y a una temperatura de 35°C



Tabla 6.17: Variación del par de torsión y de la viscosidad con el tiempo, a 35°C y velocidad constante de 1 rpm, de las muestras de pasta madre, utilizando un viscosímetro de disco

Muestra	M1		M2		M3		M4		M5		M6		M7		M8		M9	
	Viscosidad (cp)	Torsión (%)	Viscosidad (cp)	Torsión (%)	Viscosidad (cp)	Torsión (%)	Viscosidad (cp)	Torsión (%)	Viscosidad (cp)	Torsión (%)	Viscosidad (cp)	Torsión (%)	Viscosidad (cp)	Torsión (%)	Viscosidad (cp)	Torsión (%)	Viscosidad (cp)	Torsión (%)
1	48400	24.2	57800	28.9	47100	23.6	40400	20.2	43600	21.8	58400	29.2	57400	36.7	53600	26.8	47000	23.5
2	71000	35.5	73400	36.7	62400	29.8	51800	25.4	58800	27.9	77600	38.8	80200	40.1	66600	33.3	58600	34.8
3	84400	42.2	88200	44.1	81600	40.8	60400	29.7	67800	33.9	91000	45.5	93000	46.5	90400	45.2	78600	37.3
4	95800	47.9	102200	51.1	90800	45.4	67200	33.1	78600	39.3	110400	55.2	107800	53.9	99400	49.7	89200	44.6
5	105000	52.5	112800	56.4	104000	50.2	69200	34.1	86800	43.4	119800	59.9	115200	57.6	108600	53.4	102000	51.0
6	111600	55.8	119800	59.9	108800	54.4	77800	38.4	92200	46.1	124000	62.0	116600	58.3	115600	57.4	113200	56.6
7	115800	57.9	125000	62.5	116200	58.1	82000	40.5	96600	48.3	130400	65.2	122800	61.4	120600	60.2	116200	59.1
8	119400	59.7	128200	64.1	124400	62.2	86600	42.8	99200	49.6	137400	67.2	125600	62.8	123800	61.9	123800	61.9
9	122000	61.0	129800	64.9	130200	65.1	88600	43.8	101400	50.7	141400	70.7	128000	64.0	125800	62.8	128200	64.9
10	124200	62.1	129800	64.9	134400	67.1	91800	45.4	104800	52.4	143600	71.8	129400	64.7	127000	63.5	133000	66.5
11	124600	62.3	132000	66.0	140000	70.0	94200	46.6	108800	53.4	145800	72.9	130200	65.1	128400	64.2	137400	68.7
12	127800	63.9	132600	66.3	145600	72.8	95600	47.3	108000	54.0	146200	73.1	131000	65.5	129200	64.6	139200	69.6
13	128600	64.3	133200	66.6	146400	73.2	98200	47.6	109400	54.7	146200	73.1	131600	65.8	129800	64.9	141400	70.7
14	130000	65.0	134000	67.0	149000	74.5	98200	48.6	111200	55.6	147200	73.6	132400	66.2	131000	65.5	143800	71.9
15	130600	65.3	134400	67.2	149400	74.7	98800	48.9	112400	56.2	147600	73.8	132600	66.3	131000	65.5	146200	73.1
16	131200	65.6	134800	67.4	150800	75.4	99000	49.0	112600	56.3	148400	74.2	133200	66.6	131600	65.8	147600	73.8
17	131600	65.8	135400	67.7	152200	76.1	99400	49.2	113000	56.5	149200	74.6	133400	66.7	131800	65.9	147800	73.9
18	132000	66.0	136600	68.3	154000	77.0	100000	49.5	113800	56.9	150600	75.3	133600	66.8	132400	66.2	148000	74.0
19	132000	66.0	138400	68.7	156600	78.3	101200	50.1	114200	57.1	151400	75.7	133600	66.8	132200	66.1	147800	73.9
20	132600	66.3	139200	69.6	159800	79.9	102000	50.5	114600	57.3	152200	76.1	133800	66.9	132800	66.4	147400	73.7





Los resultados de las distintas muestras de pasta madre indican diferencias de forma en las curvas de viscosidad, pero lo que es evidente en todas ellas es un aumento importante de la viscosidad con el tiempo como sucedía en el viscosímetro cono-plato.

Para cuantificar la intensidad de esta variación se calculó, para cada una de las muestras, la diferencia entre la viscosidad final y la viscosidad inicial, y se dividió por el tiempo del ensayo. De esta forma se pudo calcular la media de la variación de la viscosidad por minuto para cada uno de los lotes. En la Tabla 6.18 se muestran los resultados.

*Tabla 6.18: Velocidad media de variación de la viscosidad con el tiempo de las distintas muestras de pasta madre utilizadas*

	$\Delta\mu/t$ (cp/min)
<b>M1</b>	4210
<b>M2</b>	4070
<b>M3</b>	5635
<b>M4</b>	3080
<b>M5</b>	3550
<b>M6</b>	4690
<b>M7</b>	3820
<b>M8</b>	3960
<b>M9</b>	5020

A la vista de estos resultados, se observa que existen diferencias en el comportamiento de las diferentes pastas con el tiempo cuando aumenta su temperatura. Dado que esto podría estar relacionado con el hecho experimental de que unas pastas dieran problemas en las líneas de producción y otras no, se intentó analizar el porqué de estas diferencias. Las causas que originan este distinto comportamiento se explicarán en el apartado 6.2.2.



#### 6.2.1.4.2 Influencia de la velocidad de cizalla: Ensayos a velocidades de 6, 10 y 20 rpm en el viscosímetro de disco

Estudiada la pasta madre a una velocidad de giro de 1 rpm y 35°C, se quiso comprobar si el comportamiento obtenido se reproducía a velocidades de cizalla mayores. Para ello, en tres muestras diferentes del lote de pasta madre M1, se midió la variación de viscosidad con el tiempo a 6, 10 y 20 rpm, extendiendo las medidas a 20 minutos o hasta alcanzar el 100% del máximo par de torsión. Los resultados se muestran en la Tabla 6.19 y en la Figura 6.37.

*Tabla 6.19: Variación de la viscosidad con el tiempo a 35°C y a velocidades de 6, 10 y 20 rpm, de la muestra de pasta madre M1*

Velocidad de giro	6 rpm		10 rpm		20 rpm	
	Viscosidad (cp)	Torsión (%)	Viscosidad (cp)	Torsión (%)	Viscosidad (cp)	Torsión (%)
1	6133	92,0	3528	88,2	1390	69,5
2	6360	95,4	3636	90,9	1384	69,2
3	6667	98,5	3696	92,4	1400	70,0
4	6900	100,0	3756	93,9	1422	71,1
5			3832	95,8	1440	72,0
6			3916	97,9	1464	73,2
7			4000	100,0	1486	74,3
8					1506	75,3
9					1528	76,4
10					1548	77,4
11					1570	78,5
12					1590	79,5
13					1606	80,3
14					1620	81,0
15					1636	81,8
16					1652	82,6
17					1670	83,5
18					1686	84,3
19					1704	85,2
20					1714	85,7

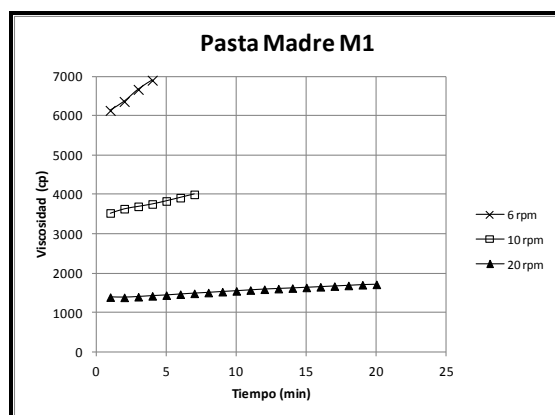


Fig. 6.37: Variación de la viscosidad con el tiempo, de la muestra M1 de pasta madre a velocidad de 6, 10 y 20 rpm

A la vista de los resultados, el aumento de viscosidad con el tiempo, cuya magnitud queda reflejada en la Tabla 6.20, se produce también a mayores velocidades, aunque en menor medida dado que estamos en rangos de viscosidad menor. Por lo tanto podemos decir que los posibles cambios estructurales que se producen en la pasta madre a 35°C tienen lugar sea cual sea la velocidad de giro del viscosímetro. Además, los datos de la Tabla 6.20 están en sintonía con los problemas que se presentaban en la planta cuando por circunstancias accidentales o por una parada planificada de la misma, la velocidad de circulación disminuía, produciéndose con mayor probabilidad el bloqueo de las conducciones. En esta tabla se ve que, a medida que disminuye la velocidad de giro, la viscosidad aumenta más rápidamente con el tiempo.

Tabla 6.20: Velocidad media de variación de la viscosidad con el tiempo de la muestra M1 de pasta madre a diferentes velocidades de giro

Velocidad de giro	$\Delta\mu/t$ (cp/min)
1 rpm	4210,0
6 rpm	191,7
10 rpm	67,4
20 rpm	16,2



#### 6.2.1.4.3 Análisis de la volatilidad de disolventes

El comportamiento reflejado en las figuras anteriores, en las que se produce un aumento de la viscosidad inicial con el tiempo, puede ser indicativo de la aparición de cambios estructurales de composición en la muestra de la pasta madre a mayores temperaturas. Desde este punto de vista, para descartar un posible efecto de pérdida de disolvente sobre este comportamiento, se determinó el contenido en sólidos de las muestras al inicio y al final de cada experimento, sometiéndolas a 3 horas de estufado a 105°C. Los resultados se muestran en las Tablas 6.21 y 6.22, de donde se concluye que los cambios en la viscosidad no pueden ser una consecuencia de la pérdida de disolventes ya que todo parece indicar que no se producen cambios en la formulación de la muestra durante el ensayo de viscosidad.

*Tabla 6.21: Contenido en sólidos de las muestras de pasta madre antes y después de la medida de viscosidad a 35°C, y una velocidad de giro de 1 rpm*

<b>Muestra</b>	<b>%Sólidos inicial</b>	<b>%Sólidos final</b>
<b>M1</b>	61,40	61,50
<b>M2</b>	61,90	62,60
<b>M3</b>	62,00	62,00
<b>M4</b>	62,10	62,36
<b>M5</b>	62,10	62,89
<b>M6</b>	61,40	61,79
<b>M7</b>	62,50	62,92
<b>M8</b>	61,00	61,18
<b>M9</b>	59,80	59,85



Tabla 6.22: Contenido en sólidos de la muestra M1 de pasta madre antes y después de la medida de viscosidad a 35°C, y velocidades de giro de 6, 10 y 20 rpm

M1		
N (rpm)	%Sólidos inicial	%Sólidos final
6 rpm	61,4	61,5
10 rpm	61,9	62,0
20 rpm	62,0	62,0

#### 6.2.1.5 VARIACIÓN DE LA VISCOSIDAD CON EL TIEMPO PARA LA PASTA FINAL A 35°C EN UN VISCOSÍMETRO DE DISCO

De acuerdo con la intención manifestada en el apartado 6.2.1.4, se estudió si temperaturas mayores a la del ambiente tenían influencia sobre la viscosidad de la pasta final.

Para ello se tomó una muestra de pasta final del proceso y, a 35°C, se le sometió a un ciclo de histéresis en el viscosímetro de disco, en el cual partiendo de una velocidad de cizalla de 1 rpm se aumentaba la misma hasta un valor de 60 rpm (ciclo up), para después disminuirla hasta el valor inicial (ciclo down). A diferencia de lo que ocurría en la pasta madre, este tipo de ensayo fue posible debido a que los problemas de estabilidad en la lectura de la viscosidad que aparecían en aquel caso ahora no se repetían.

Los resultados de este ensayo se muestran en la Tabla 6.23 y en la Figura 6.38. Como puede verse en la Figura 6.38 no hay diferencias significativas entre las curvas de subida (up) y bajada (down), corroborando con este comportamiento la estabilidad de este tipo de pasta a 35°C.



Tabla 6.23: Variación de la viscosidad y del par de torsión en un ciclo de histéresis para una muestra de pasta final a 35°C

T=35°C N (rpm)	Ciclo Up		Ciclo Down	
	Torsión (%)	Viscosidad (cp)	Torsión (%)	Viscosidad (cp)
1	14,5	5680	16,6	6640
2	19,0	3800	20,4	4080
3	21,6	2880	22,8	3050
4	23,6	2350	24,7	2470
5	25,2	2024	25,6	2064
10	31,6	1308	32,0	1316
12	34,9	1167	36,2	1150
20	43,0	862	42,7	854
30	51,6	688	50,9	679
50	67,2	539	65,3	527
60	74,2	495	72,8	486

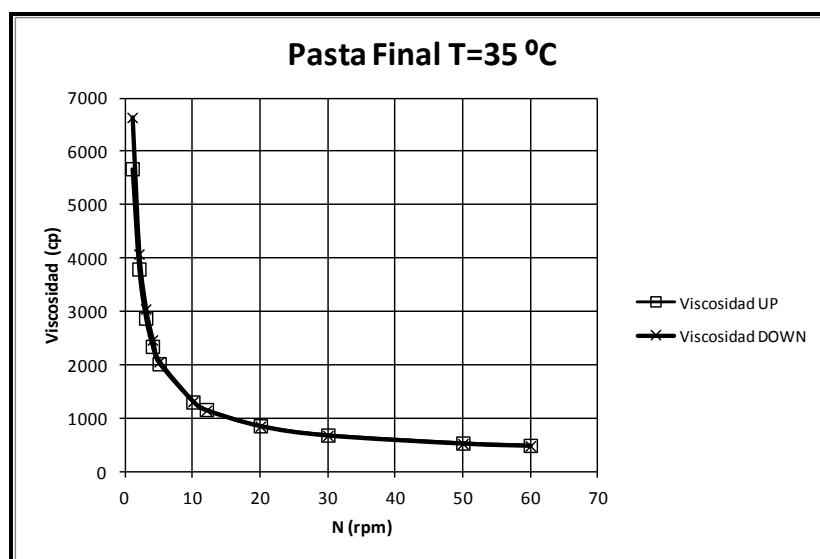


Fig. 6.38: Variación de la viscosidad con la velocidad de giro de la muestra de pasta final en un ciclo de histéresis a 35°C



Dado que la dispersión de sílice presentó un comportamiento claramente newtoniano a 25°C, y debido a que no se observó inestabilidad de la pasta final con el tiempo a 35°C, no se procedió al análisis similar para la dispersión de sílice, ya que cuando se añade a la pasta madre, la mezcla resultante tiene un comportamiento estable.

## 6.2.2 ESTUDIOS FINALES PARA LA PASTA MADRE

Estos estudios han estado dirigidos a un análisis más exhaustivo del comportamiento de la pasta madre, ya que se ha comprobado en los estudios previos anteriores que la variación con el tiempo de la viscosidad y los problemas de floculación se producen de manera más acusada en la pasta madre a 35°C. Dado que el problema se puede detectar con el viscosímetro de husillo de disco a 20 rpm, se ha tratado de realizar estos estudios finales a esta velocidad de cizalla, siempre que ha sido posible, ya que es la misma que la especificada en el ensayo de viscosidad que se realiza durante el proceso productivo.

Debido a que no se encontró justificación al comportamiento de la pasta madre, y ya que en todas las muestras anteriores se desconocía la procedencia o el comportamiento de los componentes de la pasta madre, se decidió estudiar el comportamiento reológico de dichos componentes por separado. De esta forma, se realizaron una serie de actuaciones que se detallan a continuación:

1. Análisis de la variación de la viscosidad con el tiempo a 35°C de los componentes de la pasta madre.
2. Para aquel componente con un comportamiento similar al de la pasta madre a 35°C se realizó un análisis de regresión simple entre las propiedades de dicho componente y las de la pasta madre con él obtenida.



3. Para aquel componente con un comportamiento similar al de la pasta madre a 35°C se realizó un análisis de las causas que provocan la variación de su viscosidad con el tiempo.

#### 6.2.2.1 VARIACIÓN DE LA VISCOSIDAD CON EL TIEMPO DE LOS COMPONENTES DE LA PASTA MADRE

El comportamiento de cada uno de los componentes en fase líquida que integran la pasta madre se analizó en las mismas condiciones que en los ensayos realizados sobre la pasta madre (35°C y 20 rpm).

Para ello, se tomaron cinco muestras diferentes de cada uno de los componentes líquidos de la pasta madre a las que llamamos:

- OE1,..., OE5 para las muestras de pasta de óxido de estaño (Pasta pigmentada)
- RM1,..., RM5: si eran las muestras de resina de molienda
- MS1,..., MS5: si eran las muestras de surfactante
- SA1,..., SA5: si eran las muestras de solución ácida

Cada una de estas muestras se calentó a 35°C, se introdujo en el viscosímetro rotacional de husillo de disco, se aplicó una velocidad constante, y se analizó la variación del esfuerzo de cizalla y de la viscosidad con respecto al tiempo durante 20 minutos. Los resultados se muestran en las Tablas 6.24-6.27 y en las Figuras 6.39-6.42. En el caso de la solución ácida, debido a la baja viscosidad, los ensayos se realizaron a una velocidad de cizalla de 100 rpm, con el husillo nº1.





Tabla 6.24: Variación del porcentaje de torsión y de la viscosidad con el tiempo a 35°C, de las cinco muestras de pasta de óxido de estaño

Muestra	OE1		OE2		OE3		OE4		OE5	
	Torsión (%)	$\mu$ (cp)	Torsión (%)	$\mu$ (cp)	Torsión (%)	$\mu$ (cp)	Torsión (%)	$\mu$ (cp)	Torsión (%)	$\mu$ (cp)
1	87,5	3900	99,4	4970	99,3	4965	90,0	4500	99,5	4975
2	87,6	3905	99,4	4970	99,4	4970	90,1	4505	99,5	4975
3	87,7	3910	99,4	4970	99,2	4960	90,0	4500	99,5	4975
4	87,6	3910	99,6	4980	99,0	4950	90,2	4510	99,5	4975
5	87,6	3910	99,5	4975	99,0	4950	90,2	4510	99,5	4975
6	87,6	3910	99,4	4970	99,1	4955	90,2	4510	99,5	4975
7	87,6	3910	99,4	4970	99,0	4950	90,2	4510	99,5	4975
8	87,6	3910	99,4	4970	99,0	4950	90,2	4510	99,5	4975
9	87,6	3910	99,4	4970	99,0	4950	90,2	4510	99,5	4975
10	87,6	3910	99,4	4970	99,0	4950	90,2	4510	99,5	4975
11	87,6	3910	99,4	4970	99,0	4950	90,2	4510	99,5	4975
12	87,6	3910	99,4	4970	99,0	4950	90,2	4510	99,5	4975
13	87,6	3910	99,4	4970	99,0	4950	90,2	4510	99,5	4975
14	87,6	3910	99,4	4970	99,0	4950	90,2	4510	99,5	4975
15	87,6	3910	99,4	4970	99,0	4950	90,2	4510	99,5	4975
16	87,6	3910	99,4	4970	99,0	4950	90,2	4510	99,5	4975
17	87,6	3910	99,4	4970	99,0	4950	90,2	4510	99,5	4975
18	87,6	3910	99,4	4970	99,0	4950	90,2	4510	99,5	4975
19	87,6	3910	99,4	4970	99,0	4950	90,2	4510	99,5	4975
20	87,6	3910	99,4	4970	99,0	4950	90,2	4510	99,5	4975



Tabla 6.25: Variación del porcentaje de torsión y de la viscosidad con el tiempo a 35°C, de las cinco muestras de resina de molienda

Muestra	RM1		RM2		RM3		RM4		RM5	
	Torsión (%)	μ (cp)	Torsión (%)	μ (cp)	Torsión (%)	μ (cp)	Torsión (%)	μ (cp)	Torsión (%)	μ (cp)
1	43,9	2195	55,1	2755	35,6	1780	14,6	748	34,5	1770
2	45,2	2260	56,0	2800	35,6	1782	14,8	756	35,0	1792
3	47,9	2395	56,4	2820	35,8	1790	15,0	770	35,3	1810
4	48,2	2410	56,0	2800	36,4	1820	15,6	800	35,7	1830
5	48,7	2435	55,0	2853	37,1	1854	16,2	830	36,4	1864
6	48,9	2445	53,4	2861	37,2	1860	16,5	844	36,5	1870
7	49,4	2470	52,8	2861	37,2	1860	16,5	846	36,8	1888
8	49,6	2480	52,2	2861	37,2	1858	16,5	846	37,0	1894
9	49,7	2485	51,9	2853	37,1	1856	16,6	852	37,0	1896
10	50,0	2500	52,8	2861	37,2	1860	16,7	856	37,2	1908
11	50,2	2510	58,0	2900	37,2	1860	16,9	866	37,3	1912
12	50,9	2545	58,5	2925	37,2	1858	17,0	872	37,5	1922
13	51,2	2560	58,6	2930	37,2	1862	17,2	880	37,7	1932
14	51,8	2590	58,7	2935	37,4	1870	17,3	888	37,9	1940
15	53,0	2650	58,9	2945	37,6	1878	17,5	898	37,9	1944
16	53,7	2685	58,3	2915	37,8	1888	17,8	910	38,1	1954
17	54,1	2705	58,1	2905	37,8	1892	18,0	922	38,2	1958
18	54,8	2740	58,1	2905	38,1	1904	18,1	930	38,3	1964
19	55,5	2775	57,8	2890	38,3	1916	18,4	942	38,4	1970
20	56,4	2820	57,8	2890	38,7	1936	18,5	950	38,6	1980



Tabla 6.26: Variación del porcentaje de torsión y de la viscosidad con el tiempo a 35°C, de las cinco muestras de surfactante

Muestra	MS1		MS2		MS3		MS4		MS5	
	t (min)	Torsión (%)	$\mu$ (cp)	Torsión (%)	$\mu$ (cp)	Torsión (%)	$\mu$ (cp)	Torsión (%)	$\mu$ (cp)	Torsión (%)
1	27,5	137,5	26,6	133,0	23,1	116,5	27,8	138,8	24,3	123
2	27,2	136,0	26,7	133,6	22,2	111	27,7	138,4	23,8	119
3	27,2	136,0	26,7	133,2	22,0	110	27,7	138,4	23,6	118
4	27,1	135,5	26,6	133,0	21,2	106	27,7	138,4	23,4	117
5	27,2	136,0	26,6	133,0	20,9	104,5	27,7	138,4	23,6	118
6	27,2	136,0	26,6	133,0	20,0	104	27,7	138,4	23,6	118
7	27,2	136,0	26,6	133,0	20,9	104,5	27,7	138,4	23,6	118
8	27,2	136,0	26,6	133,0	20,9	104,5	27,7	138,4	23,4	117
9	27,2	136,0	26,6	133,0	20,9	104,5	27,7	138,4	23,4	117
10	27,2	136,0	26,6	133,0	20,9	104,5	27,7	138,4	23,4	117
11	27,2	136,0	26,6	133,0	20,9	104,5	27,7	138,4	23,6	118
12	27,2	136,0	26,6	133,0	20,9	104,5	27,7	138,4	23,6	118
13	27,2	136,0	26,6	133,0	20,9	104,5	27,7	138,4	23,6	118
14	27,2	136,0	26,6	133,0	20,9	104,5	27,7	138,4	23,6	118
15	27,2	136,0	26,6	133,0	20,9	104,5	27,7	138,4	23,6	118
16	27,2	136,0	26,6	133,0	20,9	104,5	27,7	138,4	23,6	118
17	27,2	136,0	26,6	133,0	20,9	104,5	27,7	138,4	23,6	118
18	27,2	136,0	26,6	133,0	20,9	104,5	27,7	138,4	23,6	118
19	27,2	136,0	26,6	133,0	20,9	104,5	27,7	138,4	23,6	118
20	27,2	136,0	26,6	133,0	20,9	104,5	27,7	138,4	23,6	118



*Tabla 6.27: Variación del porcentaje de torsión y de la viscosidad con el tiempo a 35°C, de las cinco muestras de solución ácida (100 rpm, husillo n°1)*

Muestra	SA1		SA2		SA3		SA4		SA5	
	Torsión (%)	$\mu$ (cp)	Torsión (%)	$\mu$ (cp)	Torsión (%)	$\mu$ (cp)	Torsión (%)	$\mu$ (cp)	Torsión (%)	$\mu$ (cp)
1	14,1	14,0	13,1	13,3	12,8	13,0	14,9	15,0	14,1	14,1
2	13,6	13,6	13,0	13,2	12,9	13,1	15,0	15,1	14,0	14,0
3	14,0	14,0	13,1	13,3	12,8	13,0	15,1	15,2	14,1	14,1
4	14,0	14,0	13,0	13,2	12,8	13,0	15,1	15,2	14,0	14,0
5	14,0	14,0	13,2	13,4	12,8	13,0	15,1	15,2	14,0	14,0
6	14,0	14,0	13,0	13,2	12,8	13,0	15,1	15,2	14,1	14,1
7	14,0	14,0	12,8	13,0	12,8	13,0	15,1	15,2	14,1	14,1
8	14,1	14,0	12,9	13,1	12,8	13,0	15,1	15,2	14,1	14,1
9	14,0	14,0	13,3	13,5	12,8	13,0	15,1	15,2	14,0	14,0
10	14,1	14,0	13,1	13,3	12,8	13,0	15,1	15,2	14,1	14,1
11	14,0	14,0	13,1	13,3	12,8	13,0	15,1	15,2	14,1	14,1
12	14,0	14,0	13,0	13,2	12,8	13,0	15,1	15,2	14,1	14,1
13	14,0	14,0	12,9	13,1	12,8	13,0	15,1	15,2	14,1	14,1
14	14,0	14,0	13,1	13,3	12,8	13,0	15,1	15,2	14,1	14,1
15	14,0	14,0	13,1	13,3	12,8	13,0	15,1	15,2	14,1	14,1
16	14,0	14,0	13,0	13,2	12,8	13,0	15,1	15,2	14,1	14,1
17	14,0	14,0	13,1	13,3	12,8	13,0	15,1	15,2	14,1	14,1
18	14,0	14,0	12,9	13,1	12,8	13,0	15,1	15,2	14,1	14,1
19	14,0	14,0	13,0	13,2	12,8	13,0	15,1	15,2	14,1	14,1
20	14,0	14,0	12,9	13,1	12,8	13,0	15,1	15,2	14,1	14,1

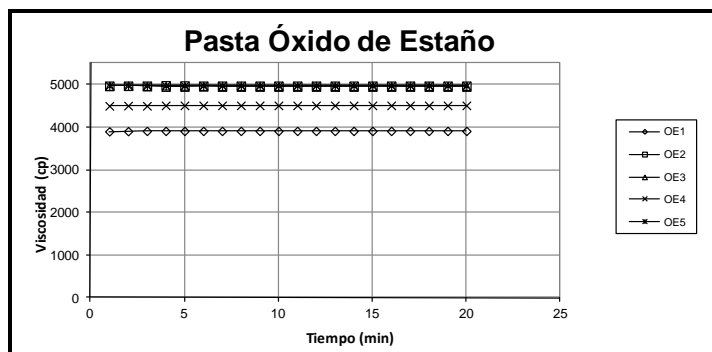


Fig. 6.39: Variación de la viscosidad con el tiempo, de las muestras de pasta de óxido de estaño a 35°C y 20 rpm

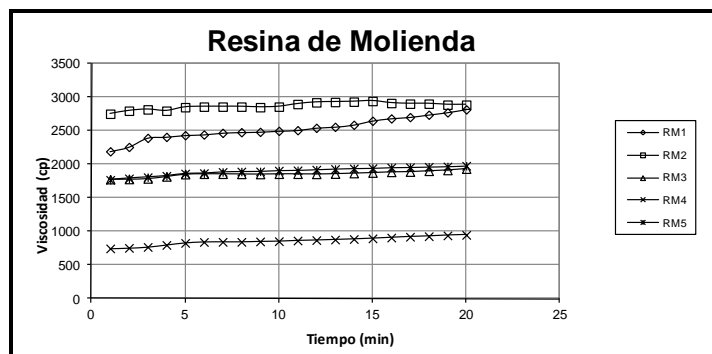


Fig. 6.40: Variación de la viscosidad con el tiempo, de las muestras de la resina de molienda a 35°C y 20 rpm

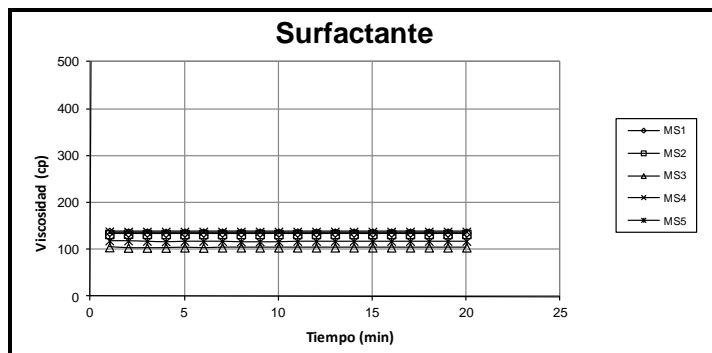


Fig. 6.41: Variación de la viscosidad con el tiempo, de las muestras de surfactante a 35°C y 20 rpm

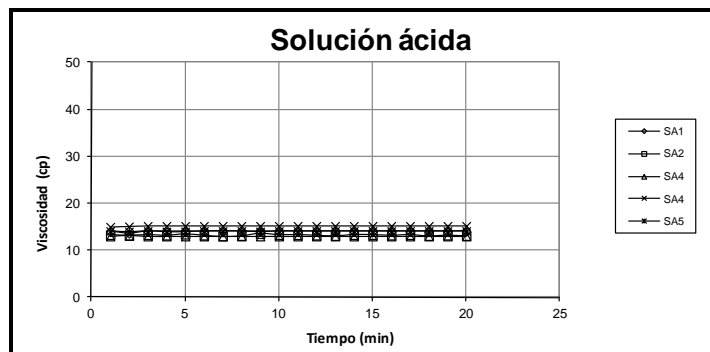


Fig. 6.42: Variación de la viscosidad con el tiempo, de las muestras de solución ácida a 35°C y 100 rpm

La solución ácida, el surfactante y la pasta de óxido de estaño muestran un comportamiento similar, donde la viscosidad prácticamente permanece constante durante todo el ensayo, y por lo tanto no presenta la misma tendencia que la observada en la pasta madre.

En cambio, la resina de molienda sí que presenta una variación de la viscosidad con el tiempo, aumentando la viscosidad de forma similar a la que se observó en la pasta madre. En la Tabla 6.28 se encuentran los resultados de la velocidad media de variación de la viscosidad de la resina de molienda con el tiempo. En esta tabla puede observarse que dicha magnitud no es la misma en todos los lotes, aunque es del mismo orden de magnitud que la que presentaba la pasta madre a 20 rpm (Tabla 6.20).

A la vista de los resultados obtenidos, y dado que las pastas madre obtenidas con estas resinas de molienda no habían sido estudiadas, se trató de encontrar una relación entre el comportamiento de la pasta madre y el de la resina de molienda utilizada en su fabricación. Para ello, se consideró interesante comprobar si las resinas de molienda que presentaban poca variación en su viscosidad con el tiempo producían pastas madre con poca variación en su



viscosidad y al contrario, si cuando se utilizaban resinas de molienda con elevada variación en su viscosidad con el tiempo, se obtenían pastas madre con elevada variación de su viscosidad. De esta forma se podrían seleccionar los lotes de resina a utilizar en el proceso de fabricación, simplemente determinando su comportamiento reológico.

Tabla 6.28: Velocidad media de variación de la viscosidad de la resina de molienda por minuto

	$\Delta\mu/t$ (cp/min)
<b>RM1</b>	31,25
<b>RM2</b>	6,75
<b>RM3</b>	7,8
<b>RM4</b>	10,1
<b>RM5</b>	10,5

Como se ha comentado anteriormente, también hemos tratado de encontrar la causa que provoca este comportamiento en la resina de molienda, para poder actuar sobre ella y evitarla en la medida de lo posible.

#### 6.2.2.2 ANÁLISIS POR REGRESIÓN SIMPLE DE LA VARIACIÓN DE LA VISCOSIDAD CON EL TIEMPO DE LA PASTA MADRE Y LA RESINA DE MOLIENDA

Para realizar este análisis de regresión, se tomaron 5 muestras de resina de molienda diferentes. Con estas muestras se realizaron los siguientes ensayos:

1. Estudio de la variación de la viscosidad con el tiempo, a 35°C, de cada una de las muestras de resina de molienda, a las que denominamos R1,...,R5.



2. Análisis de la variación de la viscosidad con el tiempo, a 35°C, de las pastas madre fabricadas en el laboratorio con cada una de las muestras de resina de molienda anteriores, a las que llamamos M1,...,M5. A excepción de la resina de molienda, el resto de componentes de las pastas madre procedía de la misma partida.
3. Para comprobar si había variaciones de composición durante el ensayo de viscosidad, se realizó un cálculo del porcentaje de sólidos de cada una de las muestras antes y después de la medida de la viscosidad, para determinar si había pérdida de disolventes.
4. Finalmente, se utilizó el método de ensayo de filtración desarrollado en el apartado 6.1 para identificar problemas de sedimentación y/o floculación. De esta forma, intentamos encontrar una relación entre la variación de la viscosidad con el tiempo y el bloqueo producido en las tuberías y equipos. Para ello se realizó el ensayo de filtración de cada uno de los lotes de pasta madre a 25°C y a 35°C.

#### 6.2.2.2.1 Resultados de los ensayos de medida de la viscosidad

En la Tabla 6.29 y en la Figura 6.43 se encuentran los resultados de los ensayos de variación de la viscosidad con el tiempo de las 5 muestras de resina de molienda y de las pastas fabricadas con ellas, a 35°C, utilizando un viscosímetro rotacional de husillo de disco.





Tabla 6.29: Variación de la viscosidad con el tiempo a 20 rpm y 35°C, de las distintas resinas de molienda y de las pastas madre fabricadas con ellas

t (min)	Viscosidad (cp)									
	R1	M1	R2	M2	R3	M3	R4	M4	R5	M5
1	2415	3455	1970	1830	3480	2400	2195	2570	2940	1820
2	2500	3530	1960	1840	3560	2495	2215	2570	2935	1825
3	2715	3665	1960	1850	3670	2535	2215	2580	2970	1830
4	2760	3750	1950	1860	3790	2615	2235	2585	2980	1850
5	2790	3840	1935	1870	3860	2700	2330	2635	3090	1880
6	2830	3905	1930	1890	3990	2760	2440	2815	3120	1910
7	2880	3955	1925	2060	4080	2810	2470	2830	3150	1950
8	2940	4035	1925	2100	4160	2880	2515	2855	3170	1960
9	2980	4100	1925	2150	4260	2950	2535	2865	3180	2000
10	3080	4165	1930	2175	4355	2995	2550	2875	3170	2025
11	3125	4235	1935	2200	4425	3040	2580	2890	3220	2060
12	3225	4295	1940	2230	4502	3105	2625	2905	3250	2095
13	3295	4360	1940	2250	4550	3140	2650	2940	3300	2125
14	3390	4405	1950	2260	4629	3185	2695	2960	3360	2180
15	3465	4460	1960	2285	4687	3225	2700	2990	3410	2225
16	3555	4500	1970	2310	4722	3260	2770	3020	3425	2255
17	3600	4540	1980	2330	4790	3290	2845	3055	3470	2290
18	3680	4590	1990	2350	4820	3325	2880	3095	3500	2310
19	3945	4640	1995	2365	4870	3340	2890	3145	3535	2365
20	4095	4660	2000	2370	4900	3390	2915	3170	3550	2390
21	4210	4675	2025	2375	4923	3430	2950	3215	3575	2420
22	4340	4705	2045	2380	4950	3465	3005	3255	3610	2445
23	4460	4730	2060	2390	4970	3480	3055	3320	3680	2475
24	4545	4750	2070	2400	4970	3515	3100	3360	3720	2495
25	4605	4775	2080	2400	4975	3535	3140	3410	3740	2515
26	4680	4795	2100	2415	4975	3555	3180	3450	3785	2540
27	4725	4800	2110	2415	4975	3570	3240	3510	3825	2565
28	4780	4800	2125	2430	4975	3590	3275	3570	3850	2580
29	4795	4805	2145	2435	4975	3605	3315	3630	3875	2595
30	4820	4810	2160	2435	4975	3625	3340	3630	3915	2620

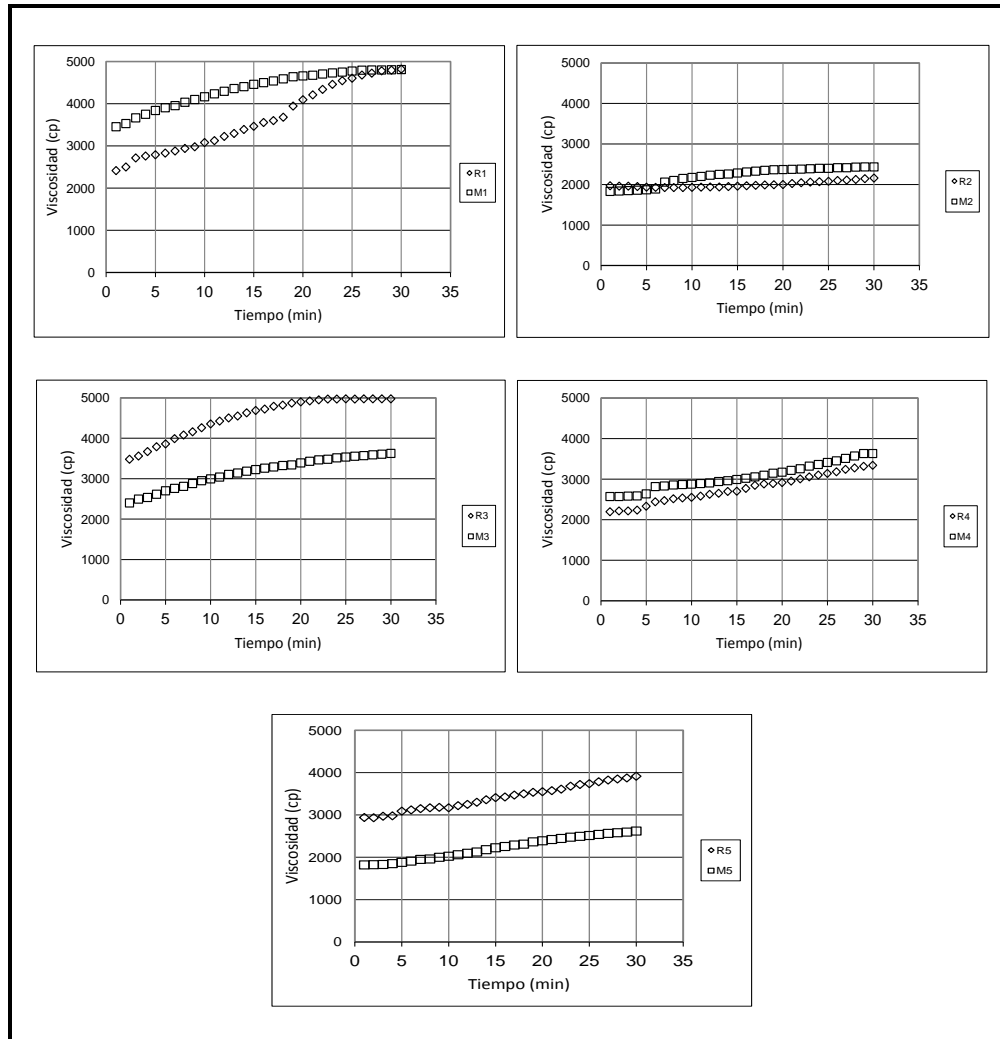


Fig. 6.43: Variación de la viscosidad de las resinas de molienda ( $\diamond$ ) y de las pastas madre fabricadas con ellas ( $\square$ ), a 35°C

En la Tabla 6.30 se muestran los resultados de la velocidad media de variación de la viscosidad con el tiempo de cada una de la resinas de molienda y de las pastas madre fabricadas con ellas, a 35°C.



Tabla 6.30: Velocidad media de variación de la viscosidad con el tiempo de las cinco muestras utilizadas, a 35°C

Muestra	T = 35°C	
	$\Delta\mu/t$ (cp/min)	
	RESINA DE MOLIENDA	PASTA MADRE
1	80,17	45,17
2	6,33	20,17
3	49,83	40,83
4	38,17	35,33
5	32,50	26,67

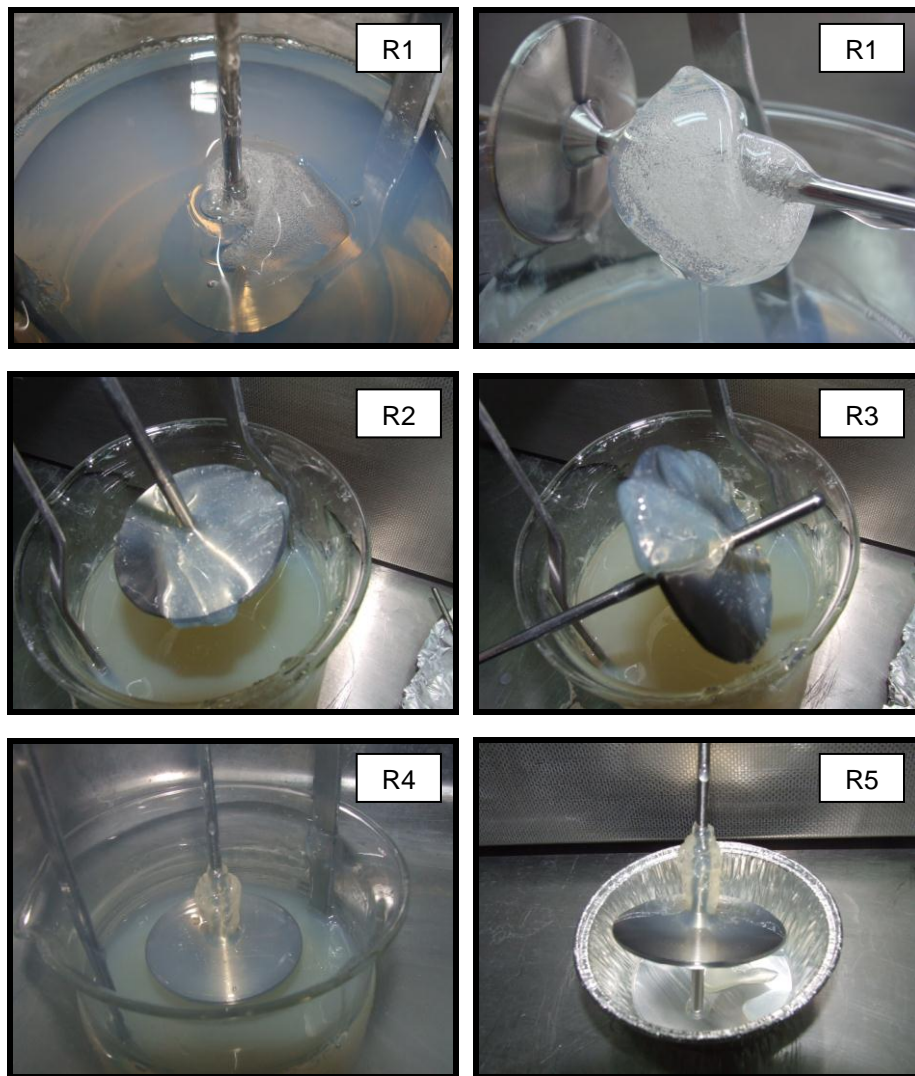
De acuerdo con los resultados obtenidos se puede destacar que aquellas resinas de molienda que presentan la mayor variación de la viscosidad con el tiempo, producían pastas madre con mayor variación de la viscosidad con el tiempo (muestras 1 y 3).

Además, durante la realización de los ensayos de viscosidad a 35°C, se constató un aumento de la viscosidad de la resina de molienda alrededor del eje del husillo, y en las caras superior y posterior del disco, y se producía un mayor grado de variación de su viscosidad con el tiempo. Así, la muestra R1, con la máxima variación de la viscosidad con el tiempo, presentaba una mayor cantidad de masa alrededor del eje del husillo, mientras que en la muestra R2, la masa adherida al husillo era mínima. Por otra parte, no había diferencias significativas entre las muestras R3, R4 y R5 (Figura 6.44).

A la vista de estos resultados, se consideró interesante analizar si este comportamiento se debía a un cambio en la composición de la muestra durante el ensayo como consecuencia de la pérdida de disolventes o de alguna reacción. Una forma de comprobar la variación de la composición de la muestra original sería la de determinar el porcentaje de sólidos de la resina de molienda y de la pasta



madre, antes y después del ensayo. Como se puede observar de los datos de la Tabla 6.31, no se puede concluir que la composición de la muestra haya variado.



*Fig. 6.44: Aumento de la viscosidad de la resina de molienda en la zona de influencia del husillo durante el ensayo a 35°C*



*Tabla 6.31: Porcentaje en sólidos de la resina de molienda y la pasta madre, antes y después de los ensayos de viscosidad a 35°C*

Muestra	% Sólidos			
	RESINA DE MOLIENDA		PASTA MADRE	
	Antes	Después	Antes	Después
1	31,79	31,41	62,00	62,22
2	30,55	31,51	61,44	61,70
3	31,65	32,18	60,84	60,85
4	31,85	30,81	62,64	62,38
5	31,85	30,82	61,32	61,63

Por otra parte, durante la realización del ensayo se observó que de las cinco muestras de pasta madre fabricadas, en tres de ellas (M1, M2 y M4), la viscosidad final de la pasta madre era superior a la viscosidad de la resina de molienda, mientras que en las dos restantes (M3 y M5) sucedía lo contrario. Para verificar que este hecho no era casual se tomaron los datos de viscosidad, existentes en la base de datos de la planta a 25°C y 20 rpm, de 30 lotes diferentes de resinas y pastas madre fabricadas con ellas. Estos datos son los que se muestran en la Tabla 6.32.

Además, en esta tabla aparece una columna con las diferencias calculadas entre las viscosidades de la pasta madre y de la resina de molienda, las cuales se han representado en la Figura 6.45. En ella se puede observar que en algunos de los lotes, la pasta madre presenta una viscosidad igual o superior a la de la resina de molienda que se utilizó en su fabricación. También se puede apreciar que la viscosidad de la pasta madre es superior a la viscosidad de la resina de molienda en los lotes en los que la resina de molienda presenta valores bajos de viscosidad, al igual que sucedía en el estudio anterior de las cinco muestras a 35°C (Tabla 6.29 y Figura 6.43).



Tabla 6.32: Viscosidad de 30 lotes de resina de molienda y de las pastas madre correspondientes a 25°C y 20 rpm, ordenadas de mayor a menor viscosidad de la resina de molienda

Nº LOTE	VISCOSIDAD (cp)		
	RESINA DE MOLIENDA	PASTA MADRE	PASTA MADRE-RESINA MOLIENDA
3	1450	794	-656
6	1446	1018	-428
12	1404	1360	-44
10	1380	880	-500
30	1300	900	-400
11	1296	1180	-116
18	1296	1286	-10
13	1238	1090	-148
28	1123	1173	50
4	1100	840	-260
14	1040	980	-60
19	1025	1172	147
2	1005	1280	275
7	874	940	66
9	866	1040	174
5	850	900	50
20	840	872	32
22	840	868	28
27	780	1048	268
17	748	1230	482
23	748	1230	482
1	748	1190	443
8	690	1446	756
26	670	1166	496
15	655	1040	385
24	584	1500	916
16	575	1140	565
21	575	830	255
25	512	1392	880
29	413	1436	1023

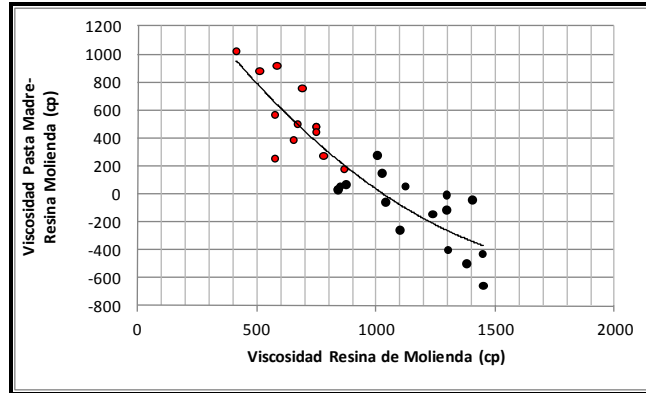


Fig. 6.45: Diferencia entre las viscosidades de la pasta madre y la resina de molienda en función de la viscosidad de la resina de molienda a 25°C

Este comportamiento puede ser debido a que la fase de dispersión no se realice de forma eficaz volviéndose a reagrupar las partículas. Como se comentó en el apartado 1.3.1.3, la incorporación de las partículas de pigmento en el vehículo (resina de molienda, agua y aditivos) consta de tres procesos: humectación, desaglomeración y dispersión. La fase de humectación es necesaria para desplazar el aire y otros contaminantes adheridos a las partículas. La humectación se realiza mediante la resina de molienda, que avanza hacia el interior de los canales de la masa de pigmento desde la base y desplaza el aire por su parte superior. La velocidad con la que la resina penetra en una partícula de pigmento ( $U$ ) se mostraba en la ecuación [1.4]:

$$U = k \cdot (r / \mu) \quad [1.4]$$

donde  $r$  es el valor medio del radio de los capilares internos del pigmento,  $\mu$  es la viscosidad de la resina de molienda, y  $k$  una constante de proporcionalidad. De esta expresión se puede deducir que aglomerados de pigmentos muy compactados y resinas de molienda muy viscosas impedirán la correcta humectación. Sin embargo, aunque existan condiciones muy favorables de humectación, si no se



produce separación mecánica y estabilización (fases de desaglomeración y dispersión), la humectación se realizará sólo parcialmente.

La desaglomeración, como se comentó en el apartado 1.3.1.3, se genera como consecuencia del efecto de cizalla que se produce en los molinos de medios cuando el aglomerado de pigmento se encuentra entre dos bolas de óxido de Zirconio que se desplazan a distinta velocidad. La desaglomeración no se produce solamente por el efecto del medio de molienda que rompe el aglomerado, sino también por la acción de desgarrar que ejercen las capas de pasta viscosa movidas a diferente velocidad. Por lo tanto, para que este efecto de cizalla se produzca correctamente es necesario que la resina tenga una viscosidad elevada para transmitir la acción de cizalla a las capas adyacentes.

Una vez dispersadas, las partículas de pigmento están rodeadas de una capa de resina adsorbida en su superficie y este conjunto flota en el seno de más resina. Esta masa dispersa debe tener una viscosidad elevada para que sus movimientos sean lentos y compensen la fuerza de gravedad sobre los pigmentos que tienden a reaglomerarse.

En los casos en los que se fabricaron pastas con las resinas de molienda de viscosidad menor, es posible que la fase de desaglomeración no se realizase correctamente al haber un efecto menor de cizalla, y es posible que la baja viscosidad de la resina de molienda no impidiese que las partículas de pigmento inicialmente desaglomeradas se aproximasen. De esta forma, es posible que se produzca un efecto similar a la floculación, aumentando la viscosidad de la pasta madre obtenida, lo que justificaría la tendencia observada en la anterior representación.

Para evaluar la calidad de la dispersión de la fórmula se realizó el ensayo del Punto de Fluidez de Daniel que, como se explicó en el apartado 1.3.3, proporciona información acerca de su correcta dispersabilidad. Este método está





basado en la cantidad de vehículo líquido (resina de molienda, agua y aditivos) que es necesario añadir al pigmento para alcanzar dos consistencias críticas: el Punto de Bola (*Wet Point*) y el Punto de Fluidez (*Flow Point*). El *Wet Point* es el estado en el que se ha añadido la cantidad mínima de vehículo para producir una masa consistente. El *Flow Point* se define como un estado posterior, donde se ha añadido la cantidad mínima de vehículo adicional para que la pasta empiece a fluir sobre una espátula inclinada 45° (Figura 6.46). La diferencia entre el *Wet Point* y el *Flow Point* es un indicador del tipo de dispersión que se puede esperar para una mezcla de pigmento/vehículo. Un indicativo de dispersabilidad óptima es la coincidencia o proximidad entre el *Wet Point* y el *Flow Point*, mientras que una elevada separación entre puntos o la necesidad de añadir varios mL de vehículo, es indicativo de una baja dispersabilidad.

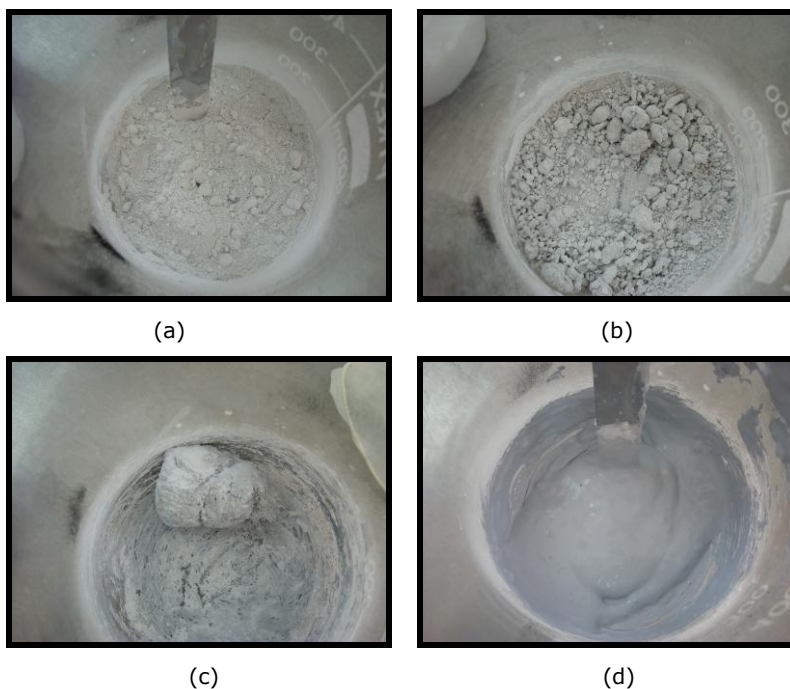


Fig. 6.46: Ensayo del Punto de Fluidez de Daniel: (a) y (b) aspecto de los pigmentos tras la adición de los primeros mL, (c) Punto de Bola y (d) Punto de Fluidez



Los resultados del ensayo del Punto de Fluides de Daniel ponen de manifiesto que la formulación no presenta una elevada dispersabilidad, ya que es necesario añadir 11,29 mL de vehículo hasta alcanzar el *Wet Point*, y 3,83 mL más para pasar del *Wet Point* al *Flow Point*. Esto es lo que cabría esperar si se tiene en cuenta que las formulaciones de baja dispersabilidad se presentan habitualmente en materiales pseudoplásticos con umbral de fluencia, que es precisamente el comportamiento observado en la pasta madre. Por lo tanto, del ensayo realizado podemos concluir que dado que la composición no es la óptima para la dispersión, la humectación no se realizará completamente. Por otra parte, la dispersión empeorará en resinas con baja viscosidad, ya que el efecto de cizalla se producirá en menor grado y la estabilización disminuirá pudiéndose aproximar más las partículas de pigmento, aumentando de esta forma la viscosidad de la pasta madre.

Finalmente se intentó relacionar la variación de la viscosidad con el tiempo y el bloqueo de tuberías y equipos, tratando de identificar problemas de sedimentación y/o floculación, utilizando el método de ensayo de filtración de 20  $\mu\text{m}$  desarrollado en el apartado 6.1. Para ello se realizó el ensayo de filtración de cada una de las muestras de pasta madre. Los resultados aparecen en la Figura 6.47.

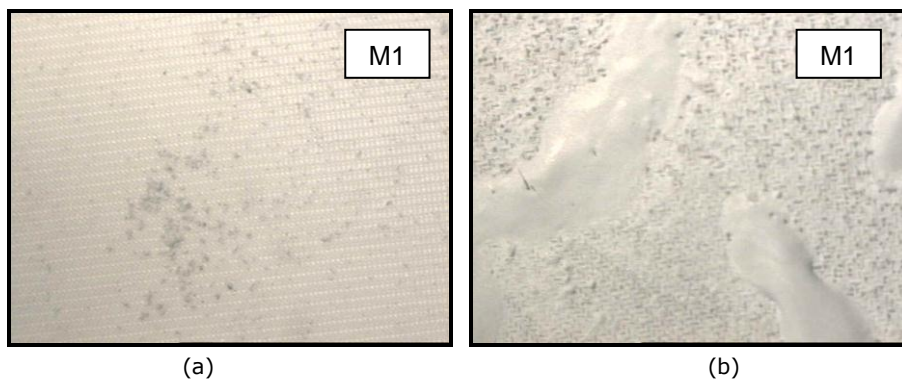


Fig. 6.47: Resultado del ensayo de filtración de las muestras de pasta madre: (a) a  $T=25^{\circ}\text{C}$ , (b) a  $T=35^{\circ}\text{C}$



Fig. 6.47. Continuación

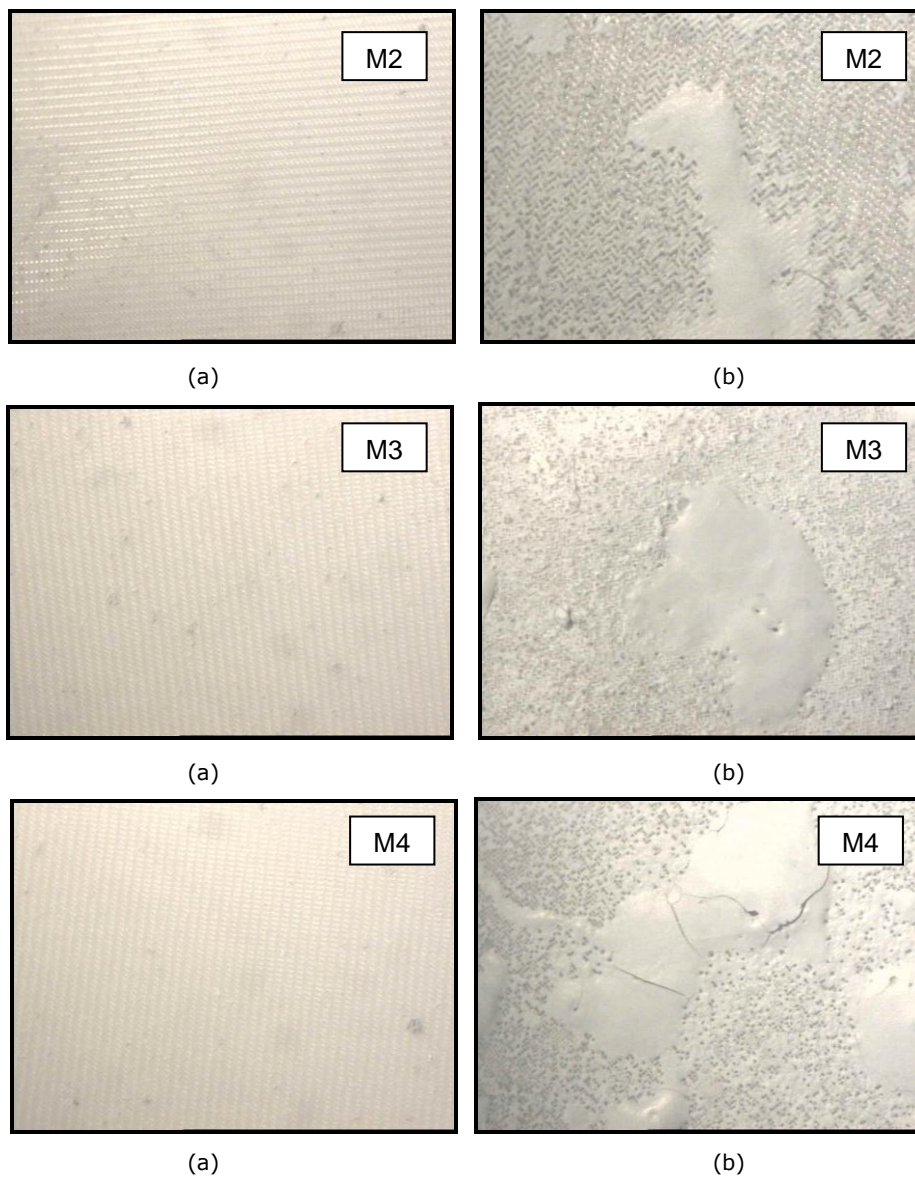
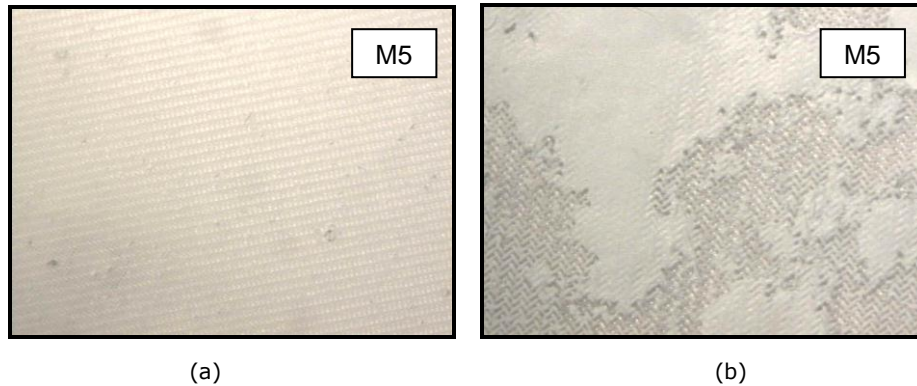




Fig. 6.47. Continuación



En esta figura se muestran los resultados del ensayo de filtración a 25 y 35°C para comprobar el efecto de la temperatura. Se puede apreciar que todos los filtros correspondientes a la temperatura de 25°C no indican ningún problema de bloqueo, lo cual está de acuerdo con el comportamiento reológico a esta temperatura. Sin embargo, a 35°C los resultados reflejan en mayor o menor medida, un bloqueo de los filtros, siendo éste más evidente en aquellas muestras donde la variación de la viscosidad con el tiempo es mayor (M1, M3 y M4). Este comportamiento podría ser una indicación de la relación que puede existir entre el aumento de la viscosidad con el tiempo a mayores temperaturas y el bloqueo de tuberías que se produce en el proceso de producción.

#### 6.2.2.2.2 Tratamiento estadístico de los resultados del análisis de regresión

Con los datos de la Tabla 6.30, correspondientes a la velocidad media de variación de la viscosidad de las resinas de molienda y de la pastas madre fabricadas con ellas, se procedió a la realización de un tratamiento estadístico similar a los realizados en los apartados 6.1.1.2 y 6.1.1.3.



En la Figura 6.48 se han representado los resultados de la velocidad media de variación de la viscosidad de las pastas madre frente a la de las resinas de molienda con las que se fabricaron, así como la línea de regresión (color rojo) y la línea del valor medio para la pasta madre (color azul). En esta figura se observa una correlación positiva, ya que los puntos siguen el mismo recorrido que la línea de ajuste, y se puede decir que la variación de la viscosidad de la resina de molienda explica una porción significativa de la variación de la viscosidad de la pasta madre. En ese sentido, la Tabla 6.33 muestra los parámetros del ajuste, el error estándar y los estadísticos que permiten decidir si los valores de la pendiente y de la ordenada en el origen son significativamente distintos de cero.

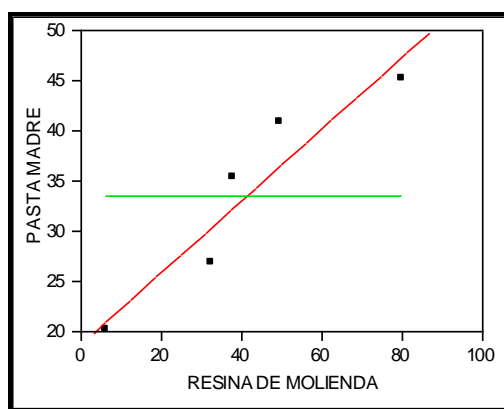


Fig. 6.48: Ajuste lineal entre la velocidad media de variación de la viscosidad (cp/min) de la pasta madre y de la resina de molienda a 35°C

Tabla 6.33: Resultados del análisis de regresión para la velocidad de variación de la viscosidad de la pasta madre y de la resina de molienda

Término	Estimación	Error estándar	Estadístico ( $t_0$ )	p-value
Ordenada Origen ( $\hat{\beta}_0$ )	18,800	3,495	5,38	0,0126
Pendiente ( $\hat{\beta}_1$ )	0,358	0,073	4,91	0,0162



De acuerdo con esta tabla, el valor absoluto del estadístico  $t_0$  para los dos parámetros de ajuste es superior a  $t_{\alpha/2, n-2}$  (3,182) (Tabla 8.1 del apéndice), mientras que el p-value está por debajo del valor de  $\alpha$  (0,05). Consecuentemente se puede concluir que en este caso debemos rechazar la hipótesis nula para los dos parámetros de ajuste, y por tanto aceptaremos que  $\beta_0 \neq 0$  y  $\beta_1 \neq 0$ .

La adecuación del modelo se comprobó a partir del tratamiento estadístico de los residuos (Tabla 6.34). Debido al escaso número de observaciones los valores no se han representado en la gráfica de probabilidad normal, como en los casos anteriores, sino que se realizó solo la prueba de normalidad de Shapiro-Wilks. Los resultados de esta prueba, que dieron un valor del estadístico  $W_0 = 0,9259$  y un p-value de 0,5692, permiten afirmar que éstos proceden de una distribución normal, ya que  $W_0$  es inferior a  $W_{1-\alpha}$  (0,986) y el p-value es superior a  $\alpha$  (0,05).

Tabla 6.34: Resultados de la calidad del ajuste del análisis de regresión para el modelo  $Y = 18,8 + 0,358 X$

Variable independiente $x_i$	Variable dependiente $y_i$	Valores calculados $\hat{y}_i$	Residuos $\varepsilon_i = y_i - \hat{y}_i$
80,17	45,16	47,52	-2,36
6,33	20,16	21,07	-0,91
49,83	40,83	36,65	4,18
38,17	35,33	32,47	2,86
32,50	26,67	30,44	-3,77

Por otra parte, las dos representaciones de la Figura 6.49 validan el supuesto de varianza constante sobre la línea ajustada para los residuos, mientras que la Figura 6.50 refleja una ausencia de correlación de los mismos. Todo ello, junto a un valor medio de los residuos prácticamente nulo, permite afirmar que este modelo resulta adecuado.

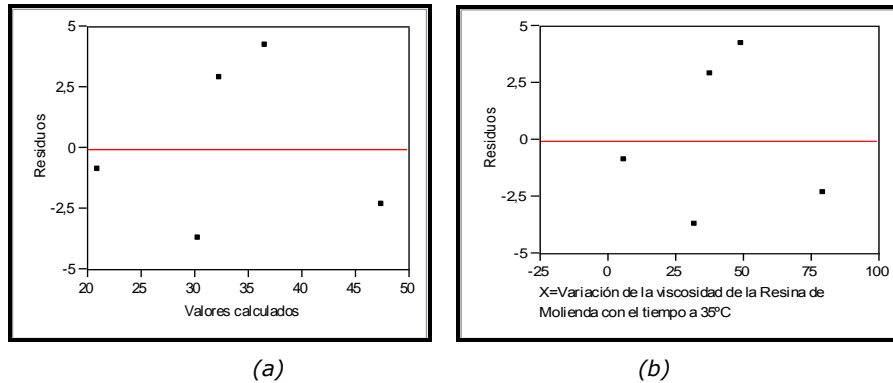


Fig. 6.49: Varianza constante de los residuos sobre la línea ajustada correspondiente al modelo  $Y = 18,8 + 0,358 X$ . (a) Residuos frente a los valores calculados; (b) Residuos frente a la variable independiente

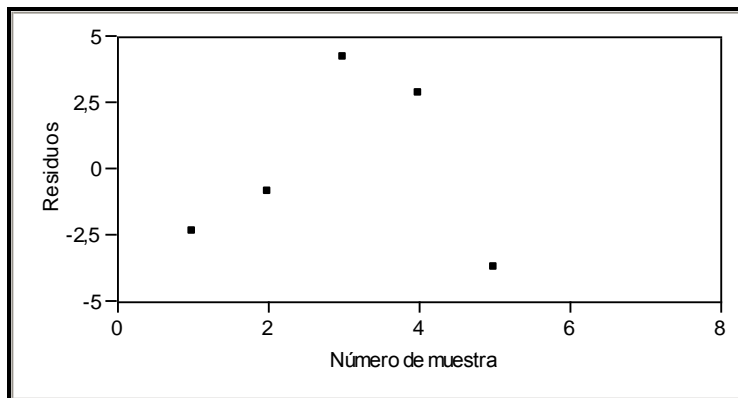


Fig. 6.50: Representación gráfica de los residuos en su secuencia temporal para el modelo  $Y = 18,8 + 0,358 X$

Quedaría por último determinar el porcentaje de variabilidad que puede explicar el modelo a partir de los parámetros estadísticos directamente relacionados con la calidad del ajuste. Los datos mostrados en la Tabla 6.35 nos indican que este modelo explica un 89% de la variabilidad, y que puede utilizarse



con fines de predicción, dado el valor superior a 0,7 que presenta el parámetro  $R^2_{\text{ajustado}}$ .

Tabla 6.35: Resultados de la calidad del ajuste del análisis de regresión para el modelo  $Y = 18,8 + 0,358 X$

$R^2$	0,8892
$R^2_{\text{ajustado}}$	0,8523
Error cuadrático medio	33,63
Media	3,9263
Nº Observaciones	5

A la vista de los resultados, todo parece indicar que existe una correlación lineal entre las velocidades medias de variación de la viscosidad con el tiempo de las pastas madre y de las resinas de molienda con las que se fabricaron. También podemos decir que el modelo obtenido es adecuado, tal y como lo indican los resultados de las pruebas de las hipótesis y las comprobaciones de la validez de las premisas que se han realizado en el análisis de regresión.

Todo esto nos permitirá, si se considera conveniente, utilizar la ecuación de regresión lineal obtenida para aceptar o rechazar la resina de molienda a utilizar en la fabricación de la pasta madre correspondiente. Para ello, sería necesario establecer un límite de aceptación y rechazo de la misma. No obstante, este límite, si se quisiera utilizar, debería fijarse con una correlación realizada con un tamaño muestral superior al que hemos utilizado. De todas formas, como primera aproximación y a la vista de los resultados de la Figura 6.47 y de la Tabla 6.30, se podría utilizar una variación de la viscosidad con el tiempo para la pasta madre de 25 cp/min como valor máximo, al cual, según la correlación obtenida, le correspondería una variación de la viscosidad con el tiempo de la resina de molienda de, aproximadamente, 17 cp/min.





### 6.2.2.3 ANÁLISIS DE LAS CAUSAS QUE PROVOCAN EL AUMENTO DE LA VISCOSIDAD EN LA RESINA DE MOLIENDA

En esta última parte se ha pretendido encontrar la causa que provoca el aumento de la viscosidad de la resina de molienda con el tiempo en el proceso de fabricación. Para ello se pensó en realizar un análisis de regresión múltiple entre la variación de la viscosidad de la resina de molienda con el tiempo y las distintas variables de operación del proceso de fabricación de la misma. Una vez realizado éste, se podría establecer una correlación entre la variable dependiente y aquellas variables de operación más significativas, lo que nos permitiría saber de antemano si la resina de molienda podría ser generadora de pastas madre parcialmente problemáticas.

Para la realización del análisis de regresión se han utilizado los datos existentes del proceso de fabricación de las cinco muestras de resina de molienda con las que hemos trabajado anteriormente, y de otras cuatro adicionales con las que mejoraremos el estudio. Para ello se estableció el siguiente patrón de trabajo:

1.-Se calculó la variación de la viscosidad de la resina de molienda con el tiempo a 35°C de las cuatro nuevas muestras que se añadieron al estudio (R6, ..., R9).

2.-Se procedió a la recopilación de datos históricos de los parámetros de proceso de las nueve muestras de resina de molienda. Se escogieron como parámetros de proceso, aquéllos que nos daban información acerca de la evolución de la reacción en el interior del reactor de fabricación de resina. En nuestro caso se decidió considerar los siguientes parámetros:

A.-Durante el proceso inicial de carga del reactor:

- Peso Epoxi equivalente de carga: nº de equivalentes Epoxi



B.-Durante la reacción Epoxi-Fenol:

- Temperatura máxima de la reacción Epoxi-Fenol

C.-Finalizada la reacción Epoxi-Fenol:

- Número de equivalentes de Epoxi no reaccionados
- Viscosidad
- Porcentaje en peso de sólidos

D.-Durante la etapa de formación de sulfonio (Sulfonación):

- Temperatura máxima de reacción
- Índice de acidez (IA) al inicio de la sulfonación
- Índice de acidez (IA) al final de la sulfonación
- Viscosidad del producto al final de la sulfonación
- Tiempo total de la reacción de sulfonación

E.-Durante la etapa de dilución:

- Porcentaje de sólidos finales

3.-Se procedió a la realización de un análisis de regresión múltiple, utilizando la metodología "step-wise forward selection". Posteriormente se comprobaron las hipótesis y se estudió la calidad del ajuste, tal y como se explicó en el apartado 4.4.5.

#### 6.2.2.3.1 Ensayos de viscosidad y estudio de los parámetros de proceso

En la Tabla 6.36 se reflejan los datos de la viscosidad en función del tiempo, y la velocidad media de variación de la viscosidad de la resina de molienda a 35°C de las cuatro nuevas muestras que se añadieron al estudio, mientras que



en la Tabla 6.37 se encuentran los valores de los parámetros de proceso para cada una de las muestras utilizadas.

*Tabla 6.36: Variación de la viscosidad con el tiempo a 20 rpm y a 35°C, de las nuevas muestras de resina de molienda*

Tiempo (min)	Viscosidad (cp)			
	R6	R7	R8	R9
1	1415	2120	1440	1245
2	1410	2120	1450	1250
3	1410	2110	1460	1390
4	1400	2110	1465	1410
5	1385	2110	1490	1415
6	1380	2110	1495	1430
7	1370	2110	1500	1440
8	1356	2110	1515	1455
9	1370	2105	1530	1535
10	1370	2105	1560	1610
11	1370	2110	1570	1670
12	1375	2120	1620	1695
13	1380	2125	1645	1735
14	1390	2130	1645	1790
15	1410	2130	1665	1815
16	1440	2140	1675	1830
17	1550	2145	1685	1855
18	1565	2150	1695	1870
19	1570	2155	1700	1885
20	1600	2165	1720	1890
21	1640	2175	1730	1905
22	1650	2190	1750	1890
23	1655	2200	1770	1905
24	1655	2220	1820	1925
25	1660	2230	1905	1955
26	1665	2240	2080	1975
27	1660	2250	2120	1995
28	1650	2260	2190	2005
29	1640	2265	2260	2020
30	1620	2290	2295	2020
<b><math>\Delta\mu/t</math> (cp/min)</b>	<b>6,83</b>	<b>5,67</b>	<b>28,50</b>	<b>25,80</b>



Tabla 6.37: Valores de los parámetros del proceso de fabricación de las resinas de molienda estudiadas

		MUESTRA								
	PARÁMETRO	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
<b>A</b>	Equivalentes Epoxi	335	335	331	335	340	335	339	336	338
<b>B</b>	T máxima de reacción (°C)	182,7	183,6	182,0	175,8	181,0	184,0	183,0	180,0	175,0
<b>C</b>	Equivalentes Epoxi	778	754	766	758	785	803	757	742	757
	Viscosidad Gardner Epoxi-Fenol (Stoke)	23,100	21,425	21,425	18,875	21,425	23,100	21,425	17,600	18,875
	Sólidos (%)	60,45	60,20	61,29	60,55	60,09	61,25	60,53	60,12	60,64
<b>D</b>	T máxima de reacción (°C)	78,8	79,7	80,5	80,0	79,0	80,0	80,0	81,0	79,0
	IA Inicial (mg KOH/g muestra)	13,20	17,35	15,06	19,80	15,70	11,84	6,60	8,73	22,02
	IA Final (mg KOH/g muestra)	0,54	0,93	0,21	0,40	0,91	0,96	1,01	0,95	1,60
	Viscosidad Gardner final sulfonación (Stoke)	32,250	71,125	58,075	54,150	50,225	71,125	71,125	50,225	50,225
	Tiempo total sulfonación (h)	6	8	7	5	8	7	6	4	8
<b>E</b>	Sólidos (%)	32,10	28,20	31,60	26,30	31,10	30,90	29,40	29,70	30,40



#### 6.2.2.3.2 Tratamiento estadístico de los resultados

Como se indicó anteriormente, procederemos a la realización del modelo de regresión múltiple con la ayuda del programa informático JMP, mediante la metodología Step-Wise. De acuerdo con lo comentado en el apartado 4.4.3, esta metodología se utiliza para la determinación de un modelo de regresión donde interviene más de una variable regresora.

Los resultados obtenidos mediante la aplicación del método se reflejan en las Tablas 6.38-6.40. En la primera de ellas se observa que la mayor significancia se obtiene al añadir la viscosidad al final de la sulfonación (mínimo valor de p-value). En la Tabla 6.39 aparece la significancia de cada una de las variables regresoras restantes si se añaden al modelo de regresión constituido por la viscosidad al final de la sulfonación. Aquí se ve como el índice de acidez final de la muestra presenta un comportamiento significativo desde el punto de vista estadístico. Por lo tanto esta última variable también debería considerarse en el modelo de regresión. Por último la Tabla 6.40 muestra la significancia del resto de los parámetros si fuesen añadidos de forma individual al modelo anterior. Se puede ver que ningún parámetro adicional tiene un p-value inferior a 0,05. Por lo tanto ninguno de ellos mejoraría el modelo.

Tal y como se explicó en el apartado 4.4.3, para que el modelo sea válido, cada vez que se introduce una nueva variable independiente,  $R^2$  debe ir aumentando, y el Criterio de Información de Akaike (AIC) debe ir disminuyendo. Decidiremos, por tanto, la validez del modelo en base a los resultados obtenidos de  $R^2$ ,  $R^2_{\text{ajustado}}$  y AIC. La Tabla 6.41 refleja la mejora de la calidad del ajuste a medida que se introducen las variables de regresión.



Tabla 6.38: Resultados del **PASO 1** del Step-Wise para la realización de un modelo de regresión múltiple entre la variación de la viscosidad de la resina de molienda a 35°C y los parámetros del proceso de fabricación

Introducción	Parámetro	Estimación	SS	F ratio	p-value
X	Ordenada en el origen	30,4211111	0,0000	0,000	1,0000
	A-Equivalentes Epoxi	0	571,5428	0,971	0,3572
	B-Temperatura máxima de reacción (°C)	0	91,9659	0,140	0,7194
	C-Equivalentes Epoxi	0	32,2300	0,047	0,8321
	C-Viscosidad Gardner (Stoke)	0	893,8706	1,648	0,2401
	C-Sólidos (%)	0	1,0019	0,001	0,9702
	D-Temperatura máxima de reacción (°C)	0	430,5266	0,707	0,4281
	D-IA Inicial (mg KOH/g muestra)	0	121,6511	0,186	0,6789
	D-IA Final (mg KOH/g muestra)	0	1416,8530	3,029	0,1253
	D-Viscosidad Gardner final sulfonación (Stoke)	0	3653,0010	24,632	<b>0,0016</b>
	D-Tiempo total de sulfonación (h)	0	232,0585	0,319	0,5652
	E-Sólidos (%)	0	791,2604	1,420	0,2722



Tabla 6.39: Resultados del **PASO 2** del Step-Wise, con la introducción del primer parámetro (Viscosidad Gardner final de sulfonación)

Introducción	Parámetro	Estimación	SS	F ratio	p-value
X	Ordenada en el origen	123,165275	0,0000	0,000	1,0000
	A-Equivalentes Epoxi	0	616,8592	8,786	0,0251
	B-Temperatura máxima de reacción (°C)	0	191,0837	1,354	0,2888
	C-Equivalentes Epoxi	0	52,0520	0,317	0,5940
	C-Viscosidad Gardner (Stoke)	0	26,6355	0,158	0,7048
	C-Sólidos (%)	0	377,6399	3,431	0,1134
	D-Temperatura máxima de reacción (°C)	0	23,6148	0,140	0,7215
	D-IA Inicial (mg KOH/g muestra)	0	3,8164	0,022	0,8866
	D-IA Final (mg KOH/g muestra)	0	788,5364	18,958	<b>0,0048</b>
X	D-Viscosidad Gardner final sulfonación (Stoke)	-1,6414089	3653,0010	24,632	0,0016
	D-Tiempo total de sulfonación (h)	0	0,8089	0,005	0,9477
	E-Sólidos (%)	0	42,6457	0,257	0,6302



Tabla 6.40: Resultados del **PASO 3** del Step-Wise, con la introducción del segundo parámetro (Índice de acidez final de sulfonación)

Introducción	Parámetro	Estimación	SS	F ratio	p-value
X	Ordenada en el origen	136,606868	0,0000	0,0000	1,0000
	A-Equivalentes Epoxi	0	54,7347	1,4050	0,2892
	B-Temperatura máxima de reacción (°C)	0	23,2151	0,5130	0,5060
	C-Equivalentes Epoxi	0	17,2558	0,3710	0,5689
	C-Viscosidad Gardner (Stoke)	0	0,9061	0,0180	0,8979
	C-Sólidos (%)	0	109,2520	3,8930	0,1055
	D-Temperatura máxima de reacción (°C)	0	47,6365	1,1800	0,3270
	D-IA Inicial (mg KOH/g muestra)	0	2,9393	0,0600	0,8168
X	D-IA Final (mg KOH/g muestra)	-24,72067	788,5364	18,9580	0,0048
X	D-Viscosidad Gardner final sulfonación (Stoke)	-1,5142217	3024,6850	72,7190	0,0001
	D-Tiempo total de sulfonación (h)	0	69,6778	1,9370	0,2228
	E-Sólidos (%)	0	87,2441	2,6870	0,1621





Tabla 6.41: Variación de  $R^2$ ,  $R^2_{ajustado}$  y AIC, con la adición de términos en el modelo

Paso	Parámetro	$R^2$	$R^2_{ajustado}$	AIC
1		0	0	58,3060
2	Viscosidad Gardner final de sulfonación (Stokes)	0,7787	0,7471	46,7313
3	IA Final (mg KOH/ g muestra)	0,9468	0,9291	35,9020

Por lo tanto, realizaremos el análisis de regresión múltiple entre la variación de la viscosidad con el tiempo a la temperatura de 35°C de la resina de molienda (Y) con la viscosidad final de sulfonación ( $X_1$ ) y con el índice de acidez final de sulfonación ( $X_2$ ). Los datos experimentales se muestran en la Tabla 6.42.

Tabla 6.42: Valores de las variables para la obtención del modelo de regresión múltiple

Muestra	Variación de la viscosidad de la resina de molienda con el tiempo (cp/min)	Viscosidad Final Sulfonación (Stoke)	Índice de acidez final de sulfonación (IA) (mg KOH/g muestra)
R1	80,17	32,250	0,54
R2	6,33	71,125	0,93
R3	49,83	58,075	0,21
R4	38,17	54,150	0,40
R5	32,50	50,225	0,91
R6	6,83	71,125	0,96
R7	5,66	71,125	1,01
R8	28,50	50,225	0,95
R9	25,80	50,225	1,60

En la Tabla 6.43 están indicados los parámetros de ajuste, el error estándar y los estadísticos que permiten decidir si los valores de la ordenada en el origen y los coeficientes de regresión,  $\beta_1$  y  $\beta_2$ , son significativamente distintos de cero.



Tabla 6.43: Resultados del análisis de regresión para el modelo utilizado

Término	Estimación	Error estándar	Estadístico ( $t_0$ )	p-value
Ordenada Origen $\hat{\beta}_0$	136,607	10,5873	12,90	<0,0001
$\hat{\beta}_1$	-1,514	0,1776	-8,53	0,0001
$\hat{\beta}_2$	-24,721	5,6776	-4,35	0,0048

De acuerdo con esta tabla, el valor absoluto del estadístico  $t_0$  para los tres parámetros de ajuste,  $\beta_0$ ,  $\beta_1$  y  $\beta_2$ , es superior a  $t_{\alpha/2, n-k-1} = t_{0,025,6}$  ( $=2,447$ ) (Tabla 8.1 del apéndice), mientras que el p-value está por debajo del valor de  $\alpha$  (0,05), por lo tanto en los tres casos se rechazará la hipótesis nula y se aceptará que  $\beta_0$ ,  $\beta_1$  y  $\beta_2$  son distintos de cero.

En la Figura 6.51 se han representado los resultados del ajuste de los datos reales a los calculados por el modelo. En ésta se puede observar que los valores medidos se encuentran muy próximos a la línea de ajuste, por lo que hay evidencia gráfica de que el modelo explica un porcentaje elevado de la variabilidad. Así, la viscosidad de sulfonación y el IA final deben explicar una porción significativa de la variación con el tiempo de la viscosidad de la resina de molienda a 35°C.

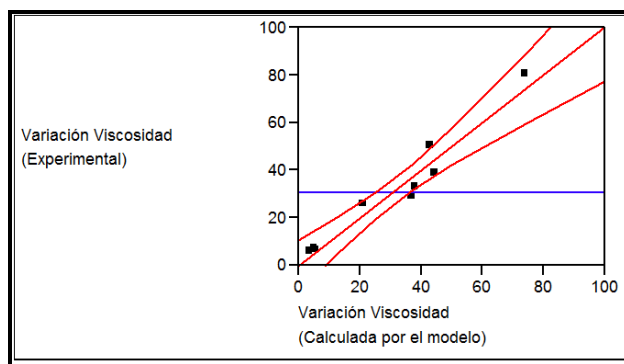


Fig. 6.51: Comparación entre los valores experimentales de la variación de la viscosidad de la resina de molienda a 35°C con el tiempo y los calculados por el modelo



La adecuación del modelo se comprobó a partir del tratamiento estadístico de los residuos (Tabla 6.44). Aquí nuevamente, debido al escaso número de observaciones, los residuos no se han representado en la gráfica de probabilidad normal, sino que se realizó solo la prueba de normalidad de Shapiro-Wilks. Los resultados de esta prueba, que dieron un valor del estadístico  $W_0 = 0,8956$  y un p-value de 0,2275, permiten afirmar que éstos proceden de una distribución normal, ya que  $W_0$  es inferior a  $W_{1-\alpha}$  ( $=0,978$ ) (Tabla 8.3 del apéndice) y el p-value es superior a  $\alpha$  (0,05).

Tabla 6.44: Valores de los residuos del modelo de ajuste  $Y = 136,607 - 1,514X_1 - 24,721X_2$

MUESTRA	Variable independiente $X_{1i}$	Variable independiente $X_{2i}$	Variable dependiente $Y_i$	Valores calculados $\hat{Y}_i$	Residuos $\varepsilon_i = Y_i - \hat{Y}_i$
R1	32,250	0,54	80,17	74,424	5,746
R2	71,125	0,93	6,33	5,918	0,412
R3	58,075	0,21	49,83	43,477	6,353
R4	54,150	0,40	38,17	44,724	-6,554
R5	50,225	0,91	32,50	38,059	-5,559
R6	71,125	0,96	6,83	5,176	1,654
R7	71,125	1,01	5,66	3,940	1,720
R8	50,225	0,95	28,50	37,071	-8,570
R9	50,225	1,60	25,80	21,002	4,798

Con los datos de la Tabla 6.44 se construyeron las representaciones de las Figuras 6.52-6.54. Las dos primeras validan el supuesto de varianza constante de los residuos sobre la línea ajustada, mientras que la última refleja una ausencia de correlación de los mismos. Todo ello, junto a un valor medio de los residuos prácticamente nulo, permite afirmar que este modelo resulta adecuado.

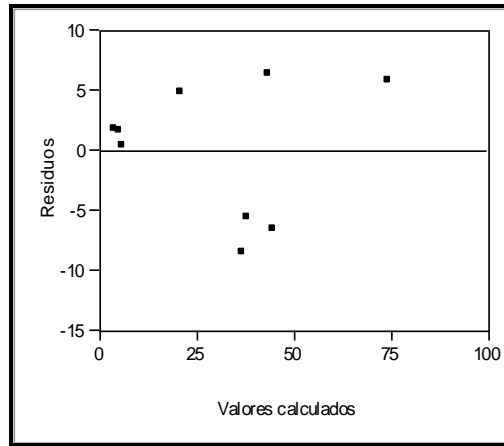
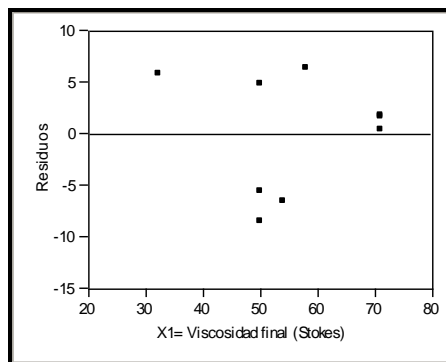
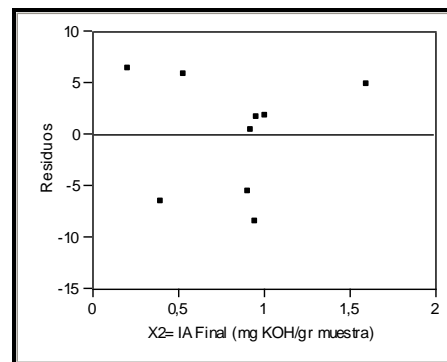


Fig. 6.52: Varianza constante de los residuos sobre la línea ajustada correspondiente al modelo  $Y = 136,607 - 1,514X_1 - 24,721X_2$



(a)



(b)

Fig. 6.53: Varianza constante de los residuos sobre la línea ajustada correspondiente al modelo  $Y = 136,607 - 1,514X_1 - 24,721X_2$ . (a) Residuos frente a la variable independiente  $X_1$ ; (b) Residuos frente a la variable independiente  $X_2$

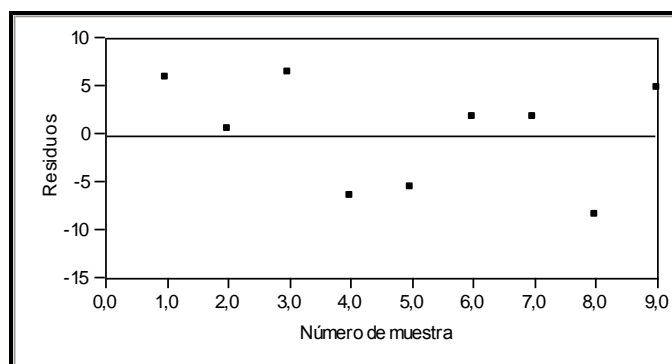


Fig. 6.54: Representación gráfica de los residuos en su secuencia temporal para el modelo  $Y = 136,61 - 1,514X_1 - 24,72X_2$

Finalmente, al igual que en los análisis de regresión simple realizados anteriormente, se determinó el porcentaje de variabilidad que puede explicar el modelo a partir de los parámetros estadísticos directamente relacionados con la calidad del ajuste.

Tabla 6.45: Resultados de la calidad del ajuste del análisis de regresión para el modelo  $Y = 136,607 - 1,514X_1 - 24,721X_2$

$R^2$	0,9468
$R^2_{ajustado}$	0,9291
Error cuadrático medio	6,4494
Media	30,4211
Nº Observaciones	9

Los datos de la Tabla 6.45 nos muestran que este modelo explica un 95% de la variabilidad, y que puede utilizarse con fines de predicción, dado el valor superior a 0,7 que presenta el parámetro  $R^2_{ajustado}$ .



A la vista de los resultados podemos decir que el modelo es adecuado, dado que las dos variables regresoras de acuerdo con la prueba del estadístico t, son significativas. También se aprecia, en la Tabla 6.43, de acuerdo con los p-value de los estadísticos t, que el término que tiene una mayor contribución de respuesta es  $X_1$  y que de acuerdo a los coeficientes de determinación,  $R^2$  y  $R^2_{ajustado}$ , el modelo explica bien la variabilidad de los datos.

Finalmente se calcularon los perfiles de predicción del modelo. Estos perfiles son gráficos dinámicos en los que se puede observar la variación de la variable dependiente (Y), al ir modificando los valores de cualquiera de las variables independientes ( $X_1$  y  $X_2$ ). En la Figura 6.55 se muestran estos perfiles de predicción obtenidos del programa estadístico JMP, para un caso concreto.

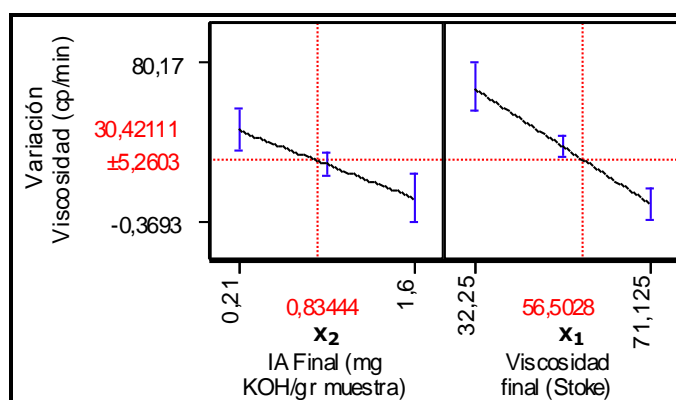


Fig.6.55: Perfil de predicción de la variación de la viscosidad con el tiempo de la resina de molienda a 35°C, mostrando las condiciones para obtener la mayor variación en cp/min

Por otra parte, la herramienta estadística JMP, nos permite analizar el contorno de predicción y la región de actuación. En la Figura 6.56 la línea roja representa el perfil de valores de  $X_1$  (Viscosidad de sulfonación) y  $X_2$  (Índice de acidez), para que Y (Variación de la viscosidad con el tiempo de la resina de molienda a T=35°C) sea el más pequeño de la Tabla 6.42 (5,66 cp/min). Teniendo



en cuenta que, un posible valor máximo para la variación de la viscosidad la resina de molienda con el tiempo a 35°C, según se sugirió en el apartado 6.2.2.2.2, podría ser de 17 cp/min, el área sombreada indicará la zona en la que la resina de molienda estará fuera de esta especificación, mientras que el área no coloreada representará la zona aconsejable de trabajo.

Todo esto nos permitirá hacer uso de la ecuación de regresión lineal para saber si se puede aceptar o rechazar la resina de molienda, en la fabricación de la pasta madre correspondiente, a partir de los parámetros de proceso sin necesidad de realizar el estudio de variación de la viscosidad con el tiempo a 35°C, lo que disminuiría notablemente el tiempo de ciclo. En el caso de no ser aceptada por el modelo, su utilización debería estar condicionada a un enfriamiento adecuado en la línea de producción para trabajar a temperaturas inferiores a 35°C.

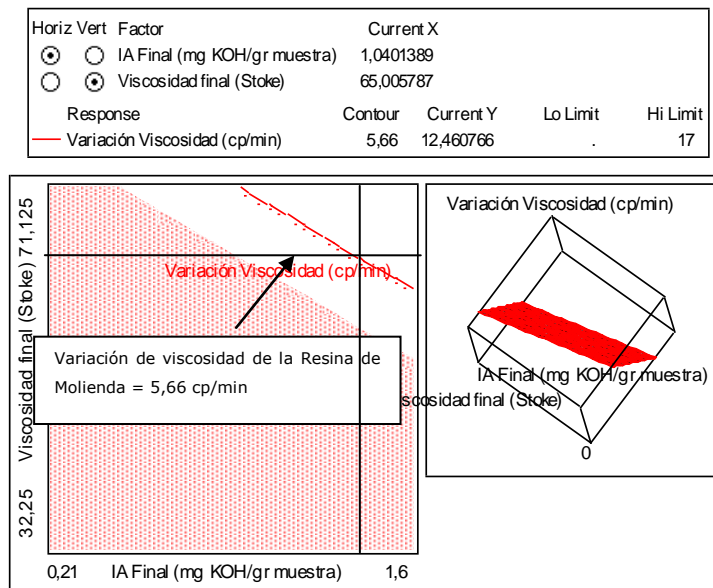


Fig. 6.56: Representación del contorno de predicción de la variación de la viscosidad de la resina de molienda con el tiempo a 35°C, mostrando el área de actuación y la especificación máxima







---

## 7. CONCLUSIONES

---





## 7 CONCLUSIONES

Del estudio realizado para implantar el ensayo de filtración como alternativa al ensayo de placa en L durante el proceso productivo, se puede concluir que:

1. El ensayo de filtración de 45  $\mu\text{m}$  determinó que hay una correlación lineal con el ensayo de placa en L, ya que las pruebas de hipótesis  $\beta_0$  y  $\beta_1$  son significativas, y las premisas del modelo se cumplen. Sin embargo, en el análisis de la calidad del ajuste se pudo observar que el modelo solo explicaba el 57% de la variabilidad, y el 43% restante de variabilidad no explicada por el modelo podría provocar que se aceptasen productos (basándonos en el resultado del ensayo de filtración de 45  $\mu\text{m}$ ) que tuviesen defectos en la parte horizontal de los paneles (ensayo de placa en L). Por otra parte, el valor de  $R^2_{\text{ajustado}}$  (0,56) nos indicaba que el modelo tampoco podría usarse con fines de predicción.
2. Por el contrario, el análisis de regresión simple entre el ensayo de filtración de 20  $\mu\text{m}$  y el ensayo de placa en L, nos mostró que, además de que la regresión era significativa y las premisas del modelo se cumplían, este modelo explicaba un 83% de la variabilidad del ensayo de la placa en L, y podía utilizarse con fines de predicción, dado el valor del 82% (superior a 0,7) que presentaba el parámetro  $R^2_{\text{ajustado}}$ . Todo ello nos permite concluir que podemos utilizar la correlación lineal existente entre el ensayo de la placa en L y el ensayo de filtración de 20  $\mu\text{m}$  para aceptar o rechazar las pastas finales que se obtienen, durante el proceso de producción, sin necesidad de realizar en ensayo de placa en L, el cual es más gravoso en tiempo y dinero.



3. A partir de la base de filtros representativa de las anomalías de los mismos, los filtros se pudieron agrupar en:

- Filtros limpios
- Filtros con suciedad
- Filtros con pasta madre que no ha sido molida suficientemente
- Filtros con pasta final floculada

Los filtros con suciedad pueden aparecer cuando la filtración no se ha realizado correctamente. Se comprobó que al repetir la operación de filtrado de forma adecuada el defecto desaparecía. En los filtros con falta de molienda se comprobó que una segunda molienda eliminaba el defecto sobre la placa en L. Por lo que respecta a la pasta final floculada se comprobó que tras una nueva dispersión y molienda de la muestra, el defecto no desaparecía.

Con esta base de filtros se construyeron unos patrones específicos para cada una de las anomalías consideradas, y un panel de decisión para que durante el proceso de producción los operadores pudiesen determinar, por comparación visual, la presencia de pasta defectuosa y qué solución se debería aplicar para eliminar las anomalías.

4. El ensayo de filtración de 20  $\mu\text{m}$  sustituyó al ensayo de placa en L y al de 45  $\mu\text{m}$  en el proceso de filtrado de la pasta al envase final. Este cambio ha supuesto un aumento de la capacidad de producción del 10%.

A la vista de la mejora que supuso la incorporación de este ensayo, se decidió introducirlo en la corriente de la pasta madre. De esta forma conseguimos con la primera incorporación de ensayo de 20  $\mu\text{m}$  una acción



correctiva, mientras que la segunda implica una acción preventiva de las posibles anomalías que se pudieran producir en el proceso.

De los estudios previos realizados para determinar la causa que producía el bloqueo de conducciones y el aumento de viscosidad que aparecía en determinados puntos de la instalación por donde circulaba la pasta madre, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

5. A 25°C, la pasta madre y la pasta final presentan un comportamiento típico de fluido plástico, con una disminución de la viscosidad al aumentar el gradiente de velocidad y una curva de flujo que no pasa por el origen, existiendo una ordenada en el origen denominada tensión crítica,  $\tau_0$ . Esta tensión sería la necesaria para que las pastas empezaran a fluir, y es ligeramente mayor en el caso de la pasta madre.

Además no se observó variación de la viscosidad con respecto al tiempo, durante el proceso de medida, dado que la lectura del viscosímetro permanecía constante. Por lo tanto, ni la pasta madre ni la pasta final parecen ser las causantes del aumento desmesurado de la viscosidad que provoca el bloqueo de las conducciones, al menos a 25°C.

6. A 25°C la dispersión de sílice presenta un comportamiento típico de fluido newtoniano, con una viscosidad constante para cualquier gradiente de velocidad. Además no se observó variación de la viscosidad con respecto al tiempo durante el proceso de medida. Por lo tanto, se puede concluir que la dispersión de sílice tampoco parece ser la causa del problema considerado, al menos a la temperatura de 25°C.

Dado que los ensayos realizados en los estudios previos a 25°C, no parecían explicar el origen del problema que estábamos estudiando y debido a que en determinadas áreas de la línea de producción se trabajaba a temperaturas



superiores, se decidió analizar la influencia de la temperatura sobre el comportamiento de estas pastas.

7. Los ensayos de las distintas muestras de pasta madre a 35°C y velocidad constante (1 rpm) presentan algunas diferencias de forma en las curvas de viscosidad, pero en todas ellas hay un aumento de la viscosidad con el tiempo, tanto utilizando un viscosímetro cono-plato como un viscosímetro de husillo de disco. Estas diferencias podrían estar relacionadas con el hecho experimental de que unas pastas dieran problemas en las líneas de producción y otras no. El aumento de viscosidad con el tiempo se producía también a mayores velocidades de giro, aunque en menor medida dado que estamos en rangos de viscosidad menor. Por lo tanto, podemos decir que los posibles cambios estructurales que se producen en la pasta madre a 35°C tienen lugar sea cual sea la velocidad de giro del viscosímetro. Además, los resultados están en sintonía con los problemas que se presentaban en la planta cuando por circunstancias accidentales o por una parada planificada de la misma, la velocidad de circulación disminuía, produciéndose con mayor probabilidad el bloqueo de las conducciones.
8. La determinación del porcentaje de sólidos en las pastas madre, al inicio y al final de cada experimento, permitió concluir que los cambios en la viscosidad no podían ser una consecuencia de la pérdida de disolventes, ya que todo parecía indicar que no se producían cambios en la formulación de la muestra durante el ensayo.
9. A 35°C, los ciclos de histéresis realizados sobre la pasta final, al no presentar diferencias significativas entre las curvas de subida (up) y bajada (down), corroboran la estabilidad de este tipo de pasta a esta temperatura.



Una vez determinado que la variación con el tiempo de la viscosidad y los problemas de floculación se producen solo en la pasta madre a 35°C, se realizaron unos estudios dirigidos a un análisis más exhaustivo del comportamiento de la misma. A partir de dichos estudios se pudo concluir que:

10. Algunos componentes de la pasta madre (solución ácida, surfactante y pasta de óxido de estaño) mostraban un comportamiento similar, en que la viscosidad permanecía prácticamente constante durante todo el ensayo. Es decir, no presentan la misma tendencia que la observada en la pasta madre. En cambio, la resina de molienda sí que presentaba una variación de la viscosidad con el tiempo a 35°C, aumentando su viscosidad de forma similar a la que se observó en la pasta madre. Consecuentemente la resina de molienda parece ser la responsable del comportamiento de la pasta madre.
11. Al estudiar la velocidad de variación de la viscosidad de la pasta madre y de la resina de molienda mediante un análisis de regresión simple, se utilizar en el proceso de fabricación determinando previamente la velocidad de variación de su viscosidad. Para utilizar este modelo, se estableció un límite de aceptación y rechazo del mismo, que para la pasta madre se fijó en 25 cp/min, siempre teniendo en cuenta las limitaciones del modelo obtenido debido a su pequeño tamaño muestral.
12. La viscosidad de la pasta madre es superior a la viscosidad de la resina de molienda en los lotes en los que la resina de molienda presenta valores bajos de viscosidad. Esto puede ser debido a que la fase de desaglomeración no se realizase correctamente al haber un efecto menor de cizalla, y que la baja viscosidad de la resina de molienda favoreciese la aproximación de las partículas de pigmento inicialmente desaglomeradas. De esta forma, es posible que se produzca un efecto similar a la floculación, aumentando la viscosidad de la pasta madre obtenida.



13. En aquellas pastas madre con una mayor velocidad de variación de la viscosidad se obtuvo un mayor bloqueo de los filtros utilizados en el ensayo de filtración de 20  $\mu\text{m}$  a 35°C. Por el contrario, en los mismos ensayos realizados a 25°C no se produjo ningún bloqueo de los filtros. Este comportamiento podría ser indicativo de la relación que puede existir entre el aumento de la viscosidad con el tiempo a mayores temperaturas y el bloqueo de tuberías que se produce en el proceso de producción.
14. Un análisis de regresión múltiple entre la variación de la viscosidad de la resina de molienda con el tiempo y las distintas variables de operación del proceso de fabricación de la misma, demostró que la viscosidad final de sulfonación y el índice de acidez final de sulfonación son las únicas variables regresoras significativas, siendo la viscosidad final de sulfonación la que tiene una mayor influencia. Este modelo de regresión nos permitirá saber si se puede aceptar o se debe rechazar la resina de molienda a utilizar en la fabricación de la pasta madre correspondiente, utilizando estos parámetros de proceso (viscosidad final de sulfonación e índice de acidez final de sulfonación), sin necesidad de realizar el estudio de variación de la viscosidad con el tiempo a 35°C, lo que disminuiría notablemente el tiempo de ciclo.
15. Finalmente, a la vista de todos los resultados presentados, una posible recomendación sería la de instalar sistemas de refrigeración adicionales. Estos sistemas podrían ubicarse a la entrada y salida de los molinos y antes del sistema de envasado (Figura 7.1). No obstante, estos sistemas supondrían un coste adicional importante y por tanto solo deberían utilizarse para aquellos lotes en los que los modelos de regresión predigan el bloqueo de tuberías.



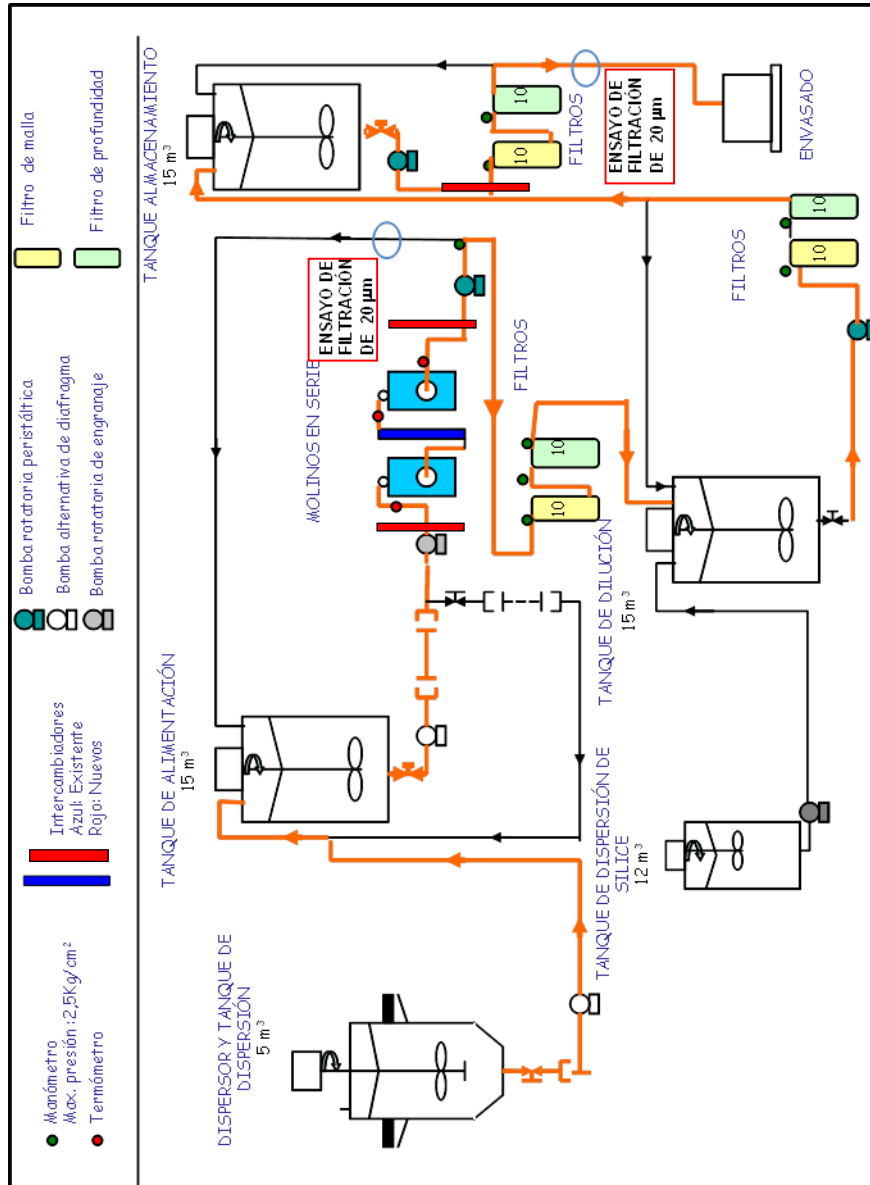


Figura 7.1: Proceso de fabricación de pasta catiónica donde se incluyen los nuevos intercambiadores





---

## 8. APÉNDICE

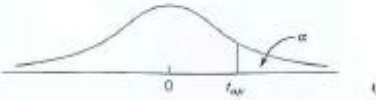
---





## 8 APÉNDICE

Tabla 8.1: Tabla de la distribución t-Student donde  $v$  es el número de grados de libertad ( $n$ )



$v$	$\alpha$									
	0.40	0.25	0.10	0.05	0.025	0.01	0.005	0.0025	0.001	0.0005
1	0.325	1.000	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657	127.32	318.31	636.62
2	0.289	0.816	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	14.089	23.326	31.598
3	0.277	0.765	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	7.453	10.213	12.924
4	0.271	0.741	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	5.598	7.173	8.610
5	0.267	0.727	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	4.773	5.893	6.869
6	0.265	0.722	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	4.317	5.208	5.959
7	0.263	0.711	1.415	1.895	2.365	2.998	3.49	4.019	4.785	5.408
8	0.262	0.706	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	3.833	4.501	5.041
9	0.261	0.703	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	3.690	4.297	4.781
10	0.260	0.700	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	3.581	4.144	4.587
11	0.260	0.697	1.363	1.796	2.20	2.718	3.106	3.497	4.025	4.437
12	0.259	0.695	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.428	3.930	4.318
13	0.259	0.694	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.372	3.852	4.221
14	0.258	0.692	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.326	3.787	4.140
15	0.258	0.691	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.286	3.733	4.073
16	0.258	0.690	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.252	3.686	4.015
17	0.257	0.689	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.222	3.646	3.965
18	0.257	0.688	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.197	3.610	3.992
19	0.257	0.688	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.174	3.579	3.883
20	0.257	0.687	1.326	1.725	2.086	2.528	2.845	3.153	3.552	3.850
21	0.257	0.686	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.135	3.527	3.819
22	0.256	0.686	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.119	3.505	3.792
23	0.256	0.685	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.104	3.485	3.767
24	0.256	0.685	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.091	3.467	3.745
25	0.256	0.684	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.078	3.450	3.725
26	0.256	0.684	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.067	3.435	3.707
27	0.256	0.684	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.057	3.421	3.690
28	0.256	0.683	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.047	3.408	3.674
29	0.256	0.683	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.038	3.396	3.659
30	0.256	0.683	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.030	3.385	3.646
40	0.255	0.681	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	2.971	3.307	3.551
60	0.254	0.679	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	2.915	3.232	3.460
120	0.254	0.677	1.289	1.658	1.980	2.358	2.617	2.860	3.160	3.373
$\infty$	0.253	0.674	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	2.807	3.090	3.291



Tabla 8.2: Tabla de los coeficientes  $a_{in}$  para el contraste Shapiro-Wilks, donde  $n$  es el tamaño muestral

$i$	$n$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1		0,7071	0,7071	0,6872	0,6646	0,6431	0,6233	0,6052	0,5888	0,5739	
2		—	0,0000	0,1677	0,2413	0,2806	0,3031	0,3164	0,3244	0,3291	
3		—	—	—	0,0000	0,0875	0,1401	0,1743	0,1976	0,2141	
4		—	—	—	—	—	0,0000	0,0561	0,0947	0,1224	
5		—	—	—	—	—	—	—	0,0000	0,0399	
$i$	$n$	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1		0,5601	0,5475	0,5359	0,5251	0,5150	0,5056	0,4968	0,4886	0,4808	0,4734
2		0,3315	0,3325	0,3325	0,3318	0,3306	0,3290	0,3273	0,3253	0,3232	0,3211
3		0,2260	0,2347	0,2412	0,2495	0,2495	0,2521	0,2540	0,2553	0,2561	0,2565
4		0,1429	0,1586	0,1707	0,1802	0,1878	0,1988	0,1988	0,2027	0,2059	0,2085
5		0,0695	0,0922	0,1099	0,1240	0,1353	0,1447	0,1524	0,1587	0,1641	0,1686
6		0,0000	0,0303	0,0539	0,0727	0,0880	0,1005	0,1109	0,1197	0,1271	0,1334
7		—	—	0,0000	0,0240	0,0433	0,0593	0,0725	0,0837	0,0932	0,1013
8		—	—	—	—	0,0000	0,0196	0,0359	0,0496	0,0612	0,0711
9		—	—	—	—	—	—	0,0000	0,0163	0,0303	0,0422
10		—	—	—	—	—	—	—	—	0,0000	0,0140
$i$	$n$	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
1		0,4643	0,4590	0,4542	0,4493	0,4450	0,4407	0,4366	0,4328	0,4291	0,4254
2		0,3185	0,3156	0,3126	0,3098	0,3069	0,3043	0,3018	0,2992	0,2968	0,2944
3		0,2578	0,2571	0,2563	0,2554	0,2543	0,2533	0,2522	0,2510	0,2499	0,2487
4		0,2119	0,2131	0,2139	0,2145	0,2148	0,2151	0,2152	0,2151	0,2150	0,2148
5		0,1736	0,1764	0,1787	0,1807	0,1822	0,1836	0,1848	0,1857	0,1864	0,1870
6		0,1399	0,1443	0,1480	0,1512	0,1539	0,1563	0,1584	0,1601	0,1616	0,1630
7		0,1092	0,1150	0,1201	0,1245	0,1283	0,1316	0,1346	0,1372	0,1395	0,1415
8		0,0804	0,0878	0,0941	0,0997	0,1046	0,1089	0,1128	0,1162	0,1192	0,1219
9		0,0530	0,0618	0,0696	0,0764	0,0823	0,0876	0,0923	0,0965	0,1002	0,1036
10		0,0263	0,0368	0,0459	0,0539	0,0610	0,0672	0,0728	0,0778	0,0822	0,0862
11		0,0000	0,0122	0,0228	0,0321	0,0403	0,0476	0,0540	0,0598	0,0650	0,0697
12		—	—	0,0000	0,0107	0,0200	0,0284	0,0358	0,0424	0,0483	0,0537
13		—	—	—	—	0,0000	0,0094	0,0178	0,0253	0,0320	0,0381
14		—	—	—	—	—	—	0,0000	0,0084	0,0159	0,0227
15		—	—	—	—	—	—	—	—	0,0000	0,0076



Tabla 8.2. Continuación

n	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
i										
1	0,4220	0,4188	0,4156	0,4127	0,4096	0,4068	0,4040	0,4015	0,3989	0,3964
2	0,2921	0,2898	0,2876	0,2854	0,2834	0,2813	0,2794	0,2774	0,2755	0,2737
3	0,2475	0,2463	0,2451	0,2439	0,2427	0,2415	0,2403	0,2391	0,2380	0,2368
4	0,2145	0,2141	0,2137	0,2132	0,2127	0,2121	0,2116	0,2110	0,2104	0,2098
5	0,1874	0,1878	0,1880	0,1882	0,1883	0,1883	0,1883	0,1881	0,1880	0,1878
6	0,1641	0,1651	0,1660	0,1667	0,1673	0,1678	0,1683	0,1686	0,1689	0,1691
7	0,1433	0,1449	0,1463	0,1475	0,1487	0,1496	0,1505	0,1513	0,1520	0,1526
8	0,1243	0,1265	0,1284	0,1301	0,1317	0,1331	0,1344	0,1356	0,1366	0,1376
9	0,1066	0,1093	0,1118	0,1140	0,1160	0,1179	0,1196	0,1211	0,1225	0,1237
10	0,0899	0,0931	0,0961	0,0988	0,1013	0,1036	0,1056	0,1075	0,1092	0,1108
11	0,0739	0,0777	0,0812	0,0844	0,0873	0,0900	0,0924	0,0947	0,0967	0,0986
12	0,0585	0,0629	0,0669	0,0706	0,0739	0,0770	0,0798	0,0824	0,0848	0,0870
13	0,0435	0,0485	0,0530	0,0572	0,0610	0,0645	0,0677	0,0706	0,0733	0,0759
14	0,0289	0,0344	0,0395	0,0441	0,0484	0,0523	0,0559	0,0592	0,0622	0,0651
15	0,0144	0,0206	0,0262	0,0314	0,0361	0,0404	0,0444	0,0481	0,0515	0,0546
16	0,0000	0,0068	0,0187	0,0187	0,0239	0,0287	0,0331	0,0372	0,0409	0,0444
17	—	—	0,0000	0,0062	0,0119	0,0172	0,0220	0,0264	0,0305	0,0343
18	—	—	—	—	0,0000	0,0057	0,0110	0,0158	0,0203	0,0244
19	—	—	—	—	—	—	0,0000	0,0053	0,0101	0,0146
20	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0000	0,0049
n	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
i										
1	0,3940	0,3917	0,3894	0,3872	0,3850	0,3830	0,3808	0,3789	0,3770	0,3751
2	0,2719	0,2701	0,2684	0,2667	0,2651	0,2635	0,2620	0,2604	0,2589	0,2574
3	0,2357	0,2345	0,2334	0,2323	0,2313	0,2302	0,2291	0,2281	0,2271	0,2260
4	0,2091	0,2085	0,2078	0,2072	0,2065	0,2058	0,2052	0,2045	0,2038	0,2032
5	0,1876	0,1874	0,1871	0,1868	0,1865	0,1862	0,1859	0,1855	0,1851	0,1847
6	0,1693	0,1694	0,1695	0,1695	0,1695	0,1695	0,1695	0,1693	0,1692	0,1691
7	0,1531	0,1535	0,1539	0,1542	0,1545	0,1548	0,1550	0,1551	0,1553	0,1554
8	0,1384	0,1392	0,1398	0,1405	0,1410	0,1415	0,1420	0,1423	0,1427	0,1430
9	0,1249	0,1259	0,1269	0,1278	0,1286	0,1293	0,1300	0,1306	0,1312	0,1317
10	0,1123	0,1136	0,1149	0,1160	0,1170	0,1180	0,1189	0,1197	0,1205	0,1212
11	0,1004	0,1020	0,1035	0,1049	0,1062	0,1073	0,1085	0,1095	0,1105	0,1113
12	0,0891	0,0909	0,0927	0,0943	0,0959	0,0972	0,0986	0,0998	0,1010	0,1020
13	0,0782	0,0804	0,0824	0,0842	0,0860	0,0876	0,0892	0,0906	0,0919	0,0932
14	0,0677	0,0701	0,0724	0,0745	0,0765	0,0783	0,0801	0,0817	0,0832	0,0846
15	0,0575	0,0602	0,0628	0,0651	0,0673	0,0694	0,0713	0,0731	0,0748	0,0764
16	0,0476	0,0506	0,0534	0,0560	0,0584	0,0607	0,0628	0,0648	0,0667	0,0685
17	0,0379	0,0411	0,0442	0,0471	0,0497	0,0522	0,0546	0,0568	0,0588	0,0608
18	0,0283	0,0318	0,0352	0,0383	0,0412	0,0439	0,0465	0,0489	0,0511	0,0532
19	0,0188	0,0227	0,0263	0,0296	0,0328	0,0357	0,0385	0,0411	0,0436	0,0459
20	0,0094	0,0136	0,0175	0,0211	0,0245	0,0277	0,0307	0,0335	0,0361	0,0386
21	0,0000	0,0045	0,0087	0,0126	0,0163	0,0197	0,0229	0,0259	0,0288	0,0314
22	—	—	0,0000	0,0042	0,0081	0,0118	0,0153	0,0185	0,0215	0,0244
23	—	—	—	—	0,0000	0,0039	0,0076	0,0111	0,0143	0,0174
24	—	—	—	—	—	—	0,0000	0,0037	0,0071	0,0104
25	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0000	0,0035





Tabla 8.3: Percentiles del estadístico  $W$  de Shapiro-Wilks, donde  $n$  es el tamaño muestral

n	Nivel de significación								
	0,01	0,02	0,05	0,10	0,50	0,90	0,95	0,98	0,99
3	0,753	0,756	0,767	0,789	0,959	0,998	0,999	1,000	1,000
4	0,687	0,707	0,748	0,792	0,935	0,987	0,992	0,996	0,997
5	0,686	0,715	0,762	0,806	0,927	0,979	0,986	0,991	0,993
6	0,713	0,743	0,788	0,826	0,927	0,974	0,981	0,986	0,989
7	0,730	0,760	0,803	0,838	0,928	0,972	0,979	0,985	0,988
8	0,749	0,778	0,818	0,851	0,932	0,972	0,978	0,984	0,987
9	0,764	0,791	0,829	0,859	0,935	0,972	0,978	0,984	0,986
10	0,781	0,806	0,842	0,869	0,938	0,972	0,978	0,983	0,986
11	0,792	0,817	0,850	0,876	0,940	0,973	0,979	0,984	0,986
12	0,805	0,828	0,859	0,883	0,943	0,973	0,979	0,984	0,986
13	0,814	0,837	0,866	0,889	0,945	0,974	0,979	0,984	0,986
14	0,825	0,846	0,874	0,895	0,947	0,975	0,980	0,984	0,986
15	0,835	0,855	0,881	0,901	0,950	0,975	0,980	0,984	0,987
16	0,844	0,863	0,887	0,906	0,952	0,976	0,981	0,985	0,987
17	0,851	0,869	0,892	0,910	0,954	0,977	0,981	0,985	0,987
18	0,858	0,874	0,897	0,914	0,956	0,978	0,982	0,986	0,988
19	0,863	0,879	0,901	0,917	0,957	0,978	0,982	0,986	0,988
20	0,868	0,884	0,905	0,920	0,959	0,979	0,983	0,986	0,988
21	0,873	0,888	0,908	0,923	0,960	0,980	0,983	0,987	0,989
22	0,878	0,892	0,911	0,926	0,961	0,980	0,984	0,987	0,989
23	0,881	0,895	0,914	0,928	0,962	0,981	0,984	0,987	0,989
24	0,884	0,898	0,916	0,930	0,963	0,981	0,984	0,987	0,989
25	0,888	0,901	0,918	0,931	0,964	0,981	0,985	0,988	0,989





Tabla 8.3. Continuación

n	Nivel de significación								
	0,01	0,02	0,05	0,10	0,50	0,90	0,95	0,98	0,99
26	0,891	0,904	0,920	0,933	0,965	0,982	0,985	0,988	0,989
27	0,894	0,906	0,923	0,935	0,965	0,982	0,985	0,988	0,990
28	0,896	0,908	0,924	0,936	0,966	0,982	0,985	0,988	0,990
29	0,898	0,910	0,926	0,937	0,966	0,982	0,985	0,988	0,990
30	0,900	0,912	0,927	0,939	0,967	0,983	0,985	0,988	0,990
31	0,902	0,914	0,929	0,940	0,967	0,983	0,986	0,988	0,990
32	0,904	0,915	0,930	0,941	0,968	0,983	0,986	0,988	0,990
33	0,906	0,917	0,931	0,942	0,968	0,983	0,986	0,989	0,990
34	0,908	0,919	0,933	0,943	0,969	0,983	0,986	0,989	0,990
35	0,910	0,920	0,934	0,944	0,969	0,984	0,986	0,989	0,990
36	0,912	0,922	0,935	0,945	0,970	0,984	0,986	0,989	0,990
37	0,914	0,924	0,936	0,946	0,970	0,984	0,987	0,989	0,990
38	0,916	0,925	0,938	0,947	0,971	0,984	0,987	0,989	0,990
39	0,917	0,927	0,939	0,948	0,971	0,984	0,987	0,989	0,991
40	0,919	0,928	0,940	0,949	0,972	0,985	0,987	0,989	0,991
41	0,920	0,929	0,941	0,950	0,972	0,985	0,987	0,989	0,991
42	0,922	0,930	0,942	0,951	0,972	0,985	0,987	0,989	0,991
43	0,923	0,932	0,943	0,951	0,973	0,985	0,987	0,990	0,991
44	0,924	0,933	0,944	0,952	0,973	0,985	0,987	0,990	0,991
45	0,926	0,934	0,945	0,953	0,973	0,985	0,988	0,990	0,991
46	0,927	0,935	0,945	0,953	0,974	0,985	0,988	0,990	0,991
47	0,928	0,936	0,946	0,954	0,974	0,985	0,988	0,990	0,991
48	0,929	0,937	0,947	0,954	0,974	0,985	0,988	0,990	0,991
49	0,929	0,937	0,947	0,955	0,974	0,985	0,988	0,990	0,991
50	0,930	0,938	0,947	0,955	0,974	0,985	0,988	0,990	0,991



Tabla 8.4: Distribución F para  $\alpha/2=0,025$ , donde  $v_1$  son los grados de libertad del numerador y  $v_2$  son los grados de libertad del denominador

$F_{0,025, v_1, v_2}$		Degrees of freedom for the numerator ( $v_1$ )															$\infty$			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30		40	60	120
Degrees of freedom for the denominator ( $v_2$ )	1	647.8	799.5	864.2	899.6	921.8	937.1	948.2	956.7	963.3	968.6	976.7	984.9	993.1	997.2	1001.0	1006.0	1010.0	1014.0	1018.0
	2	38.51	39.00	39.17	39.25	39.30	39.33	39.36	39.37	39.39	39.40	39.41	39.43	39.45	39.46	39.46	39.47	39.48	39.49	39.50
	3	17.44	16.04	15.44	15.10	14.88	14.73	14.62	14.54	14.47	14.42	14.34	14.25	14.17	14.12	14.08	14.04	13.99	13.95	13.90
	4	12.22	10.65	9.98	9.60	9.36	9.20	9.07	8.98	8.90	8.84	8.75	8.66	8.56	8.51	8.46	8.41	8.36	8.31	8.26
	5	10.01	8.43	7.76	7.39	7.15	6.98	6.85	6.76	6.68	6.62	6.52	6.43	6.33	6.28	6.23	6.18	6.12	6.07	6.02
	6	8.81	7.26	6.60	6.23	5.99	5.82	5.70	5.60	5.52	5.46	5.37	5.27	5.17	5.12	5.07	5.01	4.96	4.90	4.85
	7	8.07	6.54	5.89	5.52	5.29	5.12	4.99	4.90	4.82	4.76	4.67	4.57	4.47	4.42	4.36	4.31	4.25	4.20	4.14
	8	7.57	6.06	5.42	5.05	4.82	4.65	4.53	4.43	4.36	4.30	4.20	4.10	4.00	3.95	3.89	3.84	3.78	3.73	3.67
	9	7.21	5.71	5.08	4.72	4.48	4.32	4.20	4.10	4.03	3.96	3.87	3.77	3.67	3.61	3.56	3.51	3.45	3.39	3.33
	10	6.94	5.46	4.83	4.47	4.24	4.07	3.95	3.85	3.78	3.72	3.62	3.52	3.42	3.37	3.31	3.26	3.20	3.14	3.08
	11	6.72	5.26	4.63	4.28	4.04	3.88	3.76	3.66	3.59	3.53	3.43	3.33	3.23	3.17	3.12	3.06	3.00	2.94	2.88
	12	6.55	5.10	4.47	4.12	3.89	3.73	3.61	3.51	3.44	3.37	3.28	3.18	3.07	3.02	2.96	2.91	2.85	2.79	2.72
	13	6.41	4.97	4.35	4.00	3.77	3.60	3.48	3.39	3.31	3.25	3.15	3.05	2.95	2.89	2.84	2.78	2.72	2.66	2.60
	14	6.30	4.86	4.24	3.89	3.66	3.50	3.38	3.29	3.21	3.15	3.05	2.95	2.84	2.79	2.73	2.67	2.61	2.55	2.49
	15	6.20	4.77	4.15	3.80	3.58	3.41	3.29	3.20	3.12	3.06	2.96	2.86	2.76	2.70	2.64	2.59	2.52	2.46	2.40
	16	6.12	4.69	4.08	3.73	3.50	3.34	3.22	3.12	3.05	2.99	2.89	2.79	2.68	2.63	2.57	2.51	2.45	2.38	2.32
	17	6.04	4.62	4.01	3.66	3.44	3.28	3.16	3.06	2.98	2.92	2.82	2.72	2.62	2.56	2.50	2.44	2.38	2.32	2.25
	18	5.98	4.56	3.95	3.61	3.38	3.22	3.10	3.01	2.93	2.87	2.77	2.67	2.57	2.51	2.45	2.39	2.32	2.26	2.19
	19	5.92	4.51	3.90	3.56	3.33	3.17	3.05	2.96	2.88	2.82	2.72	2.62	2.51	2.45	2.39	2.33	2.27	2.20	2.13
	20	5.87	4.46	3.86	3.51	3.29	3.13	3.01	2.91	2.84	2.77	2.68	2.57	2.46	2.41	2.35	2.29	2.22	2.16	2.09
	21	5.83	4.42	3.82	3.48	3.25	3.09	2.97	2.87	2.80	2.73	2.64	2.53	2.42	2.37	2.31	2.25	2.18	2.11	2.04
	22	5.79	4.38	3.78	3.44	3.22	3.05	2.93	2.84	2.76	2.70	2.60	2.50	2.39	2.33	2.27	2.21	2.14	2.08	2.00
	23	5.75	4.35	3.75	3.41	3.18	3.02	2.90	2.81	2.73	2.67	2.57	2.47	2.36	2.30	2.24	2.18	2.11	2.04	1.97
	24	5.72	4.32	3.72	3.38	3.15	2.99	2.87	2.78	2.70	2.64	2.54	2.44	2.33	2.27	2.21	2.15	2.08	2.01	1.94
	25	5.69	4.29	3.69	3.35	3.13	2.97	2.85	2.75	2.68	2.61	2.51	2.41	2.30	2.24	2.18	2.12	2.05	1.98	1.91
	26	5.66	4.27	3.67	3.33	3.10	2.94	2.82	2.73	2.65	2.59	2.49	2.39	2.28	2.22	2.16	2.09	2.03	1.95	1.88
	27	5.63	4.24	3.65	3.31	3.08	2.92	2.80	2.71	2.63	2.57	2.47	2.36	2.25	2.19	2.13	2.07	2.00	1.93	1.85
	28	5.61	4.22	3.63	3.29	3.06	2.90	2.78	2.69	2.61	2.55	2.45	2.34	2.23	2.17	2.11	2.05	1.98	1.91	1.83
	29	5.59	4.20	3.61	3.27	3.04	2.88	2.76	2.67	2.59	2.53	2.43	2.32	2.21	2.15	2.09	2.03	1.96	1.89	1.81
	30	5.57	4.18	3.59	3.25	3.03	2.87	2.75	2.65	2.57	2.51	2.41	2.31	2.20	2.14	2.07	2.01	1.94	1.87	1.79
40	5.42	4.05	3.46	3.13	2.90	2.74	2.62	2.53	2.45	2.39	2.29	2.18	2.07	2.01	1.94	1.88	1.80	1.72	1.64	
60	5.29	3.93	3.34	3.01	2.79	2.63	2.51	2.41	2.33	2.27	2.17	2.06	1.94	1.88	1.82	1.74	1.67	1.58	1.48	
120	5.15	3.80	3.23	2.89	2.67	2.52	2.39	2.30	2.22	2.16	2.05	1.94	1.82	1.76	1.69	1.61	1.53	1.43	1.31	
$\infty$	5.02	3.69	3.12	2.79	2.57	2.41	2.29	2.19	2.11	2.05	1.94	1.83	1.71	1.64	1.57	1.48	1.39	1.27	1.00	



---

## 9. BIBLIOGRAFÍA

---





---

## 9 BIBLIOGRAFÍA

ACT Test Panels Materials & Fabrication, <<http://www.acttpanels.com/gridnew.html>> (27 de febrero de 2007)

ASTM Standards, D 609 – 90, Preparation of Cold-Rolled Steel Panels for Testing Paint, Varnish, Conversion Coatings, and Related coating Products, Vol. 6.01, pp62, 1992

ASTM Standards, D 823 – 91, Producing Films of Uniform Thickness of Paint, Varnish and Related Products on Test Panels, Vol. 6.01, pp 103, 1992

Barnes H.A.; Hutton J.F.; Walters K., An Introduction to Rheology, Holanda: Elsevier Science, 1993

Blackmer Notice Technique 1101-G00f, Pompes AX40 – ASX40, Francia: Blackmer-Mouvex, 2001

Brookfield, More Solutions to Sticky Problems, U.S.A.: Brookfield Engineering Labs., Inc., 2005

Carrier, Serie 30GH y 30H, Manual de Operación, Mantenimiento y Averías, Francia: Carrier, 1997

Codelco Educa, <[http://www.coleduca.cl/técnico\\_profesional/metalurgia\\_extractiva/modulos/procesos/electroobtencion.html](http://www.coleduca.cl/técnico_profesional/metalurgia_extractiva/modulos/procesos/electroobtencion.html)> (23 de Febrero 2007)



---

Cruz A.P., Pruebas de Hipótesis para una Muestra, 1997, <<http://www.monografias.com/trabajos30/prueba-de-hipotesis/prueba-de-hipotesis>> (31 de enero de 2007)

Dana E.; Hurlbut C.S., Minerals and how to Study them, U.S.A.: Wiley & Sons Inc., 1949

De Nota H., Introducción a la Reología, <[http://www.ffyb.uba.ar/farmacotecnia%20I/Reologia/Introduccion\\_a\\_la\\_Reologia.htm](http://www.ffyb.uba.ar/farmacotecnia%20I/Reologia/Introduccion_a_la_Reologia.htm)> (11 de Abril de 2007)

Digiterm 100 3000542, Manual de Instrucciones, Barcelona: J.P. Selecta S.A., 2000

Dörr H.; Holzinger F., Bióxido de Titanio Kronos en Pinturas de Emulsión, traducción de Alfredo Daniel, Alemania: Kronos Internacional Inc., 1991

Du Pont de Nemours, US Patent 2581 414, 1947

Edwards W.H., Fine Media Mill Dispersion, U.S.A.: Premier Mill Corporation, 1994

García J., Cuadernos de Tecnología de Pinturas: Cuaderno II Pigmentos para Pinturas, España: AETEP, 2006

García J., Cuadernos de Tecnología de Pinturas: Cuaderno V Producción de Pinturas, España: AETEP, 2003

González O., Corrosión, 1997, <<http://www.monografias.com/trabajos3/corrosion/corrosion.shtml>> (23 de febrero de 2007)

Gutiérrez F., Manual de Instrucciones, España: SETA, 2003



---

Gutiérrez H.; De la Vara R., Análisis y Diseño de Experimentos, México: Mc Graw Hill Interamericana, 2003

Hidronautics, Hoja Técnica Membrane Element CPA2, 1998

52 K/J Thermometer, Manual de instrucciones, U.S.A.: John Fluke Mfg. Co Inc., 1986

J.P.T., 1966 nº 500

Kirk-Othmer, Enciclopedia de Tecnología Química: John Wiley & Sons Inc., 1998

KNF Neuberger, 2007, <<http://www.knf.de>> (15 de febrero 2007)

Langford M.; Morovich P.; Rothenberg L.; Truxillo C., JMP Software: Anova and Regression Course Notes, U.S.A.: SAS Institute Inc., 2003

Lossie U.; Nienburg D.; Pütz P., Life Sciences lab: Control Orientado de las Plantas de Biogás con la Ayuda del Analizador FOS/TAC, Junio 2009

Lozano E., Química e Industria: Algo más que Pinturas, 1999

Mab Industrial, Brookfield Notas de Aplicación, Barcelona: Mab Industrial, 1994

Machu W., Handbook of Electropaint Technology, London: Electrochemical Publications Limited, 1978

Malkin A.Y., "Rheology Fundamentals", Canadá: Chemtec Publishing, 1994



---

Menesson P., Technologie de la Fabrication dans les Industries de Dispersion, Francia: Erec, 1977

Método de Ensayo (PPG Ibérica, S.A., Serie 200) ME-C/254

Millipore Catalogue, 2007, <<http://www.millipore.com/catalogue.nsf/docs/NY2004700?open&lang=en>> (15 de Febrero 2007)

Molinero L.M., Bondad del Ajuste a una Normal, Transformaciones, Pruebas no Paramétricas, 2003, <<http://www.seh-lelha.org/noparama.htm>> (15 de marzo de 2007)

Montgomery D.C., Introduction to Statistical Quality Control, 5ª ed., U.S.A.: John Wiley & Sons Inc., 2005

Montgomery D.C.; Peck E.A.; Vinning G.G., Introducción al Análisis de Regresión Lineal, Traducción de V. González, México: Compañía Editorial Continental, 2002

Parker D.H., Tecnología de los Recubrimientos de Superficies, U.S.A: John Wiley & Sons Inc., 1965

Patton T.C., Paint Flow and Pigment Dispersion, 2ª Ed., U.S.A.: John Wiley & Sons Inc., 1979

Premier Mill Corp., Instruction Manual Prepared for the Premier SP-150 "Modified basic" Supermill 2, 1ª Ed, USA: Premier Mill Corp., 1994

Poliz R., Aplicación de Pintura por Electrodeposición Catódica, PPG 2001

Schoff C.K., Defectos en Superficie: Diagnóstico y Solución, Journal Coatings of Technology, 1999





---

Schramm G., A Practical Approach to Reology and Rheometry, 2<sup>nd</sup> Ed, Alemania: Gebrueder HAAKE GmbH, 2000

Solomon D.H., The Chemistry of Organic Film Formers, U.S.A.: Wiley, 1967

Torino H., Resumen del libro de estadística de Berenson y Levine, 1997, <<http://www.monografias.com/trabajos27/hipotesis/hipotesis.shtml>> (Agosto de 2005)

Turner G., Bentley J., Introduction to Paint Chemistry, 2<sup>nd</sup> Ed, Inglaterra: Chapman & Hall Ltd. 1980

Warren Rupp Inc. Catalogue, Service and Operating Manual Sandpiper Models PB1 ½-A & PB2-A, U.S.A.: Warren Rupp Inc., 1997

Weldon Dwight G., Failure Analysis of paints and coatings, Inglaterra: John Wiley & Sons Ltd, 2002

Widman Richard, Boletín nº57 Compresores de Frío-Su funcionamiento y Cuidado, <<http://www.widman.biz>> (1 de Mayo de 2008)

Yeates R.L., Pintado Electrolítico (Pintado por Electroforesis). Formulación y Aplicación de Pinturas, Traducción de J. Fernández Cañadas, España: Editorial River S.A., 1968

Zirconox, Hoja de seguridad MSDS, Jyoti, 2009

