

## Evaluación de los factores que inciden en el secado de un barniz de base alquídica

*Ana Fumero, Teodoro García*

*Grupo de Investigación en Gestión de la Calidad, Escuela Ingeniería Industrial, Facultad de Ingeniería.*

*Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela*

*Email: anafumero@cantv.net, tgarcia@uc.edu.ve*

### Resumen

Este trabajo tiene como finalidad evaluar los factores que afectan el secado y la identificación de la mejor combinación de estos factores a fin de garantizar un barniz para madera de base alquídica de acabado brillante aplicable en interiores y con un secado rápido, siguiendo el método Covenin 0690:1996, acorde a las exigencias del mercado. El estudio abarca la selección de resinas, la obtención de la ecuación de superficie de respuesta en función de las composiciones de resinas que integran el barniz, para las variables respuestas "tiempo de secado libre de huella" y "viscosidad" y la predicción de la respuesta óptima, incluyendo la variable "no volátiles de resina". El estudio se estructuró siguiendo la metodología de diseño de experimentos para superficies de respuesta en la sección de experimentos de mezcla, usando el diseño D-optimal, para experimentos con espacio de mezcla restringidos.

**Palabras clave:** Barniz de secamiento rápido, resinas alquídicas, superficie de respuesta, experimento de mezclas, diseño D-optimal, espacio de mezcla restringido.

## Evaluation of the factors that affect the drying of an alkyd base varnish

### Abstract

This work has as a purpose the evaluation of the factors that affect the drying and identification of the best combination of these factors in order to guarantee a shining varnish for finished wood of alkyd base, for interiors with a fast drying, following the Covenin method 0690:1996, according to market requirements. This study includes resin selection as well as obtaining an equation of response surface based on the resin compositions that form the varnish, for the response variables "drying time to the touch" and "Viscosity" and the prediction of optimal response, including the variable "nonvolatile of resins". The study was structured following experiment methodology design for response surface in the section of mixture experiments, using the D-optimal design, for experiments with spaces of restricted mixture.

**Keywords:** Varnish of fast drying, alkyds resins, response surface, mixture experiments, D-optimal design, spaces of restricted mixture.

## 1. INTRODUCCIÓN

Un barniz de base alquídica de secamiento rápido es un recubrimiento transparente, que al aplicarse en capa fina y secarse por evaporación, simultánea oxidación y polimerización de parte de sus constituyentes, se convierte en una película sólida. Los barnices están constituidos por resinas que sirven de agentes filmógenos de los otros constituyentes, solventes que sirven de vehículo y aditivos que proporcionan características adicionales a las resinas. Los barnices a base de resinas alquídicas se sustentan en polímeros de poliéster lineal modificados con ácidos grasos insa-

turados de aceites secantes o aceites (triglicéridos). Estas resinas aceleran el tiempo de secado para formar la retícula, gracias a la reacción con catalizadores del tipo sales metálicas del ácido 2-etil hexanoico, llamados comúnmente octoatos de metal (por ejemplo: cobalto, plomo, calcio y manganeso), generalmente también se usan otras resinas llamadas maleicas que tienen un rápido secado por evaporación y excelente brillo, y pertenecen al tipo de las que son elaboradas con esteres de colofonia saturados con anhídrido maleico. [13,15,16]. De la amplia gama de barnices para interiores que se encuentran en el mercado, los

barnices de secado rápido, van dirigidos a usuarios profesionales en el ramo de aplicación de recubrimientos para madera. La elaboración de estos recubrimientos con un nivel de secado óptimo, menor a una hora, es una propiedad indispensable en su formulación.

Los objetivos principales de este estudio son: el diagnóstico y la evaluación de los parámetros de formulación, tales como tipo y composición de los componentes del barniz (resinas, solventes y aditivos, tales como secantes, antipiel, etc.), la selección del diseño de experimentos adecuado, el relacionar las variables respuesta, tiempo de secado y viscosidad con los diferentes componentes de resinas presentes en la fórmula, manteniendo constantes las demás propiedades, hasta obtener la combinación óptima de los componentes que aseguren un secado rápido, a una viscosidad adecuada y con un alto contenido de sólidos, manteniendo constantes las demás propiedades, tales como, adherencia, brillo, etc.

### 1.1. El Problema

La actual formulación del barniz de secado rápido presenta fallas en el tiempo de secado ocasionando pérdida de participación en el mercado y disminución de la reputación de la empresa por insatisfacción del cliente (ver Figura 1). Mejorar el actual diseño de la formulación de acuerdo a los requerimientos del cliente, manteniendo la relación costo-calidad por medio de la evaluación cuantitativa y cualitativa de los parámetros de formulación, para así lograr un barniz de base alquídica para interiores, con acabado brillante y secado rápido, siguiendo el método Covenin 0690:1996 [8], representa la situación deseada.

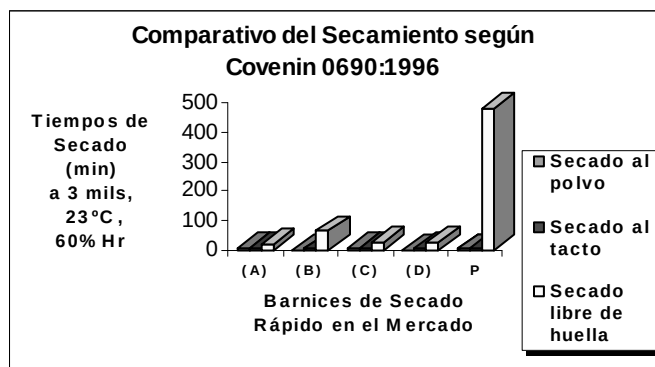


Figura 1. Estudio comparativo del barniz actual en estudio (p) con otros del mercado.

En la Tabla 1 se describen algunas de las características de calidad involucradas en la formulación de un barniz de secado rápido para interiores. El barniz en estudio (P) mantiene las propiedades, tales como: viscosidad, brochabilidad y apariencia de la película (generalmente se aplican con pistola), brillo, color, adherencia, estabilidad en el envase, etc., a excepción del tiempo de secado libre de huellas, que es el valor más representativo del tiempo total de secado.

El tiempo de secado del barniz se divide en los siguientes tiempos: secado al tacto, secado al polvo, secado libre de pegajosidad, secado libre de huellas, secado seco completo o duro y secado para el repintado. El secado al polvo y el secado al tacto, dependen principalmente de los secadores catalíticos o de superficie, tales como el octoato de cobalto y manganeso y de los secadores auxiliares, tales como el octoato de calcio, además de la cinética del secado de la solución polímero-solvente, donde el barniz actual cumple las especificaciones del mercado. El secado libre de huella obedece a la cantidad de secadores de reticulación o de profundidad, tales como el octoato de plomo, a la cinética del secado de la solución polímero-solvente, es decir, del balance de solventes y al tipo de solventes compatibles con las resinas utilizadas (con coeficientes de difusión en el polímero similares) y del balance apropiado en las composiciones de las resinas utilizadas para el barniz, con diferentes mecanismos de secado, cuyo valor actual no es aceptable para barnices de secamiento rápido. Es por ello que el estudio se delimita a la selección y experimentación con las resinas involucradas en la formulación [13,14, 15, 16].

### 1.2. Enfoque Estadístico del Problema

El diseño experimental se usa para determinar el balance óptimo en las composiciones de las resinas y construir la superficie de respuesta a fin de ofrecer el resultado esperado.

Dentro de este contexto, cuando la respuesta depende de las proporciones de los ingredientes, los diseños factoriales no tienen la misma sensibilidad, ya que solamente ofrecen la visión del comportamiento de la proporción de los ingredientes pero no la cantidad total sobre la fórmula.

Tabla 1. Identificación de algunas características de calidad de un barniz de secamiento rápido.

| Variabes                                         | Definición Operacional                                                                                                                                                                        | Dimensiones (Unidad)    | Método                                                                                      | Especificaciones                                                                                                                                                                                                          |
|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Secado</b>                                    | Formación de película uniforme y dura donde no se aprecia la marca de la huella.                                                                                                              | Tiempo (Min.)           | Covenin 0690:1996 [7]<br>Determinación de los tiempos de secamiento                         | Secado libre de huella 30 min. a 25°C<br><br>Otros tiempos de secado.<br>Tacto: 10 min. a 25°C<br>Seco: 2 horas a 25°C                                                                                                    |
| <b>Viscosidad</b>                                | Medida de la resistencia a fluir que tiene el barniz                                                                                                                                          | Tiempo (Seg.)           | Covenin 0751:1999 [4]<br>Determinación de la viscosidad mediante el viscosímetro Copa Ford. | Viscosidad Copa Ford 4 [ 40 – 120 ] seg. A 25°C                                                                                                                                                                           |
| <b>Brochabilidad y apariencia de la película</b> | Medida de la apariencia de la película en términos de ampollamiento, arrugamiento, nivelación, escurrimiento o cortina y facilidad de aplicación con la brocha o rodillo.                     | Adimensional            | Covenin 0472:1993 [3]<br>Determinación de la brochabilidad y apariencia de la película.     | Sin formación de burbujas.<br>Sin formación de corrugado.<br>Sin formación de líneas que no nivelen.<br>Sin escurrimiento en paredes verticales.<br>Fácil de aplicar con la brocha.<br>(Generalmente se aplica a pistola) |
| <b>Brillo</b>                                    | Sensación que percibe el ser humano al observar la luz reflejada por una superficie, a la manera de un espejo.                                                                                | Adimensional            | Covenin 1142:1996 [11]<br>Determinación de brillo especular.                                | Brillante                                                                                                                                                                                                                 |
| <b>Color</b>                                     | Sensación experimentada por el observador al percibir la luz reflejada en forma difusa por el objeto observado. El color tiene tres características: el tono, la intensidad y la cromaticidad | Patrones Gardner (1-18) | Covenin 581:1981 [6]<br>Determinación del color Gardner.                                    | Color: [ 10 – 14 ]<br>Ámbar brillante                                                                                                                                                                                     |
| <b>Adherencia</b>                                | Propiedad del barniz para permanecer unido a la superficie                                                                                                                                    | Escala (1-5)            | Covenin 0404:1996 [2]<br>Determinación de la adhesión.                                      | Adherencia: 5 equivale a 100%                                                                                                                                                                                             |
| <b>Estabilidad en el envase</b>                  | Propiedad del barniz para no formar piel en el envase                                                                                                                                         | Adimensional            | Covenin 0682:1996<br>Determinación de la estabilidad en el envase.                          | Sin formación de piel.<br>Para una vida útil en el envase de 12 meses.                                                                                                                                                    |

En los experimentos de mezcla, la respuesta depende tanto de las proporciones de los ingredientes como de la cantidad total, por esto son la única opción válida estadísticamente para encontrar la respuesta óptima y su región de confianza [1].

El diseño de mezclas es el único diseño apropiado para relacionar composiciones de resinas, debido a que plantea la dependencia entre estas variables independientes o factores, cuando establece que la sumatoria de las composiciones de los factores debe ser igual a la unidad (1) o bien a otro valor inferior como el caso de estudio. Se seleccionó el diseño D-optimal para el experimento de mezcla, debido a que se aplica a regiones experimentales irregulares, ocasionado por las restricciones en los niveles

superior e inferior de las composiciones de resinas. Se escogió el modelo polinomial Scheffé cuadrático en el diseño D-optimal con la finalidad de optimizar, es decir, determinar la existencia o no de curvatura (cambios de pendiente) en la superficie de respuesta [1, 19, 20, 23].

## 2. EXPERIMENTOS DE MEZCLA D-OPTIMAL

Los diseños de experimentos suministran los mecanismos que permiten al experimentador considerar previamente los efectos de variabilidad indeseada y cómo obtener respuestas más significativas. En un experimento de mezclas se puede aplicar un diseño completamente aleatorizado o en bloques completos.

En relación al arreglo de tratamientos, el experimento de mezcla pertenece a la categoría de experimentos factoriales cuyo objetivo es identificar los factores significativos y no significativos que afectan el proceso o producto a estudiar. Dentro de esta categoría, la metodología de superficie de respuesta incluye puntos factoriales y su función es explorar la combinación de niveles de los factores que proporcionan una condición operativa óptima del proceso o producto y es otra forma de investigar la influencia de los factores sobre la variable respuesta [19].

Sin embargo, cuando la respuesta depende de las proporciones de los ingredientes o componentes de la fórmula, los diseños factoriales y la metodología de superficie de respuesta no pueden adaptarse. La solución en estos casos se logra mediante una variante de los diseños de superficie de respuesta llamada experimentos de mezcla, en la cual los factores son los componentes o ingredientes de la mezcla, esto hace que los niveles de cada factor sean dependientes de los niveles de los otros factores. En estos casos, la respuesta es una propiedad de la mezcla resultante y deben ser satisfechas las siguientes restricciones:

$$0 \leq X_i \leq 1 \quad i = 1, 2, \dots, p \quad (1)$$

$$X_1 + X_2 + \dots + X_p = 1 \quad (2)$$

Estas restricciones definen la geometría de la región experimental. Para el caso de la Figura 2, se puede observar como un factorial  $2^3$ , que tiene 8 puntos, cuando se aplica la restricción para una mezcla, estos puntos se reducen a 3, transformándose la región experimental de un cubo en una superficie bidimensional de un plano triangular [18, 19].

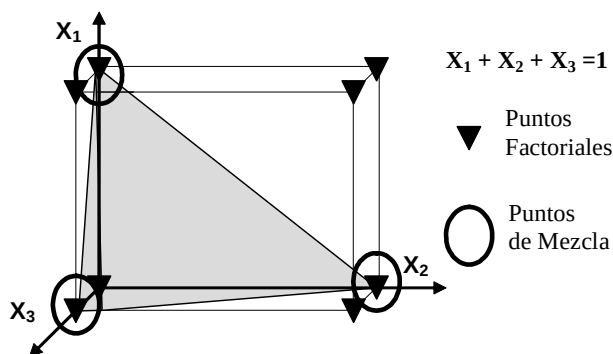


Figura 2. Espacio factorial restringido para mezclas de tres componentes.

Como el objetivo del experimento de mezcla es encontrar la formulación óptima a través del pronóstico de la variable dependiente en función de sus componentes, Scheffé adaptó los modelos polinomiales a la restricción No. 2 [22], transformando cada modelo en: lineal, cuadrático, cúbico o cúbico especial.

La estimación de los parámetros del polinomio del modelo de mezcla tanto para los componentes puros (bi) como los del efecto de interacción (bij, bijk), se realiza mediante el análisis de regresión múltiple, aplicando el método de los Mínimos Cuadrados. El diseño D-optimal, selecciona los puntos de diseño mediante un algoritmo de computación que se basa en criterios de optimización a fin de minimizar la inversa del determinante de la matriz información ( $|X'X|^{-1}$ ). Como resultado se obtiene la minimización de la varianza de los coeficientes estimados para el modelo especificado [18,19, 20, 21, 23].

### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1. Selección de las resinas (factores)

Se realizó un estudio de las mejores resinas que se ofrecen en el mercado en este ámbito, el cual se presenta en la Tabla 2. Las resinas seleccionadas fueron las correspondientes a los números (3), (5) y (7).

La selección se realizó con base en lo siguiente: la resina alquídica corta con 55% sólidos (5), por presentar menor tiempo de secado libre de huella al menor costo, tener excelente adherencia y brillo. La resina alquídica media de 36% de sólidos (3), por ofrecer el mejor secado en su tipo, poseer excelente brillo, flexibilidad y bajo costo. La resina maleica de 60% de sólidos (7), por tener el mejor secado en su tipo, brillo y aspecto de la película seca, a pesar de ser muy rígida.

#### 3.2. Selección de los niveles de los factores

El diseño experimental se usó para determinar el balance óptimo en las composiciones de las resinas, cuyos niveles se describen en la Tabla 3.

Tabla 2. Resultados de la evaluación fisicoquímica de las resinas preseleccionadas.

| Propiedades                       |           | Método COVENIN | Tipos de Resinas |        |        |        |        |        |       |       |        |
|-----------------------------------|-----------|----------------|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|
|                                   |           |                | (1)              | (2)    | (3)    | (4)    | (5)    | (6)    | (7)   | (8)   | (9)    |
| Color Gardner, max                |           | 581            | 5                | 4      | 5      | 3      | 6      | 6      | 9     | 6/7   | 7      |
| Viscosidad a 25°C Gardner-Holdt.  |           | 784            | Z3               | W      | Z5     | Z5 (-) | Z4(+)  | Z5(+)  | X (-) | W(-)  | H(-)   |
| Densidad, g/cc                    |           | 571            | 0,975            | 0,967  | 0,883  | 0,905  | 1,030  | 1,020  | 1,010 | 1,010 | 0,930  |
| No volátiles, %                   |           | 827            | 50,01            | 50,02  | 33,80  | 41,52  | 52,80  | 60,00  | 61,20 | 60,34 | 61,35  |
| Índice de Acidez, mgKOH/NV – max. |           | 572            | 10,0             | 15,0   | 15,0   | 15,0   | 12,0   | 15,0   | 38,0  | 30,5  | 2,1    |
| Secado a 23°C, 60% HR min.        | Al Polvo  | 1288 (*)       | 3,50             | 6,20   | 29,64  | 26,90  | 5,25   | 4,05   | 4,91  | 5,25  | 47,67  |
|                                   | Al Tacto  | 1288 (*)       | 4,65             | 6,98   | 54,30  | 67,44  | 6,17   | 5,70   | 5,35  | 6,30  | 71,27  |
|                                   | Seco, min | 1288 (*)       | 122,97           | 475,82 | 554,63 | 720,00 | 486,32 | 557,67 | 13,27 | 47,42 | 250,03 |
| Adherencia, adim                  |           | 404            | 5                | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 1     | 1     | 5      |

1. Resina Alquídica Corta de Tofa
2. Resina Alquídica Acrilada
3. Resina Alquídica Media de Soya de Alta Viscosidad al 36% sólidos
4. Resina Alquídica Media de Soya al 40% sólidos
5. Resina Alquídica Corta de Soya al 55% sólidos
6. Resina Alquídica Corta de Soya al 60% sólidos
7. Resina Maleica con 60% sólidos
8. Resina Maleica con 60% sólidos
9. Barniz Hidrocarbúrico Modificado con Aceite de Tung-Linaza

(\*) El secado de las resinas maleicas No. 7 y 8, no estuvo acorde con el método Covenin 1288 [12]. Los valores reportados se tomaron a una dilución del 40% de sólidos, sin la adición de secantes.

Tabla 3. Niveles de los factores seleccionados para el diseño.

| Tipo de Resina                                                         | Niveles (Inferior Superior) | Motivo                                                                                                                                                                |
|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Componente 1.</b><br>Alquídica Corta de Soya Secante al 55% Sólidos | 42,0                        | Un valor inferior reduce el cubrimiento deseado en la película seca además de la dureza que es necesaria para mantener la resistencia a la abrasión y la durabilidad. |
|                                                                        | 60,0                        | Un valor superior mejora el cubrimiento pero incrementa el porcentaje de sólidos de resina, lo que se traduce en un mayor costo del producto.                         |
| <b>Componente 2.</b><br>Alquídica Media de Soya Secante al 36% Sólidos | 0,0                         | Valor límite que sirve para determinar el mínimo valor de secado cuando no se incluye esta resina.                                                                    |
|                                                                        | 20,0                        | Un valor superior aumenta el tiempo de secado del barniz.                                                                                                             |
| <b>Componente 3.</b><br>Resina Maleica al 60% Sólidos                  | 11,5                        | Mejora la retención del brillo y el secado, por lo que no se recomienda usar concentraciones inferiores a este valor.                                                 |
|                                                                        | 20,0                        | Un valor superior reduce la adherencia.                                                                                                                               |

La sumatoria de estas composiciones se estableció en un valor fijo igual a un 77 % en peso de la fórmula total, permaneciendo constante el resto de los componentes del barniz; es decir, se distribuyó el 23% en peso faltante entre las cantidades de solventes y aditivos.

### 3.3. Selección de las variables respuestas

Las variables respuestas fueron definidas como:  $Y_1$ : Respuesta 1, Viscosidad, expresado en segundos, y siguiendo el método COVENIN 751 [4].  $Y_2$ : Respuesta 2, Tiempo de secado libre de huella, expresado en minutos, basado en el método COVENIN 690 [8].

Se consideró este tiempo a pesar de existir el tiempo seco completo y el tiempo para el repintado, debido a que es el más representativo del comportamiento del barniz de secado rápido, por ser el momento en donde no se observa la huella sobre la película y por ende, precede al tiempo de secado completo, en el que el sustrato se puede manipular sin causar daños en la aplicación, es decir, cuando no ocurre reblandecimiento, desprendimiento, arruga o cualquier otra evidencia de deterioro en la película.

Todas las pruebas de secado se realizaron a un espesor de película húmeda de 3 milésimas de pulgada y bajo condiciones ambientales de  $(23,5 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$  y  $(55 \pm 5) \%$  de humedad relativa.

$Y_3$ : Respuesta 3, no volátiles de resina, expresado en porcentaje, este resultado se obtuvo en forma teórica a partir de los sólidos individuales de cada resina, que se encuentran analizados en la Tabla 1, números 3, 5 y 7, según el método COVENIN 827 [10], con la finalidad de obtener el mayor cubrimiento de la película sobre el sustrato.

### 3.4. Diseño experimental

Seguidamente, en la Tabla 4 se presenta el diseño experimental de mezclas, tipo D-optimal, completamente aleatorio. El modelo polinomial Scheffé del diseño sugerido fue el cuadrático, se propusieron un total de 14 experimentos.

La optimización conjunta de las variables respuestas del experimento de mezcla, se realizó por medio de las funciones de deseabilidad.

Tabla 4. Diseño de experimentos de mezclas (%P/P).

| Orden Aleat | Ident | Tipo de Puntos | Componente 1. Alquí-dica Corta (Comp <sub>1</sub> ) | Componente 2. Alquí-dica Media. (Comp <sub>2</sub> ) | Componente 3. Malpica (Comp <sub>3</sub> ) |
|-------------|-------|----------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 14          | 1     | Vértice        | 42,00                                               | 15,00                                                | 20,00                                      |
| 6           | 2     | Centro         | 51,08                                               | 10,08                                                | 15,83                                      |
| 2           | 3     | Vértice        | 57,00                                               | 0,00                                                 | 20,00                                      |
| 8           | 4     | Axial CB       | 55,54                                               | 5,04                                                 | 16,42                                      |
| 11          | 5     | Vértice        | 45,50                                               | 20,00                                                | 11,50                                      |
| 5           | 6     | Vértice        | 45,50                                               | 20,00                                                | 11,50                                      |
| 10          | 7     | Cent M         | 49,50                                               | 7,50                                                 | 20,00                                      |
| 4           | 8     | Vértice        | 60,00                                               | 5,50                                                 | 11,50                                      |
| 13          | 9     | Vértice        | 57,00                                               | 0,00                                                 | 20,00                                      |
| 12          | 10    | Vértice        | 60,00                                               | 5,50                                                 | 11,50                                      |
| 1           | 11    | Vértice        | 42,00                                               | 15,00                                                | 20,00                                      |
| 7           | 12    | Axial CB       | 46,54                                               | 15,04                                                | 15,42                                      |
| 9           | 13    | Cent M         | 52,75                                               | 12,75                                                | 11,50                                      |
| 3           | 14    | Vértice        | 42,00                                               | 20,00                                                | 15,00                                      |

Fuente: Design-Expert 6 Trial Version

## 4. RESULTADOS

A continuación en la Tabla 5, se presentan los resultados del diseño experimental para las tres variables respuesta del estudio.

### 4.1. Ecuaciones que representan en el barniz alquí-dico a las variables respuesta “Viscosidad” y “Tiempo de secado libre de huella” a partir de las resinas utilizadas

En la Tabla 6, se presenta para cada variable respuesta: comparación del grado de ajuste de la data obtenida respecto a los modelos polinomiales, la ecuación de predicción para la variable respuesta en términos de componentes actuales (proporciones originales conocidas) y el análisis de varianza para el modelo polinomial seleccionado.

La ecuación de predicción para la variable respuesta “Viscosidad”:

$$Y_1 = 1,52600111 * \text{Comp}_1 - 0,12385984 * \text{Comp}_2 - 0,60439744 * \text{Comp}_3 \quad (3)$$

donde

NV: No volátiles de Resina.

Comp<sub>i</sub>: Componente i: Composición, en porcentaje peso sobre peso (% p/p).

Comp<sub>1</sub>: Alquílica Corta

Comp<sub>2</sub>: Alquílica Media

Com<sub>3</sub>: Maleica

La ecuación de predicción para la variable respuesta “Tiempo de secado libre de huella” es:

$$Y_2 = 7,9989249 \cdot \text{Comp}_1 - 8,5190691 \cdot \text{Comp}_2 - 21,3068261 \cdot \text{Comp}_3 \quad (4)$$

## 4.2. Ecuación que representa en el barniz alquílico a la variable respuesta “Porcentaje de sólidos no volátiles de resina” a partir de las resinas utilizadas

La variable, porcentaje de sólidos no volátiles expresado en porcentaje peso sobre peso de sólidos de resina se obtuvo en forma teórica. Por tanto, la ecuación de los no volátiles de resina para los componentes actuales, es la misma de la cual partieron los valores de la data experimental.

Tabla 5. Resultados del experimento.

| Orden Aleat | Ident. | Componente 1. Alq. Corta (%P/P) | Componente 2. Alq. Media (%P/P) | Componente 3. Maleica (%P/P) | Respuesta 1. Viscosidad (seg) | Respuesta 2. Secado libre huella (min) | Respuesta 3. No volátiles (%) |
|-------------|--------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------|
| 14          | 1      | 42,00                           | 15,00                           | 20,00                        | 49,52                         | 91,74                                  | 39,49                         |
| 6           | 2      | 51,08                           | 10,08                           | 15,83                        | 66,73                         | 103,76                                 | 40,07                         |
| 2           | 3      | 57,00                           | 0,00                            | 20,00                        | 75,35                         | 37,62                                  | 42,34                         |
| 8           | 4      | 55,54                           | 5,04                            | 16,42                        | 74,25                         | 80,58                                  | 41,08                         |
| 11          | 5      | 45,50                           | 20,00                           | 11,50                        | 57,42                         | 252,53                                 | 37,82                         |
| 5           | 6      | 45,50                           | 20,00                           | 11,50                        | 58,15                         | 274,74                                 | 37,82                         |
| 10          | 7      | 49,50                           | 7,50                            | 20,00                        | 59,03                         | 27,1                                   | 40,91                         |
| 4           | 8      | 60,00                           | 5,50                            | 11,50                        | 84,15                         | 343,87                                 | 40,58                         |
| 13          | 9      | 57,00                           | 0,00                            | 20,00                        | 73,52                         | 9,94                                   | 42,34                         |
| 12          | 10     | 60,00                           | 5,50                            | 11,50                        | 86,25                         | 321,43                                 | 40,58                         |
| 1           | 11     | 42,00                           | 15,00                           | 20,00                        | 53,73                         | 33,33                                  | 39,49                         |
| 7           | 12     | 46,54                           | 15,04                           | 15,42                        | 62,52                         | 220                                    | 39,09                         |
| 9           | 13     | 52,75                           | 12,75                           | 11,50                        | 72,03                         | 249,68                                 | 39,20                         |
| 3           | 14     | 42,00                           | 20,00                           | 15,00                        | 53,52                         | 203,13                                 | 38,12                         |

Tabla 6. Comparación del ajuste de los datos entre los modelos polinomiales (viscosidad).

| Modelo      | Suma de Cuadrados | Grados de Libertad | Cuadrados Medios | Valor F    | Prob > F |                  |
|-------------|-------------------|--------------------|------------------|------------|----------|------------------|
| Media       | 61270,7764        | 1                  | 61270,7764       |            |          |                  |
| Lineal      | 1710,53814        | 2                  | 855,26907        | 183,163912 | 0,0001   | Altamente Sig.** |
| Cuadrático  | 23,9590858        | 3                  | 7,98636192       | 2,33139953 | 0,1506   |                  |
| Esp. Cúbico | 9,44144015        | 1                  | 9,44144015       | 3,67921679 | 0,0966   |                  |
| Cúbico      | 4,95513421        | 3                  | 1,65171114       | 0,50790829 | 0,6977   |                  |
| Residual    | 13,00795          | 4                  | 3,2519875        |            |          |                  |
| Total       | 63032,6781        | 14                 | 4502,33415       |            |          |                  |

\*\* seleccionado

Tabla 7. ANOVA modelo lineal para la variable “viscosidad”.

| Fuente de Variación          | Suma de Cuadrados | Grados de Libertad | Cuadrados Medios | Valor F    | Prob > F |                   |
|------------------------------|-------------------|--------------------|------------------|------------|----------|-------------------|
| <b>Mod. de Mezcla Lineal</b> | 1710,53814        | 2                  | 855,26907        | 183,163912 | < 0,0001 | Altamente Signif. |
| <b>Residual</b>              | 51,3636101        | 11                 | 4,6694191        |            |          |                   |
| <b>Falta de Ajuste</b>       | 38,3556601        | 7                  | 5,47938002       | 1,68493268 | 0,3212   | No Signif.        |
| <b>Error Puro</b>            | 13,00795          | 4                  | 3,2519875        |            |          |                   |
| <b>Variación Total</b>       | 1761,90175        | 13                 |                  |            |          |                   |

Dev. Std.= 68,04777      R<sup>2</sup>= 0,7260179      R<sup>2</sup> Adj= 0,67620297      PRESS= 83162,3966  
 Media= 158,587143      C.V.= 42,9087559      R<sup>2</sup> Pred= 0,55266929      Prec. Adeq = 9,39378359

Fuente: Design-Expert 6 Trial Version

Tabla 8. Comparación del ajuste de los datos entre los modelos polinomiales (sec. L. de H).

| Modelo             | Suma de Cuadrados | Grados de Libertad | Cuadrados Medios | Valor F | Prob > F |                         |
|--------------------|-------------------|--------------------|------------------|---------|----------|-------------------------|
| <b>Media</b>       | 361.430,38        | 1                  | 361.430,38       |         |          |                         |
| <b>Lineal</b>      | 160.032,81        | 2                  | 80.016,40        | 43,17   | < 0,0001 | <b>Altamente Sig.**</b> |
| <b>Cuadrático</b>  | 10.026,77         | 3                  | 3.342,26         | 2,58    | 0,1262   |                         |
| <b>Esp. Cúbico</b> | 135,85            | 1                  | 135,85           | 0,09    | 0,7693   |                         |
| <b>Cúbico</b>      | 7.640,88          | 3                  | 2.546,96         | 3,94    | 0,1093   |                         |
| <b>Residual</b>    | 2.587,37          | 4                  | 646,84           |         |          |                         |
| <b>Total</b>       | 541.854,06        | 14                 | 38.703,86        |         |          |                         |

\*\* seleccionado

Tabla 9. ANOVA modelo lineal para la variable “Tiempo de secado libre de huella”.

| Fuente de Variación          | Suma de Cuadrados | Grados de Libertad | Cuadrados Medios | Valor F | Prob > F |                   |
|------------------------------|-------------------|--------------------|------------------|---------|----------|-------------------|
| <b>Mod. de Mezcla Lineal</b> | 160.032,81        | 2                  | 80.016,40        | 43,17   | < 0,0001 | <b>Signif.</b>    |
| <b>Residual</b>              | 20.390,87         | 11                 | 1.853,72         |         |          |                   |
| <b>Necesidad de Ajuste</b>   | 17.803,50         | 7                  | 2.543,36         | 3,93    | 0,1019   | <b>No signif.</b> |
| <b>Error Puro</b>            | 2.587,37          | 4                  | 646,84           |         |          |                   |
| <b>Var Total</b>             | 180.423,68        | 13                 |                  |         |          |                   |

Dev. Std.= 43,054797      R<sup>2</sup>= 0,886983      R<sup>2</sup> Adj= 0,866435      C.V.= 26,796202  
 Media= 160,675000      R<sup>2</sup> Pred= 0,819788      Prec.Adeq = 13,020335      PRESS= 32.514,551702

Fuente: Design-Expert 6 Trial Version

Cabe señalar que se incluyó esta variable en las especificaciones requeridas de la optimización, ya que de ella depende el cubrimiento del producto. La fórmula para su cálculo es:

$$NV_{Resina} = NV_{Alq.Corta} * Comp_1(Alq.Corta) + NV_{Alq.Media} * Comp_2(Alq. Media) + NV_{Maleica} * Comp_3(Maleica) \quad (5)$$

$$Y_3 = 0,528 * Comp_1 + 0,338 * Comp_2 + 0,612 * Comp_3 \quad (6)$$

### 4.3. Optimización de múltiples respuestas del modelo

Para el proceso de optimización conjunto de las variables respuestas del experimento de mezcla se usaron la funciones de deseabilidad y éstas, partiendo de las metas fijadas para cada variable y de la importancia que se le dé a las mismas permiten obtener soluciones factibles.

DESIGN-EXPERT Plot

Viscosidad  
 X1 = A: Alq. Corta  
 X2 = B: Alq. Media  
 X3 = C: Maleica

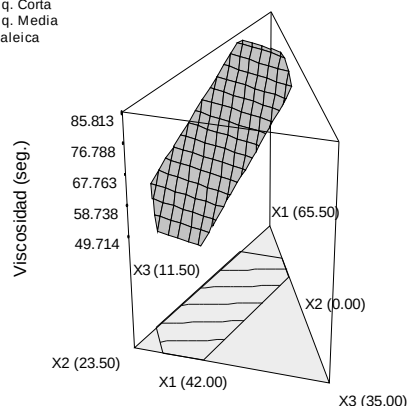


Figura 3. Gráfico de superficie de respuesta para la viscosidad.

DESIGN-EXPERT Plot

Secado L. Huella  
 X1 = A: Alq. Corta  
 X2 = B: Alq. Media  
 X3 = C: Maleica

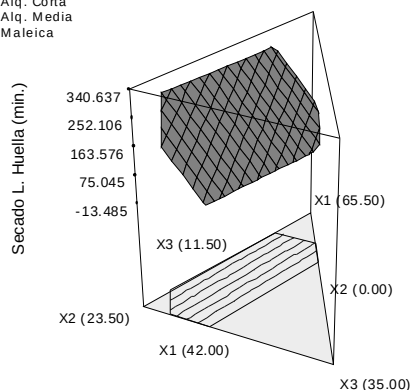


Figura 4. Gráfico de superficie de respuesta para el secado libre de huella.

DESIGN-EXPERT Plot

No Volátiles  
 X1 = A: Alq. Corta  
 X2 = B: Alq. Media  
 X3 = C: Maleica

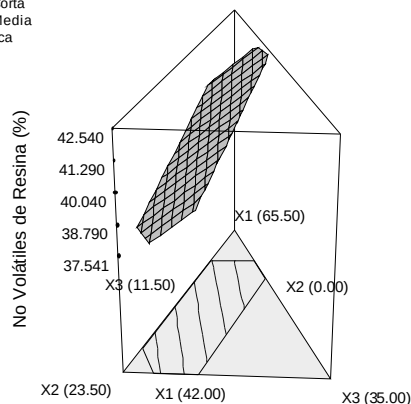


Figura 5. Gráfico de superficie de respuesta para los no volátiles de resina.

Se encontraron solo dos soluciones factibles y sus resultados se muestran en la Tabla 11.

DESIGN-EXPERT Plot

Overlay Plot  
 ● Design Points

X1 = A: Alq. Corta  
 X2 = B: Alq. Media  
 X3 = C: Maleica

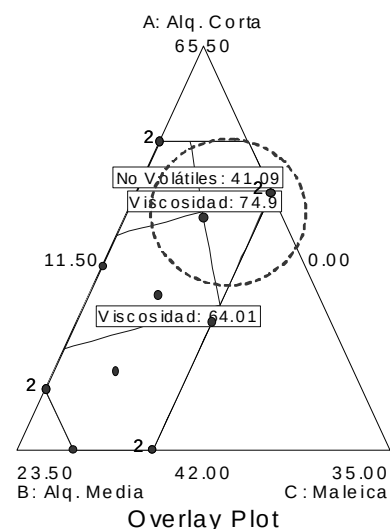


Figura 6. Gráfico de contorno de la representación gráfica de la solución 1.

## 5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para el diseño de mezclas D-optimal de tres factores con restricciones, asumiendo un modelo de regresión cuadrático, el mínimo valor obtenido del determinante de la inversa de la matriz  $X'X$  fue de  $1,015 \cdot 10^5$ , el cual es el valor que minimiza la suma de las varianzas de los coeficientes de regresión.

La ecuación de regresión obtenida para la variable respuesta "Viscosidad" a través del método de los mínimos cuadrados indica de acuerdo al análisis de varianza presentado en la Tabla 7, que los términos lineales del modelo son los únicos que tienen significación estadística para la región experimental seleccionada.

La superficie de respuesta estimada para la variable respuesta "Viscosidad" sigue el modelo lineal para los factores: Composición de resina alquídica corta, alquídica media y maleica, donde al validar estadísticamente el modelo de regresión lineal se encuentra que es altamente significativo, la prueba de falta de ajuste es no significativa y las pruebas de los estadísticos residuales se ajustan apropiadamente.

Tabla 10. Asignación de los parámetros de optimización.

| Nombre           | Meta        | Límite Inferior | Límite Superior | Peso del Lim. Inf. | Peso del Lim. Sup. | Importancia |
|------------------|-------------|-----------------|-----------------|--------------------|--------------------|-------------|
| Alq. Corta       | En el rango | 42              | 60              | 1                  | 1                  | 3           |
| Alq. Media       | En el rango | 0               | 20              | 1                  | 1                  | 3           |
| Maleica          | En el rango | 11,5            | 20              | 1                  | 1                  | 3           |
| Viscosidad       | En el rango | 49,52           | 86,25           | 1                  | 1                  | 2           |
| Secado L. Huella | Minimizar   | 9,94            | 343,87          | 1                  | 1                  | 5           |
| No Volátiles     | Maximizar   | 37,82           | 42,34           | 1                  | 1                  | 3           |

Tabla 11. Soluciones encontradas de la función de deseabilidad.

| Nº | Alq. Corta | Alq. Media | Maleica | Viscosidad | Secado L. Huella | No Volátiles | Deseabilidad |
|----|------------|------------|---------|------------|------------------|--------------|--------------|
| 1  | 57.00      | 0.00       | 20,00   | 74,8942    | 29,8028          | 42,3398      | 0,96238236   |
| 2  | 50.41      | 6.59       | 20,00   | 64,0196    | 33,2312          | 41,0866      | 0,84622383   |

Fuente: Design-Expert 6 Trial Version

En la Figura 3 para la variable “Viscosidad”, se puede observar una reducción en la concentración de la resina alquídica corta afecta negativamente a la viscosidad del sistema (barniz), debido a que tiene la mayor viscosidad de las tres resinas utilizadas. También se puede observar, que incrementos en la Concentración de resina maleica y de resina alquídica media reducen la viscosidad del sistema de mezcla.

Del análisis de la Tabla 8 y la Figura 4 se puede inferir que la superficie de respuesta estimada para la variable respuesta “Tiempo de secado libre de huella” es función lineal de los factores: Composición de resina alquídica corta, alquídica media y maleica, ya que de acuerdo con la Tabla 9 el modelo lineal de regresión múltiple resultó ser altamente significativo, la prueba de falta de ajuste no significativa y los estadísticos de los residuales no contradicen la idoneidad del modelo.

La Figura 4, es un plano recto que tiende a reducir el tiempo de secado a medida que se incrementa la concentración de resina maleica. Esto se debe a que la resina maleica tiene un secado por evaporación, diferente de las resinas alquídicas, que tiende a minimizar el efecto que producen las otras resinas.

La variable “Porcentaje de sólidos no volátiles en resina” expresado en porcentaje peso sobre peso de sólidos de resina, se obtuvo en forma teórica, por lo

tanto en la Figura 5, el modelo no presenta ningún tipo de desviación en la varianza de los datos.

En concordancia con todos los análisis anteriores, las funciones de deseabilidad indican que de las soluciones presentadas en la Tabla 11, la solución seleccionada debe ser la número 1, ya que con ésta se logra el menor tiempo de secado libre de huella, el más alto porcentaje de sólidos de resina y la viscosidad se mantiene en el rango obtenido.

Del proceso de optimización de las variables respuesta por medio de la funciones de deseabilidad, para viscosidad en el rango, tiempo de secado libre de huella mínimo y no volátiles de resina máximo, se deduce que la respuesta óptima (ver Figura 6) es aquella que elimina el uso de resina alquídica media ya que se encontró que la misma reduce la viscosidad, el contenido de no volátiles y aumenta el tiempo de secado del sistema al incrementar la concentración de la misma. Por otra parte, la tendencia es a maximizar la concentración de resinas; alquídica corta y maleica para maximizar el porcentaje de sólidos de resina y obtener el mayor cubrimiento de la película y de maleica solamente, para minimizar el tiempo de secado libre de huella.

De acuerdo a la validación del modelo se tiene que la solución obtenida satisface las demás propiedades en el barniz, tales como, brillo, rendimiento por galón, adherencia, resistencia al amarillamiento y

brochabilidad y apariencia de la película, esta última, teniendo en consideración que es un barniz de secamiento rápido.

## 6. CONCLUSIONES

La solución óptima encontrada de un secado libre de huella es igual a 30 min. Esta formulación específica ocurre cuando la concentración de resina alquídica corta de soya al 55% de no volátiles se encuentra a 57% P/P y de 20% P/P de resina maleica al 60% de no volátiles.

Todos los resultados encontrados están sujetos a la combinación fija de 23 % de solventes y aditivos, cualquier cambio en las concentraciones y tipos cambiará los resultados obtenidos para tiempos de secado libres de huella hasta 5 horas y de viscosidades hasta 180 min, manteniendo constantes las demás propiedades. También los resultados obtenidos se mantienen siempre que exista semejanza en las condiciones ambientales, espesor de la película y tipos de resinas utilizadas.

No se encontró ninguna formulación óptima que contenga resina alquídica media al 40% de no volátiles para la restricciones impuestas de viscosidad, adherencia y concentración máxima de 20% P/P de resina maleica.

Los modelos de mezcla obtenidos a través del diseño D-optimal para experimentos de mezcla, y representados a través del uso de gráficos de superficie de respuesta, resultaron ser efectivos para el estudio e interpretación de los resultados obtenidos.

Con la ayuda de los gráficos de superficie de respuesta para los modelos de mezcla que definen las variables respuestas se puede determinar la formulación óptima.

## REFERENCIAS

- [1] Anderson, M. J., Whitcomb, P. J. (October 21, 2002): "Mixture DOE uncovers formulations quicker". *Rubber and Plastics News*, pp. 15-16.
- [2] COVENIN 404 (1996): "Pinturas y productos afines. Determinación de la adhesión".
- [3] COVENIN 472 (1993): "Pintura y barnices. Determinación de la brochabilidad y apariencia de la película".
- [4] COVENIN 751 (1999) "Pinturas y productos afines. Determinación de la viscosidad mediante el viscosímetro Copa Ford".
- [5] COVENIN 572 (1993) "Determinación del índice de acidez".
- [6] COVENIN 581 (1981): "Determinación del color en la escala Gardner".
- [7] COVENIN 680 (1996): "Pinturas y productos afines. Determinación del contenido de material no volátil".
- [8] COVENIN 690 (1996): "Pinturas y productos afines. Determinación de los tiempos de secamiento".
- [9] COVENIN 784 (1980): "Determinación de la viscosidad con viscosímetro Gardner-Holdt".
- [10] COVENIN 827 (1981): "Resinas sintéticas. Determinación del contenido de materias no volátiles".
- [11] COVENIN 1142 (1996)
- [12] COVENIN 1288 (1978): "Resinas alquídicas. Determinación de secamiento al aire".
- [13] Diéguez, J. M. (Julio-Agosto 1997): "Acabado de la madera: Mecanismos de envejecimiento y temperatura de transición vítrea de los recubrimientos". *Asociación de Investigación Técnica de la Madera y el Corcho (AITIM), Boletín de Información Técnica*, No. 188, p.p 1-4.
- [14] Doumenc, F., Guerrier, B. (May 2001): "Estimating polymer/solvent diffusion coefficient by optimization procedure". *American Institute of Chemical Engineer (AIChE) Journal*. Vol. 47, No. 5, pp 984-993.
- [15] Guerrier, B., Bouchard, Ch., Allain, C., Bernard, C. (April 1998): "Drying kinetics of polymer films". *American Institute of Chemical Engineer (AIChE) Journal*. Vol. 44. No. 4, pp. 791-798.
- [16] Hein, R.W. (Marzo-Abril 2000): "Secadores para recubrimientos de altos sólidos". *Inpra Latina: Coating and Corrosion Control for Latin America*, p.p. 35-41.
- [17] Helseth, T. J., et al, *Design-Expert, Versión 6 Software for Windows*, Stat-Ease Inc., Minneapolis.
- [18] López, R., Ramírez, M., González, Félix., Martínez, A., Espinosa, T. (Septiembre-Octubre, 2002): "Una Región de Confianza para las Variables Explicatorias en Experimentos con Mezclas utilizando Calibración". *Agrociencia*. Vol. 36. No. 5, p.p. 579-592.

- [19] MONTGOMERY, Douglas (1.995). "Design and Analysis of Experiments". Quinta Edición. Editorial John Wiley & Sons, Inc. Estados Unidos de America.
- [20] Nalimov, V. V., Golikova, T. I., Mikeshina, N.G. (November 1970): "On practical Use of the Concept of D-Optimality". *Technometrics*, Vol. 12, No. 4, p.p. 799-812.
- [21] O'Neill, J., Borror, C., Eastman, P., Fradkin, D., James, M., Marks, A., Montgomery, D. (September-October 2000): "Optimal assignment of samples to treatments for robust design". *Quality and Reability Engineering International*. Vol. 16, No. 5, p.p. 417-421.
- [22] Scheffé, H. (1.958): "Experiments with mixtures". *Journal of Royal Statistical Society*. Vol 20, p.p. 344-360.
- [23] Titterington, D. M. (1975): "Optimal design: Some Geometrical Aspects of D-Optimality". *Biometrika*. Vol. 62, No. 2, p.p. 313-320.