

Evaluación de los factores que inciden en el comportamiento reológico de una suspensión de esmalte para baldosas

Jessika Espinoza⁽¹⁾, *Teodoro García*⁽¹⁾, *Morella Acosta*⁽²⁾

⁽¹⁾Grupo de Investigación en Gestión de la Calidad, Escuela Ingeniería Industrial, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia-Venezuela

⁽²⁾Departamento de Química, Estudios Básicos, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia-Venezuela
Email: jyespinoza@gmail.com, tgarcia@uc.edu.ve, morellaacosta@hotmail.com

Resumen

La obtención de la suspensión de esmalte, base para la elaboración de diferentes productos en una planta de gres, es una de las operaciones más importantes en el proceso de fabricación de baldosas. El comportamiento reológico inadecuado de la suspensión afecta el suministro a la línea, las operaciones de aplicación del producto y el acabado final. El propósito de esta investigación, fue encontrar una formulación que permita obtener un esmalte dentro de las especificaciones establecidas por la empresa, una vez concluida la operación de molienda. Se desarrolló un experimento de mezclas con superficie de espacio de mezcla restringido mediante la técnica D-optimal, seleccionando como factores las cantidades de aditivo desfloculante, de aditivo ligante y aditivo suspensivante. Se dejaron fijos los demás elementos de la formulación: la cantidad de agua y el compuesto base. Como variables respuesta se tomaron la viscosidad y el porcentaje de residuo. Las superficies de respuesta fueron evaluadas mediante la función de Deseabilidad, a través de la cual se obtuvieron tres soluciones con Deseabilidad = 1. La formulación se aplicó, primero a nivel piloto y luego a escala industrial. En la formulación ensayada a nivel industrial, la calidad aumento de un 83.42% a un 90.02% al chequear 2345 piezas seleccionadas.

Palabras Clave: Suspensión de esmalte, comportamiento reológico, experimento de mezclas, diseño D-optimal, espacio de mezcla restringido.

Evaluation of the factors affecting the rheologic performance of an enamel suspension for ceramic tiles

Abstract

Obtaining an enamel suspension, a main component of the different products from a ceramic tile factory, is one of the most important operations in the tile manufacturing process. The inadequate rheologic performance of the suspension affects the line's supply, the product applications and the final finish. The purpose of this research was to find the formula to obtain an obtaining an enamel suspension within the factory specification after the grinding operation. A mixture experiment with a surface of restricted mixture space using a D-optimal design was performed, selecting as factors the amount of deflocculant additive, ligand additive and a suspending additive. The remaining formula elements,; amount of water and the base compound, were maintained fixed. The viscosity and the percentage of residuals were considered as response variables. The response surfaces were assessed by means of the desirability function and three solutions were obtained with the desirability equal to 1. The formula was first applied at a pilot level and then at an industrial level. In the formula tested at an industrial level, the quality of the final finish was increased from 83.42% to 90.02%. This was verified for 2345 samples.

Key words: Enamel suspension, rheologic performance, mixture experiments, D-optimal design, restricted mixture space.

1. INTRODUCCIÓN

Un esmalte es un revestimiento cerámico constituido por finísimas capas vidriosas que recubren la superficie de la pieza normalmente con 0.15 a 0.5 mm de espesor. Se

forma cuando se aplica una suspensión de ciertas materias primas sobre el cuerpo cerámico y posteriormente se hornea a temperatura adecuada para que pueda fluir [4].

Siendo la reología la ciencia que trata la deformación y el flujo de masa, su importancia es obvia en los procesos cerámicos debido a la gran variedad de deformaciones que ocurren. Para conocer las características del esmalte producido, se debe tener información sobre las propiedades reológicas, particularmente en las características del flujo de suspensiones tanto en el sector de la planta dedicado a la elaboración de la pasta como en el dedicado a la elaboración de los esmaltes.

El proceso de preparación de los esmaltes consiste en someter la materia prima a una fase de molienda en molino de bolas de alúmina, hasta obtener la finura deseada. La molienda es un proceso muy importante, ya que determina las características de la suspensión [12]. Estas características van a depender de muchos factores, entre ellos: la naturaleza y propiedades de la materia prima; arcillas, caolines, feldspatos, fritas, colorantes y/o pigmentos, agua y aditivos, así como de la proporción y de las interacciones que se produzcan entre los mismos. Varios de estos factores en especial los productos denominados aditivos, son difíciles de controlar y pueden crear fluctuaciones en las propiedades reológicas de los esmaltes las cuales se evidencian al momento de su aplicación.

Los objetivos principales de este estudio son: la caracterización reológica del esmalte cerámico, la selección del diseño de experimentos adecuado y la obtención de la combinación óptima de los diferentes aditivos de la formulación. Esta combinación debe asegurar unas condiciones reológicas adecuadas conforme a los resultados de las variables respuesta: viscosidad y porcentaje de residuo, cuando se mantienen constantes los demás componentes.

1.1. El problema

La formulación del esmalte cerámico utilizado actualmente en la empresa presenta problemas que se reflejan al momento de descargar el molino, notándose valores fluctuantes en las propiedades físico-químicas y reológicas establecidas: viscosidad, densidad y porcentaje de residuo. Estos problemas tienen su origen en los porcentajes de aditivos suministrados. La viscosidad es muy importante ya que, guarda relación con factores del proceso como: la trituración, el tamizado de la suspensión de esmalte, las pérdidas por el material adherido a las paredes del molino y en los cuerpos molidores; es decir la eficiencia del molino. También esta relacionada con los defectos de aplicación tales como burbujas y huecos entre otros, que muchas veces pueden observarse sólo en el

producto terminado. La densidad esta relacionada con la dosificación de la suspensión sobre el bizcocho, la cual determina el espesor del revestimiento vítreo sobre la baldosa y los residuos deben estar dentro de un rango específico para poder ser aplicada la suspensión, pues tienen incidencia en el cubrimiento.

Los aditivos que se utilizan en la formulación del esmalte son: sal (suspensivante), tripolifosfato de sodio (desfloculante) y carboximetilcelulosa (ligante o aglutinante). Estos aditivos acondicionan el comportamiento reológico, controlan el tiempo de secado y la adherencia. Para corregir los problemas de formulación, debe obtenerse una combinación de aditivos tal que se produzcan las mejores condiciones reológicas en el esmalte para su manejo y dosificación en la línea de producción del proceso de monococción.

1.2. Enfoque estadístico del problema

Los diseños de experimentos permiten al investigador considerar previamente los efectos de variabilidad indeseada y mediante este control obtener respuestas estadísticamente significativas. En algunos diseños de tratamientos los factores son ingredientes de una mezcla en la que los porcentajes de cada uno deben sumar el 100%. Por lo tanto, los niveles de un factor no son independientes de los niveles de otros factores. Cuando la respuesta depende de las proporciones de los ingredientes, los diseños factoriales no tienen la misma sensibilidad, ya que no controlan la cantidad total sobre la fórmula. Al presentarse las condiciones antes señaladas, los experimentos de mezcla son la única opción estadísticamente válida para encontrar la respuesta óptima y su región de confianza, porque la variable respuesta depende tanto de las proporciones de los ingredientes como de la cantidad total [1].

Para controlar el diseño de mezclas se establece que la sumatoria de las composiciones de los factores debe ser igual a la unidad o bien a otro valor inferior como en el caso de estudio [1,8,10,14].

Se seleccionó el diseño D-optimal para el experimento de mezcla, debido a que se puede aplicar a regiones experimentales irregulares, ocasionadas por las restricciones en los niveles superior e inferior de las composiciones, además, es una alternativa económica frente a los diseños tradicionales, porque el número de ensayos requeridos es sustancialmente menor y los resultados obtenidos frecuentemente son buenas aproximaciones al óptimo [9]. 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, 6, 9,10].

2. EXPERIMENTOS DE MEZCLA D-OPTIMAL

La metodología de superficie de respuesta tiene como función explorar la combinación de niveles de los factores que proporcionan una condición operativa óptima del proceso o producto. Sin embargo, cuando en el experimento de mezcla la respuesta depende del uso restringido de las proporciones de los ingredientes de la formula, los diseños factoriales y la metodología de superficie de respuesta no pueden adaptarse al problema. La solución se logra mediante una variante de los métodos de superficie de respuesta llamada teoría del diseño óptimo [9], en la cual los criterios de optimalidad son identificados con letras del alfabeto. Particularmente el criterio D-optimal propone, que el diseño debe conservar las propiedades de la matriz de momentos no solo por la rotabilidad sino por el control de las varianzas y covarianzas. El diseño D-optimal, es un algoritmo de computación que utiliza como criterio para la selección de los puntos de diseño la minimización del determinante de la inversa de la matriz de información $|(X'X)^{-1}|$ y al hacer esto, también minimiza la varianza de los coeficientes de regresión estimados para el modelo seleccionado [6, 9].

En los experimentos de mezcla la respuesta que se obtiene es una propiedad de la mezcla resultante y deben ser satisfechas las siguientes restricciones:

Si x_1, x_2, \dots, x_p son las variables que representan las proporciones de los p componentes de la mezcla, los valores de las x_i están restringidas de forma tal que se cumple:

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

$$\sum_{i=1}^p x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_p = 1 \quad (2)$$

La geometría de la región experimental queda definida por las restricciones. En la Figura 1, puede observarse como los 8 puntos de un factorial 2^3 se reducen a 3 cuando se aplica la restricción para una mezcla. La región experimental que originalmente es un cubo, se convierte en la superficie bidimensional de un plano triangular [6, 7, 8,10]. Los modelos polinomiales fueron adaptados por Scheffé a la restricción (2), transformándola de acuerdo con cada modelo en: lineal, cuadrático, cúbico especial o cúbico [13].

Dentro de este contexto, la estimación de los parámetros del polinomio del modelo de mezcla tanto para los componentes puros (β_i) como los del efecto de interacción (β_{ij}, β_{ijk}), se realiza mediante el análisis de regresión múltiple, aplicando el método de los Mínimos Cuadrados [7, 9, 10, 11, 14]. Sin embargo, existen riesgos de mala estimación en la regresión si no se verifica la homogeneidad de la varianza del error experimental [5].

Cuando se trabaja con múltiples variables respuesta independientes, la obtención del óptimo queda sujeta al espacio común de soluciones. Si se construye una función de deseabilidad para cada variable respuesta y luego se calcula la media geométrica de los valores de las funciones para cada una de las condiciones en el diseño, entonces, aquellos valores de deseabilidad próximos al uno corresponderán a las mejores soluciones factibles. [3, 9]

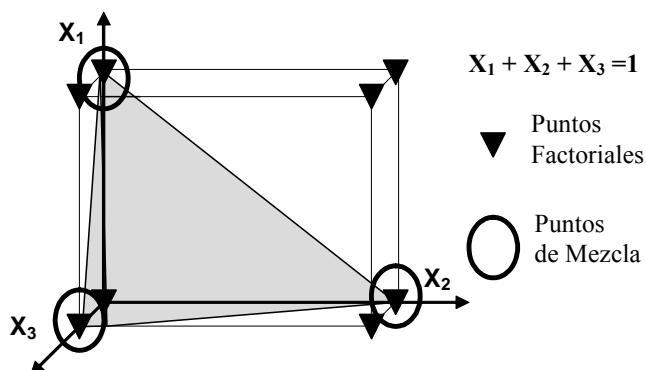


Figura 1. Espacio factorial restringido para mezclas de tres componentes

3. METODOLOGÍA

3.1 Caracterización reológica del esmalte cerámico

Se tomó una muestra del esmalte actual y empleando las directrices del laboratorio se procedió a determinar las propiedades físico-químicas y reológicas establecidas por la empresa, como son: viscosidad, densidad y porcentaje de residuos sólidos.

La viscosidad, parámetro reológico importante se midió con un viscosímetro capilar [2] (Copa Ford № 4) y un viscosímetro Brookfield DV-II+. Con los datos de viscosidad obtenidos con este último se realizó la curva característica del esmalte actual (ver Figura 2). Mientras que, la copa Ford se utilizó en los ensayos, pues las viscosidades de trabajo no son altas y además este es el instrumento utilizado en planta.

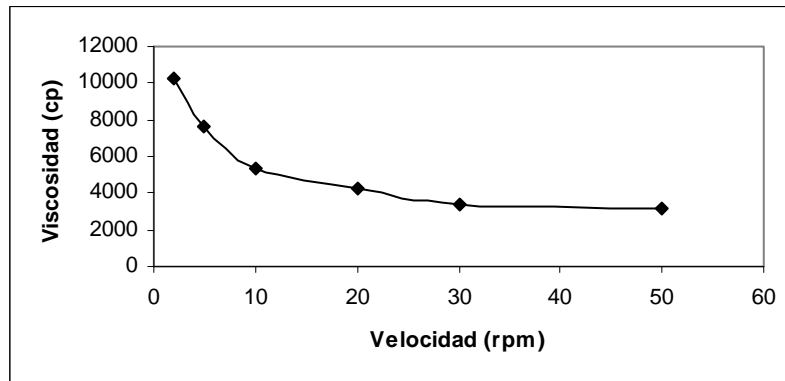


Figura 2. Gráfico de Viscosidad vs. Velocidad.

Tabla 1. Niveles de los factores seleccionados para el diseño.

Tipo de Aditivo	Niveles (Inferior/Superior)	Motivo
Componente 1. Tripolifosfato	0.0375	Un valor inferior aumenta la viscosidad y crea problemas desfloculación.
	0.15	Un valor superior crea problemas de sedimentación, efecto colateral ocasionado por la reducción de la viscosidad, de este aditivo desfloculante.
Componente 2. Carboximetilcelulosa	0.075	Un valor inferior crea problemas al momento de la aplicación. Como por ejemplo desconchado. Descuelgue y sedimentación en el molino.
	0.1875	Un valor superior aumenta la viscosidad.
Componente 3. Sal de uso Industrial	0.013	Valor sugerido según la de conductividad del agua a usar. Conductividad baja indica menor presencia de sales
	0.0266	Un valor superior crea problemas reológicos pues hay mayor presencia de sales disueltas (mayor conductividad) en el agua a utilizar.

Las variables respuesta fueron definidas como:

Y1: Respuesta 1, Viscosidad, expresado en segundos. (Temperatura 30°C)

Y2: Respuesta 2, Residuo, expresado en porcentaje.

3.3 Diseño experimental

El diseño experimental utilizado es de mezclas, tipo D-Optimal y con orden en los ensayos completamente al azar. El modelo polinomial Scheffé del diseño sugerido fue el cuadrático, se propusieron un total de 20 ensayos.

En la conducción del experimento se seleccionaron los equipos y se cuidaron una serie de factores externos importantes, entre ellos se tienen: (a) el tiempo de molienda el cual está determinado según las características finales que se quieran encontrar en la

suspensión a preparar. (b) las revoluciones por minuto del molino (velocidad) característica importante de los molinos rotatorios, ya que la molienda debe conseguirse por la rodadura de los cuerpos molidores que se encuentran en el interior y es por ello que, el molino debe girar a una velocidad a la cual el medio molidor se eleve por la pared lo suficiente para rodar de nuevo sobre si mismo. (c) el volumen de carga del molino donde el 45 a 50% del volumen útil del molino debe ser de cuerpos molturantes. (d) el diámetro y la distribución de los cuerpos molidores y el orden de adición, fueron establecidos según la normativa de la empresa.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 2 se presentan los resultados del diseño experimental.

Tabla 2. Resultados del experimento.

Orden Aleat	Ident.	Componente 1. STTP (%P/P)	Componente 2. CMC (%P/P)	Componente 3. SAL (%P/P)	Respuesta 1. Viscosidad (seg)	Respuesta 2. (%) Residuo
19	1	0.045	0.173	0.027	300.00	51.027
12	2	0.094	0.131	0.020	165.63	43.159
11	3	0.082	0.136	0.027	176.27	28.779
6	4	0.038	0.187	0.020	300.00	84.289
15	5	0.094	0.131	0.020	126.18	43.411
1	6	0.096	0.128	0.021	90.68	36.235
16	7	0.061	0.171	0.013	196.66	70.542
18	8	0.150	0.079	0.016	61.39	57.331
9	9	0.129	0.089	0.027	87.06	51.312
3	10	0.150	0.079	0.016	54.77	44.385
5	11	0.143	0.075	0.027	75.87	58.183
20	12	0.143	0.075	0.027	77.18	58.780
2	13	0.045	0.173	0.027	300.00	57.438
13	14	0.094	0.131	0.020	155.38	58.858
7	15	0.124	0.105	0.015	96.43	63.232
8	16	0.079	0.150	0.016	217.15	46.789
10	17	0.108	0.111	0.027	128.08	63.864
14	18	0.094	0.131	0.020	163.59	52.760
17	19	0.038	0.187	0.020	300.00	79.209
4	20	0.061	0.171	0.013	161.84	74.159

Para el diseño de mezclas D-optimal de tres factores con restricciones y asumiendo un modelo de regresión cuadrático, el mínimo valor obtenido del Determinante de $(X'X)^{-1} = 5.026 \times 10^7$, el cual es el valor que minimiza la suma de las varianzas de los coeficientes de regresión.

4.1. Ecuaciones que representan en el esmalte a la variable respuesta “Viscosidad”

Seguidamente se presenta para la variable respuesta: los valores obtenidos al realizar la comparación del grado de ajuste de la data obtenida respecto de los modelos polinomiales, la ecuación de predicción para la variable respuesta en términos de los componentes actuales (proporciones originales conocidas) y el análisis de varianza para el modelo polinomial seleccionado.

4.1.1. Variable respuesta “Viscosidad”.

Al realizar las comparaciones entre los ajustes de los modelos polinomiales, se escogió el modelo cúbico por ser el modelo significativo de mayor orden ($F = 5.06$ y $P\text{-valor} = 2.19\%$)

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

$$Y_1 = -23335,6 * \text{Comp}_1 - 15106,4 * \text{Comp}_2 + 27618008,5 * \text{Comp}_3 + 13506,7 * \text{Comp}_1 * \text{Comp}_2 - 183486623,6 * \text{Comp}_3 \text{Comp}_1 - 182750328,4 * \text{Comp}_3 \text{Comp}_2 + 597321185 * \text{Comp}_1 * \text{Comp}_2 \text{Comp}_3 + 29123,7 * \text{Comp}_1 * \text{Comp}_2 * (\text{Comp}_1 - \text{Comp}_2) + 301624666,3 * \text{Comp}_1 * \text{Comp}_3 * (\text{Comp}_1 - \text{Comp}_3) + 296649023,1 * \text{Comp}_2 * \text{Comp}_3 * (\text{Comp}_2 - \text{Comp}_3) \quad (3)$$

La superficie de respuesta estimada para la variable respuesta “Viscosidad” (3), sigue el modelo cúbico para los factores: Tripolifosfato de sodio, Carboximetilcelulosa y Sal, donde al validar estadísticamente se encuentra, que el modelo cúbico es altamente significativo, la prueba de falta de ajuste no es significativa y las pruebas de los estadísticos residuales se ajustan apropiadamente como se observa en la tabla 3.

Del gráfico de superficie para la variable “Viscosidad” Figura 3, se observó que un aumento en los porcentajes de CMC y Sal afecta negativamente a la viscosidad del sistema (esmalte), debido a que la misma tiene tendencia a valores muy altos. También se observó, que valores de tripolifosfato muy cercanos al límite inferior crea problema de desfloculación.

Tabla 3. ANOVA modelo cúbico para la variable “Viscosidad”.

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrados Medios	Valor F	Prob > F	
MODELO	1.315×10^5	9	14609.23	50.94	< 0.0001	Alt. Significativo
RESIDUO	2868.15	10	286.81			
Falta de Ajuste	1858.72	5	371.74		0.2595	No Significativa
Error Puro	1009.43	5	201.89			
VAR. TOTAL	1.343×10^5	19				

Dev. Std.=	16.94	$R^2=$	0.9787	$R^2 \text{ Adj}=$	0.9594	PRESS =	3.075×10^5
Media=	161.71	C.V.=	10.47	$R^2 \text{ Pred}=$	-0.1479	Prec. Adeq=	20.886

Fuente: Design-Expert 7 Trial Version

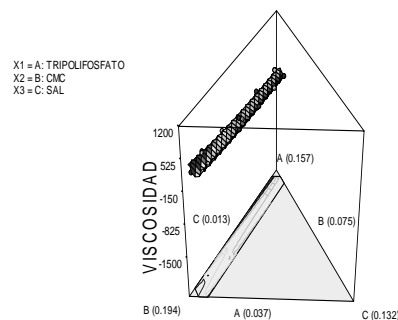


Figura 3. Superficie de respuesta para la viscosidad.

4.2. Ecuación que representa en el esmalte a la variable respuesta “Porcentaje de Residuo”.

La variable, porcentaje de residuo se obtuvo en forma teórica. Por tanto, la ecuación del porcentaje de residuo en la suspensión de esmalte para los componentes actuales, es la misma que aquella de donde partieron los valores de la data experimental. Cabe señalar que se incluyó esta variable en las especificaciones requeridas de la optimización, ya que de ella depende el cubrimiento del producto. La formula para su cálculo es:

$$\%R = \frac{MS}{RS} * 100 \quad (4)$$

Donde:

%R: porcentaje de residuo (%)

MS: masa de sólido seca (g)

Rs: Resto seco (g)

El resto seco se calcula a través de ecuaciones específicas y dependen de la densidad de la suspensión.

La variable “Porcentaje de residuo” en la Figura 4, se obtuvo en forma teórica, por lo tanto el modelo no presenta ningún tipo de desviación en la varianza de los datos.

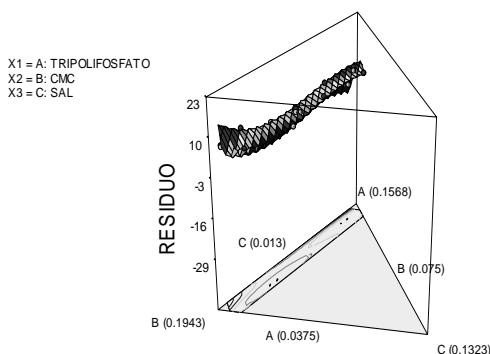


Figura 4. Gráfico de superficie de respuesta para el porcentaje de residuo.

Tabla 4. Asignación de los parámetros de optimización

Nombre	Meta	Limite Inferior	Limite Superior	Peso del Lim. Inf.	Peso del Lim. Sup.	Importancia
Tripolifosfato	En el rango	0.037519	0.15	1	1	3
Carboximetilcelulosa	En el rango	0.0754501	0.1875	1	1	3
Sal de uso industrial	En el rango	0.013	0.266	1	1	3
Viscosidad	En el rango	50	60	1	1	5
% Residuo	En el rango	5	6	1	1	4

Tabla 5. Soluciones encontradas mediante la función de deseabilidad

Nº	STTP	CMC	SAL	Viscosidad (s)	Residuo (%)	Deseabilidad
1	0.112	0.108	0.025	52,3152527	5,22496177	1
2	0.110	0.111	0.023	57,9843	5,53379	1
3	0.15	0.079	0.016	58,6356968	5,10566332	1

Fuente: Design-Expert 7 Trial Version

Al realizar el proceso de optimización de las variables respuesta por medio de la función de deseabilidad y siguiendo las restricciones presentadas en la tabla 4, se obtuvieron las tres soluciones presentadas en la tabla 5, las cuales presentan un valor de función de deseabilidad igual a 1(ver Figura 5).

4.3 Resultados a nivel piloto

Las soluciones teóricas (Tabla 5) se probaron primero a nivel piloto para escoger aquella que realmente reproduce los mejores resultados y luego, probarla a nivel industrial para confirmarlos. Se encontró que la solución 3 produjo los mejores resultados a nivel piloto (ver tabla 6 y Figura 6).

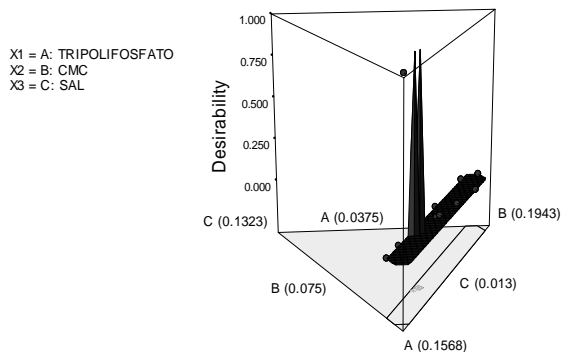


Figura 5. Función de deseabilidad

Tabla 6. Soluciones encontradas a nivel piloto

N°	STTP	CMC	SAL	Viscosidad (s)	Residuo (%)	Selección
2	0.11	0.111	0.023	98.63	5.54	
3	0.15	0.079	0.016	50	5.95	seleccionada

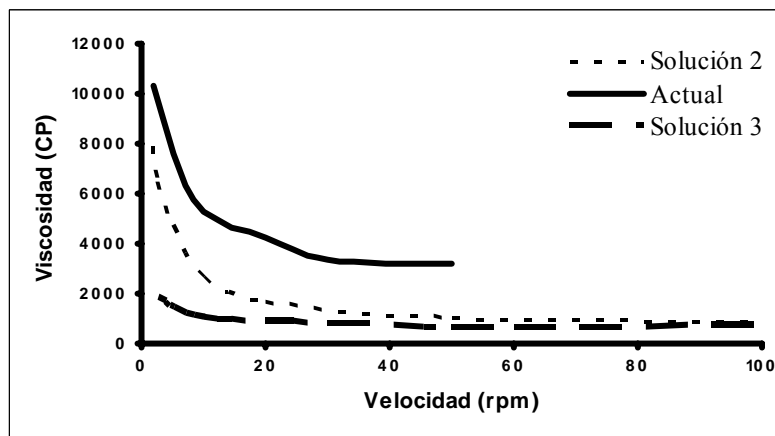


Figura 6. Curva de comparación de la viscosidad de las soluciones propuestas y estándar.

4.4 Resultados a nivel industrial.

Para la prueba a nivel industrial la empresa decidió probar con la solución 2 (ver tabla 5 o 6) debido a tres razones: la primera, porque a nivel industrial no resultaba viable trabajar con la solución 3 por tener un valor de CMC demasiado bajo, segundo, porque agregando agua se podía corregir en las tinas el exceso de viscosidad una vez transcurrido el tiempo en el cual la temperatura se estabiliza y tercero, porque la solución 3 (ver tabla 5 o 6) propone valores muy cercanos a los recomendados por el fabricante original del esmalte.

Al probar la solución 2 a nivel industrial se obtuvo de acuerdo con la Figura 7, que la formulación propuesta mejora la calidad resultante del proceso de fabricación al pasar de 83.42% a 90.02% de piezas buenas en una muestra de 2345 baldosas.

La formulación óptima a nivel piloto ocurre cuando los porcentajes en peso de los aditivos son: Tripolifosfato de Sodio 0,15%, Carboximetilcelulosa 0,079% y Sal 0,016%. Se obtiene una viscosidad de 50 segundos y un porcentaje de residuo de 5,95.

En la formulación ensayada a nivel industrial con los siguientes porcentajes en aditivos: 0,11% Tripolifosfato de Sodio, 0,11% Carboximetilcelulosa y 0,023% de sal; la viscosidad pudo ser controlada en las tinas y como resultado se obtuvo que la calidad de las baldosas aumento de un 83.42% a un 90.02% en un total de 2345 piezas seleccionadas.

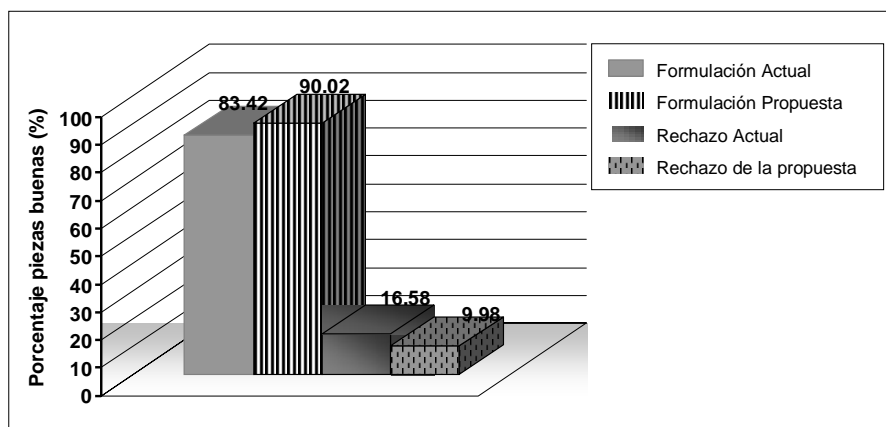


Figura 7. Comparación de los esmaltes con base a la calidad del producto elaborado.

5. CONCLUSIONES

Las formulaciones propuestas y preparadas a escala piloto presentaron un comportamiento reológico influenciado por la desfloculación. Cuando se alcanza un estado de mayor desfloculación en la suspensión disminuye la viscosidad aparente de la misma, aumenta la fluidez y mejora el comportamiento pseudoplástico y tixotrópico.

Todos los resultados encontrados están sujetos a la combinación fija de 0.24 % de aditivos, cualquier cambio en las concentraciones cambiará los resultados obtenidos. También los resultados obtenidos se mantienen siempre que exista semejanza en las condiciones de molienda, características fisicoquímicas del agua y características del compuesto base.

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.

6. REFERENCIAS

[1] ANDERSON, M. J., Whitcomb, P. J. (October 21, 2002): "Mixture DOE uncovers formulations quicker". Ruber and Plastics News, pp. 15-16.

- [2] COVENIN 751 (1999) "Pinturas y productos afines. Determinación de la viscosidad mediante el viscosímetro Copa Ford – Viscosidad Brookfield".
- [3] DERRINGER, G., Suich R. (1980): "Simultaneous Optimization of Several Response Variables". *Journal of Quality Technology* Vol. 12 N° 4, pp 214-219. October
- [4] HEVIA, R. Centritto, N. Durán, A. (2002). "Introducción a los Esmaltes Cerámicos" Faenza Editrice Iberica. S.L. Castellon
- [5] KHURI, A. (2006) "Mixed Response Surface Models With Heterogeneous Within-Block Error Variances". *Technometrics*, A ser publicado en Vol. 48, No. 2, May 2006, pp. 206-218
- [6] LAWSON, J., Madrigal, J., Erjavec, J. (1992). "Estrategias Experimentales para el Mejoramiento de la Calidad en la Industria". Grupo Editorial Iberoamérica. S.A
- [7] LÓPEZ, R., Ramírez, M., González, F., Martínez, A., Espinosa, T. (2002): "Una Región de Confianza para las Variables Explicatorias en Experimentos con Mezclas utilizando Calibración". *Agrociencia*. Vol. 36. No. 5, Septiembre-Octubre p.p. 579-592.
- [8] MONTGOMERY, D. (1.995) "Design and Analysis of Experiments". Fifth Edition. Edit. John Wiley & Sons, Inc.
- [9] MYERS, R., Montgomery, D. (1.995). "Response Surface Methodology". First Edition. Edit. John Wiley & Sons, Inc.
- [10] NALIMOV, V. V., Golikova, T. I., Mikeshina, N.G. (1970) "On practical Use of the Concept of D Optimality". *Technometrics*, Vol. 12, No. 4, November p.p. 799-812.
- [11] O'NEILL, J., Borrór, C., Eastman, P., Fradkin, D., James, M., Marks, A., Montgomery, D. (2000): "Optimal assignment of samples to treatments for robust design". *Quality and Reliability Engineering International*. Vol. 16, No. 5, September-October p.p. 417-421.
- [12] SACMI (Cooperativa Cerámica de Ímola) (2004) "Tecnología de aplicación cerámica". Faenza Editrice Iberica. S.L. Castellon.
- [13] SCHEFFÉ, H. (1.958): "Experiments with mixtures". *Journal of Royal Statistical Society*. Vol. 20, p.p. 344-360.
- [14] TITTERINGTON, D. M. (1975): "Optimal design: Some Geometrical Aspects of D-Optimality". *Biometrika*. Vol. 62, No. 2, p.p. 313-320.