

**UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA
INCORPORADA A LA U.N.A.M.
ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS**

**CARACTERISTICAS PARA DETERMINAR
LA CALIDAD DE PIGMENTOS
"NEGRO DE HUMO"
PARA LA INDUSTRIA DE PINTURAS Y TINTAS**

**TESIS
PARA OPTAR POR EL TITULO DE
QUIMICO
TERESITA DE JESUS ORTEGA CARRARA**

MEXICO, D. F.

1965



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA
INCORPORADA A LA UNAM
ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS

CARACTERISTICAS PARA DETERMINAR
LA CALIDAD DE PIGMENTOS
NEGRO DE FUMOS
PARA LA INDUSTRIA DE PINTURAS Y TINTAS

TESIS
PARA OPTAR POR EL TITULO DE
QUIMICO

TERESITA DE JESUS ORTEGA CARRARA

MEXICO, D. F.

1963

12113

***A la Asociación de Fabricantes de Pinturas y
Tintas por haber patrocinado esta Tesis.***

***Especialmente al Ing. Luis Ives Villegas, por
su cooperación y supervisión para realizar el
presente trabajo.***

CON GRATITUD

A MIS PADRES

SUMARIO :

El presente trabajo consta de un estudio detallado de los negros de humo: de su historia; de como se obtienen; a que usos se destinan; que características los distinguen y los métodos adecuados para determinarlos.

Considera además:

- a) El origen de la producción tanto extranjera como nacional.**
- b) El incremento de la nacional como substitutiva del producto extranjero y finalmente**
- c) Material de trabajo y estudios previos que puedan ser utilizados por la Dirección de Normas de la Secretaría de Industria y Comercio para la necesaria fijación de "Normas de Calidad" que garanticen a los consumidores: fabricantes de tintas, pinturas y otros, y a sus clientes finales la calidad adecuada de los productos en los cuales es indispensable el uso del negro de humo.**

CONTENIDO

Pág.

CAPITULO I

Introducción	13
--------------------	----

CAPITULO II

Generalidades:

Definición, composición	19
Historia	19
Métodos de Obtención:	21
De Canal	22
De Horno de Gas	25
De Horno Térmico	26
De Horno de Aceite	27
Propiedades Fundamentales:	
Tamaño de Partícula	28
Química Superficial	31
Estructura	33

CAPITULO III

Aplicaciones y Clasificación general:	37
Consumo	39
Usos:	
Hule	42
Pinturas	45
Tintas	47

CAPITULO PRIMERO

INTRODUCCION

CONTENIDO

	Págs.
CAPITULO I	
Introducción	13
CAPITULO II	
Generalidades:	
Definición, composición	19
Historia	19
Métodos de Obtención:	21
De Canal	22
De Horno de Gas	25
De Horno Térmico	26
De Horno de Aceite	27
Propiedades Fundamentales:	
Tamaño de Partícula	28
Química Superficial	31
Estructura	33
CAPITULO III	
Aplicaciones y Clasificación general:	37
Consumo	39
Usos:	
Hule	42
Pinturas	45
Tintas	47

CAPITULO IV

Métodos de Prueba:

Muestreo 53

Det. Físicas:

1 Textura 63
 2 Color 65
 3 Índice de Nigrómetro 67
 4 Poder Colorante 69
 5 Residuo de Tamizado 70
 6 Absorción de Aceite 75
 7 Peso Específico 77

Det. Químicas:

8 PH 80
 9 Humedad 81
 10 Materias Volátiles 83
 11 Cenizas 85
 12 Carbón Fijo 87

CAPITULO V

Clasificación y Especificaciones 91

CAPITULO VI

Conclusiones 93
 Bibliografía 97

CAPITULO PRIMERO

INTRODUCCION

Las exigencias crecientes del mundo moderno han determinado que las naciones procuren buscar la mayor independencia económica posible. México no puede, ni debe sustraerse a esta tendencia, y al efecto, hemos presenciado y seguiremos presenciando, cómo día a día, aparecen en el país actividades creadoras, que tienden a llegar a una economía cuya suficiencia y distribución, permita afrontar las necesidades vitales para proporcionar un mejor nivel.

Dentro de este panorama, encuadra claramente el progreso de nuestra industria química, impulsado por las necesidades de otras industrias, que coinciden con las del país, en marcha a un nivel económico más elevado.

La demanda de las industrias, editorial, de pinturas, hulera, cerámica, eléctrica, de plástico y otras, de sus indispensables materias primas, dio lugar a que en el año de 1963, se iniciara la producción nacional de negro de humo y que, en el primer año de operación, se cubriera el 38% del consumo total de dicho año, es decir, de 13,000 toneladas consumidas, se produjeron 5,000 en los meses que estuvo en marcha. En 1964, se requirieron 14,760 toneladas de las cuales la producción nacional aportó 13,000 toneladas, o sea el 88%. Finalmente, cabe decir que se espera que para el presente año de 1965, la producción nacional cubra un porcentaje mayor al 90% del consumo total.

Ahora bien, el negro de humo que la industria nacional demanda, tiene no menos de 30 tipos o variedades, atendiendo a los usos a que se destina, lo cual requiere una diversidad en los procesos o en la materia prima usada. Esto, a su vez, ha marcado la necesidad industrial complementaria del refinado, la cual, aun cuando incipiente, ya se ha puesto en marcha. Con ambas fuentes de producción y refinado, se cubren ya 13 tipos de los de mayor volumen de consumo, dentro de los 30 citados.

Como consecuencia de este fenómeno, la industria nacional consumidora de negro de humo, ha venido ajustándose en magnífica colaboración y en medida de lo posible, a las calidades aun no perfectamente, constantes de la producción nacional, además y también en lo posible, ha cambiado el uso de los tipos de bajo refinado, a los tipos que se producen ya en el país. Por lo que concierne a los tipos de alto proceso de refinado, que aún no se pue-

den substituir por los nacionales, concuerdan con los consumidores en el manejo dosificado de la importación indispensable de tales tipos faltantes.

Todo lo expuesto, lleva a la comprensión de la materia de ensayo o estudio de normalización de las especificaciones del "Negro de Humo" de la producción nacional, para que la inter-relación de sus productores, importadores y consumidores sea tal, que la nueva industria nacional y los usuarios del producto, proporcionen al consumidor final, artículos de suficiente calidad y especificaciones controladas.

Dentro de este cuadro, el presente trabajo enfoca básicamente, la normalización del Negro de Humo para las industrias de pinturas y tintas, aun cuando para ello se mencionen aspectos referentes a las necesidades de otras industrias.

CAPITULO SEGUNDO

GENERALIDADES

DEFINICION Y COMPOSICION

El negro de humo es un pigmento negro obtenido tanto por combustión parcial, como por descomposición térmica de hidrocarburos gaseosos y líquidos.

Al negro de humo, se le han asignado también, los nombres de: negro de gas, negro de gas natural, negro coloidal, negro de carbón, negro de hidrocarburo, etc.

Químicamente, es carbón bastante puro con cantidades variables de hidrógeno, oxígeno y un contenido inferior al 1% de cenizas.

Negro de Canal	83 - 95%	de carbón fijo
Negro de Horno	99 - 99.5%	" " "
Negros Térmicos	99 - 99.5%	" " "

Es un material inerte que puede ser usado en cualquier vehículo o con cualquier combinación de pigmento.

Físicamente, es un polvo fino de partículas esféricas con dimensiones coloidales.

Entre los pigmentos, el negro de humo, sobresale por su finísimo estado de división; bajo contenido de cenizas; peso específico reducido; alto poder tintóreo y su gran estabilidad a la luz y a la temperatura.

HISTORIA

Desde el siglo XVI A. C., se usaba un negro de carbón, como pigmento para tintas, pero un análisis realizado en el laboratorio del museo de El Cai-

ro, demostró que las tintas usadas por los egipcios, fueron preparadas a partir del carbón de origen vegetal o animal. Más adelante, 30 años A. C., Vitruvius, dio instrucciones para la preparación del carbón de lámpara, sin embargo se ha demostrado que no eran realmente negros preparados por depósito.

Los primeros en fabricar el negro por depósito, fueron los chinos, quienes preparaban tinta en barras, quemando aceite de tung o sésamo y haciendo chocar las llamas dentro de conos de porcelana lisos, el negro depositado en los conos, era separado tres o cuatro veces por hora con una pluma.

Los fabricantes de tintas de imprenta norteamericanos, observaron que al quemar gas artificial con una cantidad de aire limitada, se producía un carbón que daba como resultado una tinta muy negra y brillante.

Solamente hasta 1872, en New Cumberland, se empezó a fabricar el negro de humo en escala comercial, se producía por el método de canal, quemando gas natural y dejando chocar las flamas en una superficie metálica.

Hubo otros métodos, como el diseñado por R. Bood en 1863, en el cual, los quemadores estaban colocados en una pieza circular de esteatita, usando como superficie depositante, un pequeño disco que giraba lentamente.

E. R. Bood empezó a fabricar negro de humo, por un proceso de rodillos, consistente en quemar gas natural mediante boquillas de quemadores, frente a un rodillo que giraba continuamente.

También en este tiempo, se intentó fabricar el negro a partir del petróleo, quemando los vapores a través de mecheros de gas, sin embargo el método no dio resultado, pues el producto contenía partículas duras, lo cual limitaba su uso.

En 1913 Ferneless obtuvo una patente para producir negro de humo, calentando gas en una cámara por medio de serpentines a temperaturas tan elevadas que descompusieran el gas en carbón e hidrógeno.

Otra patente fue conferida a R. H. Uhlinger en 1919, para fabricar negro de humo e hidrógeno, calentando a presión atmosférica un hidrocarburo dentro de una cámara cerrada, forrada de un material refractario.

En 1945, se empezó a utilizar el proceso de horno de aceite a partir de hidrocarburos líquidos, que es el que en la actualidad tiene más importancia.

La producción en México, empezó en 1963, utilizando el método de horno de aceite.

METODOS DE OBTENCION

Actualmente existen cuatro métodos para obtener el negro de humo:

1. Método de canal o de depósito
2. Método de horno de gas
3. Método de horno térmico
4. Método de horno de aceite

Hasta hace 50 años se usaba casi exclusivamente el proceso de canal, pero al desarrollarse la industria del hule sintético, hubo una expansión del proceso de horno, y en la actualidad el 73% del negro de humo producido, se obtiene por el método de horno de aceite. La rápida declinación del proceso de canal se debió, principalmente, al aumento en el precio del gas natural y al bajo rendimiento del método.

MATERIAS PRIMAS

La principal materia prima para la fabricación de negro de humo, ha sido el gas natural, aunque en la actualidad se ha reemplazado por los hidrocarburos líquidos usados en el proceso de horno de aceite.

El gas natural es un subproducto del petróleo, y sale del pozo disuelto en aceite, por lo cual, pasa directamente a un separador de aceite-gas, el gas desprendido se bombea primeramente a una planta de absorción, donde el gas es privado de su contenido de gasolina, y después es llevado a la planta de negro de humo. Este gas está formado principalmente de metano (83 - 93%) y de etano (4 - 11%).

Antiguamente la calidad del negro de humo, dependía directamente de la riqueza del gas natural, pero ahora se ha logrado obtener cualquier calidad de negro con un mismo combustible, variando sólo las condiciones de operación.

Además del gas natural, se han usado como materia prima, los aceites de antraceno, obtenidos del alquitrán de hulla, sin embargo, ya no se usan por haber pocas cantidades disponibles y a precios elevados.

En los procesos de horno, se usan subproductos de la refinación del petróleo, los cuales deben ser altamente aromáticos y de calidad uniforme. Los aceites usados como materia prima, no deben contener exceso de compuestos oxigenados y nitrogenados, ni alto contenido de cenizas.

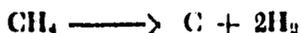
METODOS DE CANAL

El gas natural se quema en pequeños quemadores, dejando chocar las flamas con superficies metálicas. Las superficies metálicas son canales de fierro suspendidas del techo con sus caras planas hacia abajo y dotadas de un lento movimiento de vaivén.

Paralelamente a los canales y a una distancia de 5 a 19 cm., debajo de ellos están colocados los quemadores de gas; pueden usarse tres tipos de boquilla, cada boquilla dará una flama distinta. La siguiente tabla, indica los tipos de flama y las características de cada una.

Tipo de Flama	Características
Ala de Murciélago	Buen rendimiento, mínima fluctuación de la flama.
Cola de Pescado	La más alta calidad de negro de humo, el más finalmente dividido, menor rendimiento.
Redonda	Muy sensible a corrientes y cambios en la presión del gas. Los negros obtenidos se usan en la fabricación de tintas de litografía y de medios tonos. (Ver figura N° 1)

La reacción efectuada, es la siguiente:



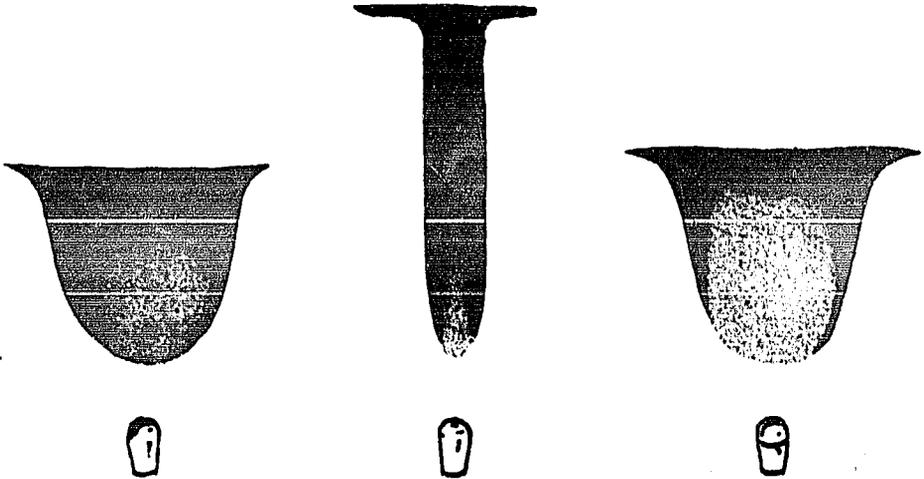


Fig. No. 1

FLAMAS TÍPICAS DEL PROCESO DE CANAL

A determinadas distancias hay unas tolvas fijas, transversales a los canales, provistas en su parte superior de unas hojas raspadoras que de tiempo en tiempo, recojen el negro depositado, dejándolo caer en las tolvas, de aquí es conducido mediante transportadores helicoidales a un equipo de ciclones, donde la materia extraña y la arena, se quitan por medios centrífugos.

En esta etapa el negro tiene una densidad aparente muy baja; su volumen se reduce por medio de agitación para eliminar el aire ocluido.

Los negros de canal se pueden obtener, en forma de polvo, con densidad de 1.7 a 1.8 y también en forma de perlitas. Algunas veces se proporcionan en forma de pasta.

La casa caliente o casa de quemadores, es un cobertizo de armazón de fierro en ángulo y techo en declive, cubierto con lámina. Dentro hay de 5 a 12 hileras de canales, el movimiento de estos canales, es suministrado mediante un mecanismo de engranaje y piñón, movidos por un motor eléctrico que está fuera de la casa caliente. Tanto la velocidad de movimiento, como el área de los canales influyen en la calidad y rendimiento del negro producido.

A lo largo de toda la construcción, hay ventilas o puertas corredizas que controlan el abastecimiento de aire y la ventilación del local.

Una planta está constituida por 10 ó 12 unidades con 30 casas de quemadores cada una.

Rendimiento y calidad:

El método de canal produce el negro de máxima intensidad de color y máxima propiedad reforzadora; produce negros con un diámetro de partícula de 7 a 30 milimicras.

El rendimiento del método es de 3 - 5%.

Las propiedades de los diversos grados de negros dependen en gran parte, del tamaño de la partícula, el cual a su vez, depende de las siguientes condiciones de fabricación:

- El promedio de peso molecular del gas usado - mientras menor sea ese promedio, menor será el rendimiento y el tamaño de la partícula.
- El tamaño y forma de las boquillas, la distancia entre ellas y la temperatura de la flama.

— La distancia de las boquillas al canal — al aumentar la distancia se reduce el tamaño y el rendimiento, esto se debe a la estructura de la flama de difusión.

La zona amarilla, que es donde se forma el negro por desintegración, está rodeada de una zona exterior azul de combustión total. En una llama libre, el negro se consume al pasar por la zona azul, cuando la flama es cortada por una superficie metálica, la zona azul se retraerá, permitiendo que el negro pase y se deposite en dicha superficie. Al aumentarse la distancia, hay más difusión de oxígeno en la zona amarilla y más cantidad de negro pasará a la zona azul.

— La cantidad de aire que entra al proceso — pues al permitir mayor entrada de aire, aumentará la floculación de las flamas y se intensificará la combustión, reduciendo el rendimiento.

Los negros de canal se caracterizan por: un diámetro de partícula ultrafino; grandes áreas superficiales; un alto índice de negrura; una absorción elevada y un poder colorante extraordinariamente alto.

METODO DE HORNO DE GAS

El principio que rige la producción del negro de humo por combustión de horno, es igual al del procedimiento de canales. El negro se forma en una flama de difusión, mediante combustión incompleta. En lugar de usar muchas flamas como en el método anterior, se efectúa la combustión en una sola flama dentro de un horno revestido de un material refractario. La flama proporciona al horno una temperatura de 1360°, a esta temperatura se efectúa la desintegración del hidrocarburo, produciéndose así, las partículas de carbón.

El negro se encuentra suspendido en los gases de reacción bióxido, monóxido de carbono, hidrógeno y vapor de agua. Estos gases pasan a una torre de enfriamiento que reduce la temperatura por medio de aspersion de agua, hasta 230°C. El negro de humo obtenido, se separa por medio de precipitadores electrostáticos, y colectores de ciclón, siendo después, transportada a la maquinaria de granulación o de empaque.

Rendimiento y calidad:

Rendimiento: 30 – 40%.

Este método produce negros de mucho mayor tamaño de partícula, que los del método de canal.

La finura y estructura del negro se controlan variando el tamaño de la flama, la velocidad de alimentación, la composición del hidrocarburo y la temperatura del horno.

La relación aire-gas, influirá en el tamaño de la partícula y en el rendimiento; mientras mayor cantidad de aire entre al horno, más alta será la temperatura y más bajo el rendimiento, y el tamaño de partícula.

Debido al agua de enfriamiento, que contiene sales, el negro obtenido, tiene una mayor cantidad de cenizas.

El negro obtenido por este método, tiene un pH mayor al producido por el método de canal, lo cual es debido al contenido más bajo de materias volátiles.

METODO DE HORNO TERMICO

Es un proceso cíclico e intermitente de descomposición térmica de metano o acetileno, en sus componentes.

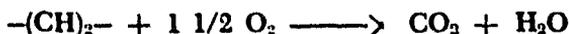
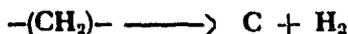
El sistema consta de un horno, una cámara de combustión, una torre de enfriamiento, un precipitador eléctrico y una unidad de filtración. Primero se calienta el horno a una temperatura de 900° a 1400°, mediante la combustión de algún gas mezclado con aire. Después se suspende la combustión y se introduce al horno el hidrocarburo que se va a descomponer. El negro suspendido en los gases pasa a un enfriador, donde se rocía con agua, luego se precipita por medios eléctricos y por último, se recoge en filtros de lona.

Rendimiento y Calidad:

El proceso tiene un rendimiento de 30 – 50%, produce un negro de mayor tamaño de partícula 180-470 milimicras, tiene un peso específico alto y es de color grisáceo.

METODO DE HORNO DE ACEITE

Reacción:



Este proceso se ha derivado del proceso de horno de gas, surgió en 1945, y difiere solamente en la materia prima utilizada, que en este caso, es una mezcla cuidadosamente carburada de aceite, hidrocarburos gaseosos y aire.

Una planta de horno de aceite, consta de tres secciones:

1. El horno que produce el negro
2. Una sección de enfriamiento y de separación para recoger el negro de la corriente de gases.
3. La sección de granulado y empaque.

La materia prima se introduce al horno por atomización a presión, por otro lado se proporciona la mezcla de aire y combustible, para suministrar el calor necesario para la desintegración térmica del aceite en carbón o hidrógeno.

El negro se enfría por aspersión de agua, después se flocula en un precipitador electrostático y se recoge en colectores de ciclón.

Rendimiento y Calidad:

El rendimiento de este método es de 60%

Influyen principalmente: la dilución de la materia prima, el diseño mismo del horno, la temperatura del horno, y la relación aire combustible.

El negro obtenido, se puede dejar en polvo o ser convertido en "perlitas" por medio de agitación del polvo en seco, dentro de un tambor, o bien, por un proceso húmedo en el cual se añade suficiente agua para humedecer el polvo, se agita la mezcla en un equipo especial hasta que la masa se convierte en bolitas esféricas, que pasan a un secador rotatorio.

PROPIEDADES FUNDAMENTALES

Existen tres propiedades fundamentales, de las que depende el comportamiento de los negros de humo en las pinturas y tintas. Estas propiedades son:

1. Tamaño de partícula (Ver figura N° 2)
2. Química superficial
3. Estructura (Ver figura N° 2)

TAMAÑO DE PARTICULA

El tamaño de partícula del negro de humo, se encuentra dentro del rango de los coloides. Debido a este fino estado de división, es por lo que el negro, tiene un alto poder colorante y excelentes propiedades para el reforzamiento del hule.

Un microscopio ordinario, sólo revela que son partículas coloidales, sin determinar cual es su tamaño exacto, el ultramicroscopio muestra que el negro desarrolla el típico movimiento browniano, por catforesis se demostró que las partículas viajaban con una velocidad característica de los coloides.

Sólo el microscopio electrónico, pudo medir exactamente el diámetro de las partículas, que varía entre 7 y 500 mileras, y reveló también que tenían formas esféricas.

Los diámetros reportados en la tabla de especificaciones son valores de promedios aritméticos:

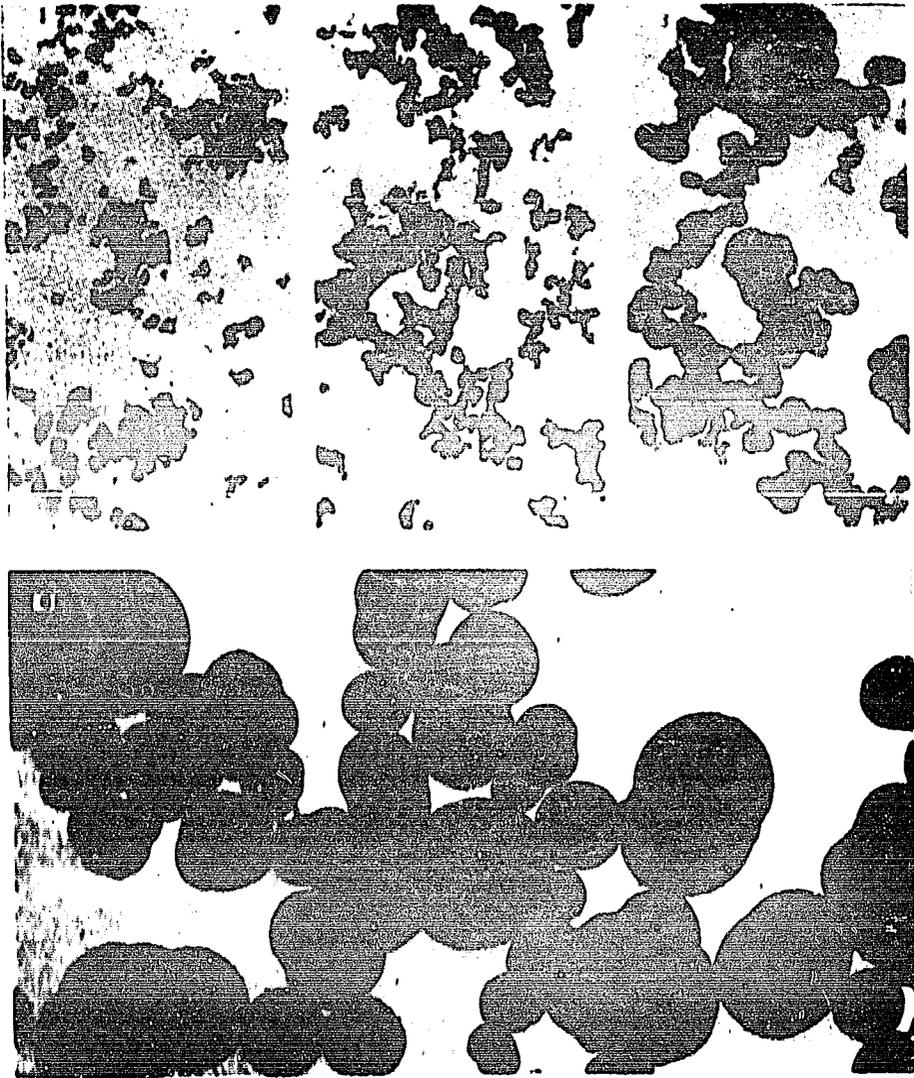
$$D_n = \frac{\sum d^n}{n}$$

ad

n = número de partículas
n - diámetro

Las partículas de una muestra determinada de negro de humo, no tienen diámetros uniformes, sino que presentan una cierta distribución de tamaño (Ver figura N° 3).

Debido a la gran variedad de tamaños, se encuentran disponibles negros para muy diferentes usos, según las propiedades requeridas.



(10,000 Å)

Fig. No. 2

MICROGRAFIAS DE NEGROS DE HUMO

- 1.— Negro de canal color mediano.
- 2.— Negro de horno de aceite para Refuerzo.
- 3.— Negro de horno de gas para semirrefuerzo.
- 4.— Negro Térmico mediano.

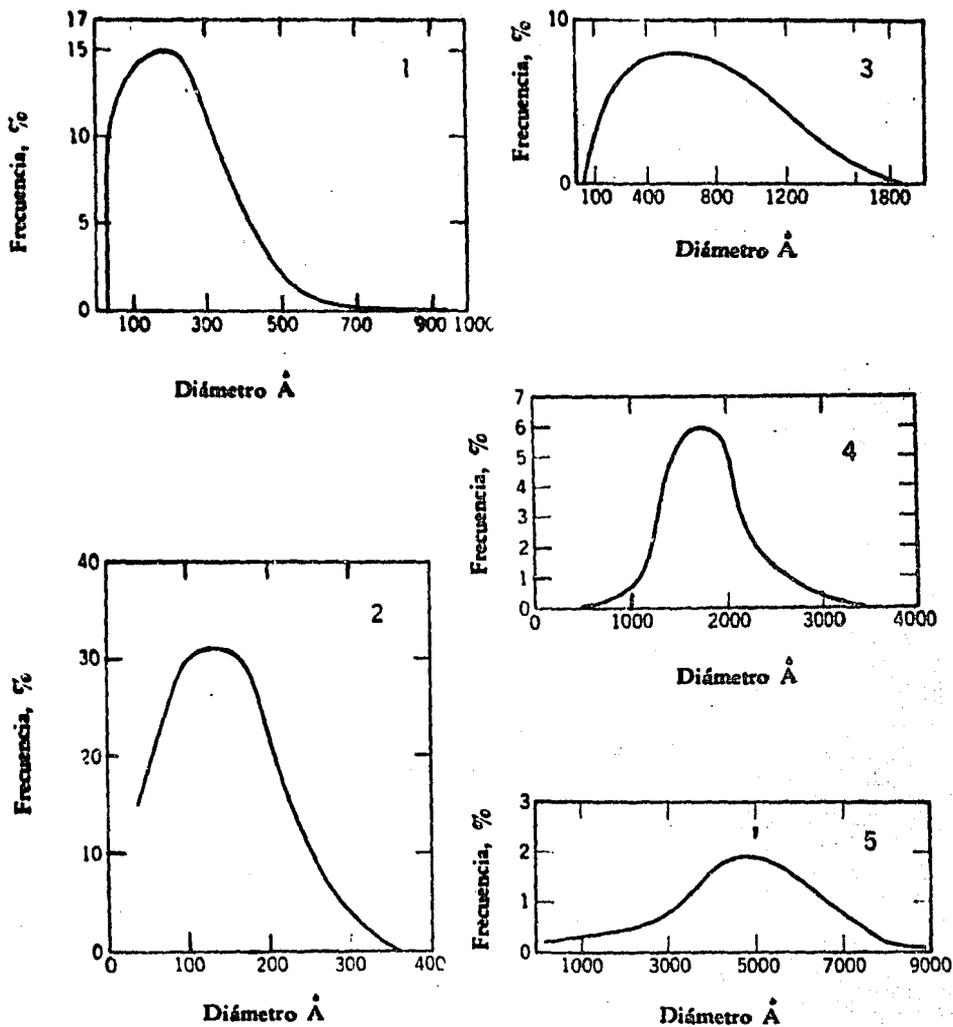


Fig. No. 3

DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE PARTICULA
DE NEGROS DE HUMO REPRESENTATIVOS

- 1.—Negro de horno de aceite para refuerzo.
- 2.—Negro de canal color mediano.
- 3.—Negro de horno de semirrefuerzo.
- 4.—Negro Térmico fino.
- 5.—Negro Térmico mediano.

Una propiedad que está íntimamente ligada con el tamaño de partícula es la superficie específica, al disminuir el tamaño de partícula, aumentará la superficie. La superficie específica puede ser medida tanto con el microscopio electrónico, como por métodos de adsorción de nitrógeno.

Al aumentar la superficie específica será mayor la absorción de aceite y se necesitará más vehículo para recubrirla.

El poder colorante de un negro, que es su capacidad para teñir un pigmento blanco, depende hasta cierto punto del tamaño de la partícula, así, mientras más pequeño es el diámetro, el poder colorante será más elevado.

Con los negros de diámetros de partícula muy pequeños, se presenta la desventaja de que son difícilmente dispersables y hay que tener muchas precauciones para obtener una dispersión adecuada.

QUIMICA SUPERFICIAL

El modo de comportarse de un negro en una pintura o en una tinta, se deben en gran parte a la naturaleza de su superficie.

La superficie de cada partícula de carbón, está rodeada por una cantidad variable de oxígeno e hidrógeno adsorvidos químicamente en forma de complejo. Este complejo se origina cuando el negro, después de formado, entra en contacto con el aire a alta temperatura.

Los negros de canal que están más en contacto con el aire, contienen más materiales volátiles, que los negros de horno que se producen en atmósferas reductoras.

Si se calienta el negro durante 7 minutos a 950°C. en un crisol cerrado, se experimentará una pérdida de peso que se considera como el contenido de materias volátiles, esta pérdida representa la descomposición del complejo Cx Oy.

La naturaleza exacta del complejo, no está completamente definida, sin embargo, se ha demostrado que una porción del oxígeno, está formada de grupos carboxílicos, que son los que producen una reacción ácida. Más recientemente Hallum y Drushel han demostrado la presencia de grupos quínona y grupos hidroxil aromáticos.

Se cree que el Hidrógeno es un componente residual de la molécula original del hidrocarburo.

Al determinar el pH de una pasta de negro de humo y agua, se notará que existe una relación entre el pH y el contenido de materias volátiles. Los negros con mayor contenido de volátiles tienen un pH bajo, es decir, la pasta es más ácida y al disminuir la cantidad de materias volátiles, el pH subirá.

El pH de los negros de humo, varía desde 3 hasta 10, con lo que se tiene un amplio margen de pH y se podrá escoger el vehículo más compatible con el negro. También se nota una relación entre el pH y el poder tintóreo, se puede ver en la tabla de las especificaciones, que los pigmentos de alto poder tintóreo, tienen pH bajos y viceversa.

Ahora, en relación con el contenido de volátiles, los negros de más color, muestran altas concentraciones de materias volátiles.

Alto color : Mayor contenido de volátiles : pH bajos.

La presencia del complejo Cx Oy, produce un efecto favorable durante la dispersión. Cada partícula de negro, está rodeada por el complejo, que actúa como enlace entre el negro y el vehículo, permitiendo así una mayor humectación que da como resultado pastas menos viscosas.

El complejo Cx Oy, también hace que disminuya la absorción de aceite, una cantidad alta de materias volátiles, hace necesaria menor adición de aceite.

Otro fenómeno que presenta el negro de humo debido a la presencia de estas materias quimisorbidas, es la propiedad de adsorción. Algunos negros llegan a mostrar adsorciones del mismo orden de los carbones activados.

La adsorción está en relación con la alta energía libre de superficie por unidad de peso y a la naturaleza de la superficie del pigmento.

Una medida arbitraria de la actividad superficial es obtenida por la prueba de la DFG (difenil Guanidina). El índice de adsorción DFG aumentará al aumentar el contenido de materias volátiles.

Cuando se le agrega un vehículo al negro de humo se efectúa una adsorción selectiva, o sea sólo una parte de los componentes del vehículo es adsorbida sobre la superficie del negro, lográndose una mejor lubricación y mejor dispersión. Esto hace que el pigmento sea "vehiculófilo".

ESTRUCTURA

En el negro de humo casi nunca encontramos que las partículas estén aisladas, sino que estas tienen la tendencia a asociarse, formando cadenas tridimensionales (Ver figura N^o 2).

A esta asociación se le llama estructura, hay negros como el de acetileno, de alta estructura y negros de baja estructura como son los de canal.

Las técnicas para hacer la evaluación cuantitativa del grado de estructura no han sido suficientemente desarrolladas, consecuentemente, la estructura se ha definido en términos de las propiedades que ocasiona; por ejemplo un negro de alta conductividad eléctrica, con gran absorción de aceite, bajo poder tintóreo y superficies mates en tintas y pinturas y facilidad de extrusión, se clasifica como negro de alta estructura y viceversa.

CAPITULO TERCERO

APLICACIONES Y CLASIFICACION GENERAL

CLASIFICACION GENERAL

Debido a que se fabrican gran cantidad de negros de humo, la Junta de Producción de Guerra de los EE.UU. propuso en 1943, un sistema de clasificación que divide a los negros según el método de obtención; ya sea de canal, o de horno, y según las propiedades generales desarrolladas en las pinturas, en las tintas y en el hule.

Nota: Las siglas están en Inglés, así por ejemplo:

HCC	—	significa:	High color channel
HPC	—	"	High process channel
HMF	—	"	High modulus furnace
FT	—	"	Fine termic furnace, etc.

TIPO DE NEGRO SIGLAS

APLICACIONES

CANAL		
De canal color intenso	HCC	Para lacas y artículos de la más alta calidad; para esmaltes y plásticos sintéticos; para automóviles; para colorear intensamente el vinilo; y para adhesivos.
De canal color medio	MCC	Para pinturas, lacas y esmaltes de buena calidad; para plásticos y para acabados de teléfonos.
De canal color bajo	LCC	Para tintas de periódicos, libros y publicaciones, papel negro, esmaltes y revestimientos, para plásticos y pinturas de uso común, y para chasis.
De canal elevada fluidez	LFC	Tintas de la mejor calidad para litografía, linotipia y fotograbado, para papel carbón y cintas de máquinas de escribir.

TIPO DE NEGRO SIGLAS

APLICACIONES

CANAL

De canal fluidez media	SFC	Tintas de imprenta, pinturas comunes para colorear nylon y otras fibras sintéticas.
De canal conductor	CC	Pisos de llantas, tacones, correas de transmisión.
De canal elaboración dura	HPC	Pisos de llantas de hule natural y sintético, correas transportadoras y artículos moldeados.
De canal elaboración media	MPC	Llantas macizas, pisos de llantas de hule natural y sintético.

HORNO

De horno, fino	FF	Para todo tipo de tintas, especialmente para grabados y para tintas de periódicos. Proporciona color en plásticos y pinturas, para esqueletos de llantas, cámaras y artículos para calzado.
De horno, conductor	CF	Para pinturas y plásticos conductores, para artículos de caucho conductor.
De horno de alto módulo	HMF	Para todo tipo de tintas de imprenta, papel carbón, pinturas para mantenimiento. Pisos de llantas para servicio duro, paredes laterales de neumáticos. Artículos mecánicos.
De horno para semi-refuerzo	SRF	Para pinturas y plásticos. Cementos. Para grabados y papel carbón, para calzado, cámara de neumáticos, base de superficie de rodadura, artículos de hule para mecánica, esqueletos para llantas.

HORNO TERMICO

Color fino	FT	Para colorear todo tipo de materiales. Artículos de hule para mecánica, artículos moldeados y cámaras neumáticas.
Color mediano	MT	Como pigmentos en plásticos y pinturas, recomendado para aislaciones de alta

TIPO DE NEGRO SIGLAS**APLICACIONES**

		temperatura. Artículos de caucho para mecánica.
HORNO DE ACEITE		
Fines Generales:	GPF	Para colorear o sombrear. Armazones y pisos de llantas, paredes laterales, anillos de cierre, envolturas de cable, mangueras, suelas y extrusión de tiras.
De extrusión rápida	FEF	Para teñir fibras plásticas. Armazón y piso de llantas, paredes laterales, mangueras y extrusión de tiras.
Para alta abrasión	HAF	Tintas con buenas características de impresión, tintas económicas para diarios y publicaciones, papel carbón, papel negro. Pinturas conductoras y de uso general, fibras sintéticas y plásticos. Piso de llantas, tiras de recauchar tacones y suelas.
Para abrasión intermedia	ISAF	Color mediano, para llantas, tiras de recauchar, artículos mecánicos, suelas y tacones.
De superabrasión	SAF	Para colorear y teñir plásticos - ISAF.
Conductor	CF	Hule antiestático y conductivo, cinturones, mangueras, suelas, bandas estáticas.
Super conductor	SCF	Para pinturas y plásticos conductores y los mismos usos que el CF.

Dentro de cada clasificación, existen varios negros que tienen algunas diferencias entre sí, pero que pueden agruparse en la misma clasificación general. Tales diferencias pueden ser: en tamaño de partícula, absorción de aceite contenido en volátiles y forma: (polvo, perlitas o pasta).

CONSUMO

El negro de humo se importaba en su mayor parte de los Estados Unidos (99%) bajo la siguiente fracción arancelaria:

501.28.03

Carbón vegetal o negro de humo considerado como tal, cuando contenga hasta 10% de ceniza.

\$ 0.10 Cuota específica (KB)

No tiene precio oficial.

Necesita permiso de la SIC.

Cantidades Importadas:

AÑO	CANTIDAD
1950	5112 Ton.
1951	5889 "
1952	4217 "
1953	5646 "
1954	6898 "
1955	8003 "
1956	7539 "
1957	8365 "
1958	9328 "
1959	9196 "
1960	9935 "
1961	9304 "
1962	11396 "

Pero como en esta fracción también se incluye el carbón vegetal, estas cifras no son muy significativas, por lo que recurriendo al Bureau de Censos de Estados Unidos en lo que respecta a exportaciones de negro de humo a México, se obtuvieron los siguientes datos:

AÑO	CANTIDAD
1950	4711 Ton.
1951	5865 "
1952	4023 "
1953	5424 "
1954	6356 "
1955	7070 "
1956	6698 "
1957	7163 "
1958	8640 "
1959	8816 "
1960	9319 "
1961	9204 "
1962	11400 "

En 1963 se empezó a producir negro de humo en el país por lo que se redujo bastante la importación. Se fabricaron en México 5000 toneladas de negro de humo (CPF, FEF, HAF, ISAF) y se importaron 8269 toneladas con un total de 13,269 toneladas.

El 20 de junio de 1963, se derogó la fracción 501.28.03 y entró en vigor el 9 de enero de 1963. La nueva fracción 501.28.13, fue expedida el 14 de junio de 1963 y entró en vigor el 12 de febrero de 1964.

501.28.13 Negro de Humo
 \$0.10 Cuota específica
 18% Ad valorem.
 \$5.75 Precio oficial.
 Necesita permiso de la SIC.

Importaciones de 1964

Durante el año de 1964 se importaron:

1,760 Ton.

Una nueva fracción entró en vigor el 26 de noviembre de 1964.

28.03 A 001 Negro de Humo
\$0.10 Cuota específica
18% Ad valorem.
\$5.75 Precio Oficial.
Necesita permiso de la SIC.

Los principales consumidores de negro de humo son:

La industria del hule, que usa de 90 a 95% del negro de humo.

La industria de pinturas y tintas, usa 5% del negro de humo.

Otros usuarios de menor importancia son:

1. La industria eléctrica, que usa el negro de humo para electrodos de arco, placas de batería, cepillos y electrodos, bulbos electrónicos, resistencias, etc.
2. La industria de plásticos.
3. La industria de papel.
4. La industria de mosaicos y concretos.

U S O S

Hule:

El negro de humo se usa en la industria del hule, especialmente para llantas de automóvil, como agente reforzante, además aumenta la resistencia a la abrasión, a la tensión, al desgaste y al desgarre, aumentando también, el módulo de elasticidad y proporcionando color.

Aunque no se ha podido conocer exactamente el mecanismo de reforzamiento del negro de humo en el hule, en la práctica se ha demostrado que

existe un marcado efecto de reforzamiento al añadirle una cantidad de negro de humo (50 partes de negro por 100 partes de caucho), por ejemplo: Si a una llanta se le pone una cantidad de material inerte en la superficie de rodadura, la duración de ésta, será de 5,000 Km., pero si en lugar del material inerte, se le pone igual cantidad de negro de humo, la duración de la llanta aumentará hasta 50,000 Km.

El hule crudo se convierte en producto útil por el siguiente proceso:

1. El hule es masticado o amasado entre dos rodillos calientes, durante este paso, el hule pierde gradualmente su extensibilidad reversible y su viscosidad volviéndose más blando y pegajoso. Además de este efecto físico y mecánico, sufre una oxidación con el oxígeno del aire.
2. Al mismo tiempo o inmediatamente después de la masticación se le mezclan los ingredientes necesarios:

Ablanchadores (pastificantes, lubricantes, etc.) que son de gran ayuda en la masticación y en el posterior proceso de los compuestos de hule, se usan algunos aceites como los de palma y de pino.

Carga Activa:

Agentes Reforzantes: que tiene por objeto dar una mayor duración. El más importante y el más utilizado es el negro de humo. Antioxidantes, usados para evitar oxidaciones fuera de tiempo. Casi siempre se usan aminas aromáticas.

Carga Inerte:

Llenadores inertes, que dan consistencia al mismo tiempo que lo abaratan. Generalmente se usan negros de humo suaves, baritas, talcos, etc.

Colores y pigmentos, para impartir color.

3. La mezcla se pasa al molde y se vulcaniza por medio de calentamiento a presión, para la vulcanización se emplean:

Agentes vulcanizantes, el principal y más extendido, es el Azufre.

Acceleradores y Retardadores.

Activadores: Óxido de Zinc y Ácidos grasos.

Los negros de humo más usados en el hule son:

Negros de Canal

El HPC que es el que tiene la máxima potencia reforzadora, pero es más trabajoso para elaborar artículos vulcanizados, da máxima histerisis y máxima generación de calor.

El EPC que da menor resistencia a la abrasión, pero es más fácil de elaborar y da menor histerisis.

El MPC que es el intermedio entre el HPC y el EPC.

Negros de Horno Técnico.

El FT que tiene un poder de refuerzo parecido a los negros de canal, disminuye la histerisis y la tendencia al recalentamiento, se usan casi solamente como materiales inertes de relleno.

Negros de Horno.

El principal es el SRF que aunque es de semirefuerzo, es muy utilizado debido a la facilidad de elaboración y a que puede añadirse en gran cantidad sin dar excesiva rigidez.

El primer negro de horno de aceite fue el FEF que tiene excelentes propiedades de reforzamiento, por ser de tamaño muy fino, es muy útil para extrusión con un mínimo de hinchamiento y contracción de la matriz.

Un negro superior a todos los anteriores, es el HAF que tiene el más alto poder reforzante, un 30% más que el de los negros de canal.

El SAF y el ISAF que dan gran resistencia contra la abrasión.

El CPF que es un negro de gran estructura, para todos los usos, tiene propiedades más altas de tracción, de módulo y superior extrusión.

El negro de humo es muy útil en el reforzamiento del hule natural, hule sintético, caucho de polioxano, caucho de poliuretano, caucho de estireno-butadieno, caucho butílico, etc.

En el negro de humo para reforzamiento, es muy importante su tamaño de partícula, y la naturaleza de su superficie. Los negros de humo para el hule deben tener las siguientes propiedades:

Residuo al Tamizado	0.0010% max. retenido en tamiz N° 300 (59 u.m.)
	0.10% max. retenido en tamiz N° 325 (44 u.m.)
Pérdida al calentamiento	1% max. SRF, CPF, IMF y negros térmicos. 1.5% max. FEF 2% max. FF. 2.5% max. HAF y ISAF. 3% max. Negros de canal.

Otros usos importantes del negro de humo en el hule son:

Armaduras de hule para máquina, bandas transportadoras, artículos mecánicos, tubos de aislamiento y recubrimiento de cables, tela impregnada de hule, suelas y tacones de zapatos, botas de hule, lozas de hule, etc.

Pinturas

Una pintura es un compuesto líquido pigmentado que al ser extendido en una capa delgada sobre una superficie se convierte en una película sólida y opaca.

El negro de humo que es el pigmento usado en el caso de pinturas negras, tiene como objeto impartir color y dar efecto decorativo, y el objeto del vehículo (factor de humectación y dispersión) es ligar permanentemente el sólido con la superficie, formando una película continua.

El pigmento se define como partículas sólidas usadas en la preparación de una pintura que son substancialmente insolubles en el vehículo.

El medio consiste de: aceites (de linaza, tung, pescado, etc.)

De resinas: barnices oleoresinosos, aléidicos, de urea formaldehído, fenol formaldehído, vehículos celulósicos o nitrocelulósicos y de diluyentes y agentes de dispersión.

Los solventes que se añaden, actúan como transportadores y producen

una más rápida humectación de los sólidos. Además, sirven para dar consistencia adecuada a la pintura.

Los agentes de dispersión son aquellos añadidos para facilitar la separación de las partículas aglomeradas, sirven también, para proporcionar estabilidad al pigmento en el vehículo, los más usados son jabones, ácidos grasos, aminas, amidas, fosfolípidos, etc.

Hay que tener cuidado que el vehículo, el solvente y los dispersantes escogidos, sean compatibles entre sí y con el negro de humo con el objeto de obtener una mejor dispersión y buena estabilidad.

La pintura se hace mezclando el pigmento con parte del vehículo, después se muele la mezcla para obtener una buena dispersión, se añade el resto del vehículo, se filtran las partículas extrañas y se envasa.

La dispersión se hace en molinos, pueden usarse los siguientes, dependiendo del tipo de negro y de la pintura deseada: molino de piedra plana, molino cónico, molino de rodillos, molino de bolas, molino coloidal, etc. La molienda separa cada partícula de negro que esté formando un aglomerado.

Para hacer una buena dispersión, hay que tener en cuenta los siguientes puntos:

- a) La cantidad de materias volátiles que tenga el negro de humo, pues éstas ayudarán a la dispersión.
- b) El tamaño de la partícula del negro, porque es más fácilmente dispersable un negro de mayor tamaño de partícula.
- c) La absorción de aceite, para añadir suficiente vehículo y prolongar el tiempo de mezclado lo necesario para mojar cada partícula de negro.
- d) La clase de vehículo, su índice de acidez y su grado de polimerización.
- e) El tiempo y lugar en que se debe adicionar el agente dispersante para que sea más potente su acción.
- f) Escoger el molino más adecuado a la pintura que quiera obtenerse.
- g) El solvente debe añadirse lentamente y en porciones adecuadas.
- h) Hay que controlar la temperatura de operación.

Negros de humo usados en pinturas:

1. Negros de canal de gran intensidad de color.
2. Negros de canal de color mediano.
3. Negros de canal de color regular.
4. Negros de Horno.

Dentro de cada clasificación, entran varios tipos de negros.

Las características generales que deben tener todos los negros usados en pinturas son: intensidad de color adecuada, facilidad de dispersión y proporcionar cualidades de flujo apropiadas.

Los negros de gran intensidad de color son los de tamaño de partícula más pequeña, tienen alto contenido de materias volátiles, por lo que se facilita la dispersión y el mojado. Tienen muy buena fluidez y excelente estabilidad.

Son muy útiles para la obtención de acabados de color negro intenso y brillo satinado. Se usan principalmente en acabados de automóviles.

Los negros de color medio son negros de uso general, se dispersan fácilmente y son de precio moderado.

Son usados para esmaltes y lacas económicas.

Los negros de color regular, se usan cuando no se requiere una gran intensidad de negrura y para entintar. Poseen una absorción de aceite baja, se humectan y dispersan fácilmente.

Todos los negros de canal dan tonos pardos.

Los negros de horno tienen como característica un tono azulado. Se usan cuando no se necesita un color completamente negro en pinturas para maquinaria.

Tintas

El negro de humo es el pigmento más importante en la industria de las tintas debido a que gran parte de ellas, son negras, y además, porque el ne-

gro de humo es relativamente barato, fácilmente acequible, muy estable a la luz, humedad y temperatura y por su elevado poder tintórico.

Para su uso en las tintas, viene en forma de polvo (esponjoso), y en perlitas que es más cómodo de trabajar.

Las tintas negras están constituidas por dispersiones de negro de humo en aceites, barnices, solventes, secantes y otros componentes (algunas veces contienen entonadores, plastificantes y grasas).

Los negros de humo usados en tintas, se pueden dividir en tres clases principales:

- a) Negros de Canal de alto contenido de materias volátiles (de 12 a 13%), que proporcionarán una tinta con elevada fluidez llamada "tinta larga".
- b) Negros de Canal con un bajo contenido de materias volátiles de 5 a 8%, que producen una tinta de baja fluidez o "tinta corta".
- c) Negros de Horno: horno de gas, horno térmico, horno de aceite.

Debe hacerse notar que dentro de estas tres clases, habrá varios negros que varían según sus condiciones de fabricación, así tenemos que los negros que tengan la misma fluidez, pueden cambiar en otras propiedades, como son tamaño de partícula, absorción de aceite, etc.

Los negros de horno también cambiarán según el proceso usado, las materias primas y todas las variantes mencionadas en el capítulo anterior.

Las características generales de cada clase, se mencionan enseguida:

Los negros de canal de alto contenido de volátiles, tienen el tamaño de partícula más fino, de 15 a 28 milimieras. Debido a la presencia del complejo Cx Oy tienen un pH bajo (3-3.5). Son los que tienen los tonos más negros y son fácilmente dispersables.

Se usan en litografía en trabajos en medios tonos y en libros, en donde es muy importante la calidad y excelencia de tonos.

Los negros de canal de bajo contenido en volátiles, producen tintas poco fluidas, que son usadas en trabajos que se desea un determinado cuerpo con una carga relativamente baja de negro. Tienen mayor absorción de aceite que los negros de elevada fluidez.

Son usados para trabajos de menor calidad, principalmente para impresiones en papeles porosos y no satinados, como diarios, revistas y fotograbado.

Los negros de horno de gas, tienen un diámetro de partícula de 60 a 80 milimicras, tiene baja absorción de aceite, sus características de dispersión son excelentes. Se emplean en grabados.

Los negros de horno térmico, tienen el mayor promedio de diámetro de partícula, son los de más baja absorción de aceite, tienen los tonos más azulados y son de precio moderado.

Los negros de horno a base de aceite se caracterizan por su facilidad de molienda y por su buena dispersión, tienen baja absorción de aceite y baja viscosidad.

Pueden ser usados en todo tipo de tintas, dando impresiones suaves y correctas. Son utilizados para periódicos, papel carbón, tintas para publicaciones, tintas para huecograbado y tintas calcográficas. Aunque el negro de humo del proceso de horno tiene una intensidad menor a la de los negros de canal, ha venido substituyéndolos debido a su menor precio y por el tono azulado que poseen.

CAPITULO CUARTO

METODOS DE PRUEBA

MUESTREO

Generalidades:

El muestreo tendrá por objeto obtener la mínima cantidad representativa de cada partida de producción o de embarque para determinar si dicha partida cumple con los requisitos especificados para negro de humo (ver tabla de especificaciones en Capítulo Quinto).

Nota: La partida tiene que ser homogénea, es decir que todas las unidades que comprende el lote sean de una misma categoría.

El plan de muestreo especifica el número de unidades de un lote que va a ser inspeccionado y el criterio para su aceptabilidad que en este caso será el porcentaje máximo permisible de unidades defectuosas.

La unidad defectuosa es aquella que no cumple con alguna de las características de calidad especificadas.

La inspección se hará por variables, se entiende por inspección el proceso de medir, examinar, probar o cualquier otra forma de comparar la unidad del producto con las especificaciones de calidad previamente fijadas.

La inspección por variables se usa, cuando las características de calidad del producto son medidas en una escala continua, y están expresadas por límites: superior, inferior, o ambos. Los límites se indicarán con las siguientes letras:

U para el límite superior y

L para el límite inferior.

La calidad del lote o partida se expresará en términos de porcentaje de unidades defectuosas, los cuales se designan con siglas:

Pu.—Que indicará la conformación con respecto al límite superior.

Pl.—conformación con el límite inferior.

p.—que indicará la conformación con ambos límites combinados.

Operaciones para realizar el muestreo:

1.—Se determina el número de elementos N de que consta el lote, y en la tabla N° 1 se encuentra la letra clave correspondiente a dicho tamaño de muestra.

2.—Se establece un valor de AQL (nivel aceptable de calidad). El AQL se escogerá más o menos rígido a criterio del consumidor y dependiendo del uso a que se va a destinar el producto probado.

En la tabla N° 2 los valores de AQL varían desde 0.04 para la inspección más estricta hasta 15 para la menos.

3.—Con estos datos se obtiene de la tabla N° 2 el número de muestras que se van a tomar, el factor c y el porcentaje máximo permisible de defectivos, el cual está indicado por la letra M.

4.—Se seleccionan al azar (para lo cual se usan tablas de números aleatorios) el número de muestras n encontradas anteriormente, se inspeccionan y se registran las mediciones de las características de calidad en cada unidad muestreada.

El número de muestras sacadas y sus resultados se dividirán en grupos de cinco unidades. Con excepción de los lotes de muestra de tres, cuatro o siete unidades en cuyo caso el tamaño del grupo será igual al tamaño del lote de muestras.

5.—De los resultados obtenidos en las pruebas se calcula el promedio de las lecturas \bar{X} , y el promedio de la variabilidad de las muestras \bar{R} .

La variabilidad es la diferencia que existe entre el valor más alto y el más bajo obtenidos en la medición de una característica de calidad.

$$\bar{X} = \frac{\sum X}{n}$$

Para calcular \bar{R} se determinan primero los valores de R_1 a R_x .

$R =$ Valor de la lectura máxima — valor de la lectura mínima.

$$\bar{R} = \frac{\sum R}{\text{Nº de subgrupos}}$$

6.-Se calculan los índices de calidad mediante las siguientes fórmulas:

Qu (índice de calidad para el límite superior).

$$Qu = \frac{(U - \bar{X})c}{\bar{R}}$$

y Ql (límite inferior)

$$Ql = \frac{(\bar{X} - l)c}{\bar{R}}$$

7.-En la tabla Nº 3 se busca con los datos de Qu y Ql los valores de Pu y Pl (porcentaje de defectivos) y se calcula el valor de p.

$$p = Pu + pl$$

8.-Los valores de Pu, Pl o bien de p se comparan con M (por ciento máximo permisible de defectivos señalados en la tabla Nº 2).

Si $p = M$ el lote se acepta.

<

$p > M$ o

los valores de Qu y Ql son negativos.

el lote se rechaza.

Ejemplo:

Se recibe un lote de negro de humo de color intenso.

El lote consta de 100 unidades. Se establece un AQL de 10%.

En la tabla Nº 1 se ve que a 100 unidades corresponde la letra F.

En la tabla Nº 2 se encuentra que $n=10$.

Se determina el índice de negrura de esas 10 muestras y se obtuvieron los siguientes resultados:

$$60, 58, 63, 59, 74 \quad (R_1 = 74-58 = 16)$$

$$57, 61, 68, 70, 60 \quad (R_2 = 70-57 = 13)$$

Información Necesaria	Valor obtenido	Explicación
n	10	tabla 2
Suma de X	628	
$\bar{X} = \frac{\sum X}{n}$	62.8	$\frac{628}{10}$
$\bar{R} = \frac{\sum R}{\text{Nº Subgrupos}}$	14.5	$\frac{16 + 13}{2}$
Factor c	2.405	tabla 2
U límite superior	71	
L límite inferior	56	
$Qu = \frac{(U - \bar{X})c}{\bar{R}}$	1.36	$\frac{(71 - 62.8) 2.40}{14.5}$
$Ql = \frac{(\bar{X} - L)c}{\bar{R}}$	1.12	$\frac{(62.8 - 56) 2.40}{14.5}$
Pu	7.96	tabla 3
Pl	20.98	tabla 3
P =	13.02	Pu + PL
M =	21.06	tabla 2

como: $P < M$

El lote se acepta.

TABLA Nº 1

Nº de Elementos del lote.	Letras Clave
3 - 8	B
9 - 15	B
16 - 25	C
26 - 40	D
41 - 65	E
66 - 110	F
111 - 180	G
181 - 300	H
301 - 500	I
500 - 800	J
801 - 1300	K
1301 - 3200	L
3201 - 8000	M
8001 - 22000	N
22001 - 110000	O
110001 - 550000	P
550001 y más	Q

TABLA Nº 2
TABLA PARA INSPECCION NORMAL Y RIGIDA

Tamaño de lote Letra Clave	Tamaño de muestra	c factor	A. Q. L. (Inspección normal)													
			.04	.065	.10	.15	.25	.40	.65	1.00	1.50	2.50	4.00	6.50	10.00	15.00
			M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
B	3	1.910	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	▽	▽	7.59	18.86	26.94	33.69	40.47
C	4	2.234	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	1.53	5.50	10.92	16.45	22.86	29.45	36.90
D	5	2.474	↓	↓	↓	↓	↓	↓	1.42	3.66	5.93	9.90	14.47	20.27	26.59	33.95
E	7	2.830	↓	↓	↓	↓	.26	.69	1.99	3.06	5.32	8.47	12.35	17.54	23.50	30.66
F	10	2.405	↓	↓	↓	.23	.58	1.14	2.05	3.23	4.77	7.42	10.79	15.49	21.06	27.90
G	15	2.379	.061	.136	.253	.430	.786	1.30	2.10	3.11	4.64	6.76	9.76	14.09	19.30	25.92
H	25	2.358	.125	.214	.336	.506	.827	1.27	1.95	2.02	3.96	5.98	8.65	12.59	17.48	23.79
I	30	2.353	.147	.240	.366	.537	.856	1.29	1.96	2.01	3.92	5.88	8.50	12.36	17.19	23.42
J	35	2.349	.165	.261	.391	.564	.883	1.33	1.98	2.02	3.90	5.85	8.42	12.24	17.03	23.21
K	40	2.346	.160	.252	.375	.539	.842	1.25	1.88	2.69	3.73	5.61	8.11	11.84	16.55	22.38
L	50	2.342	.169	.261	.381	.542	.838	1.25	1.60	2.63	3.64	5.47	7.91	11.57	16.20	22.26
M	60	2.339	.150	.244	.356	.504	.781	1.16	1.74	2.47	3.44	5.17	7.54	11.10	15.64	21.63
N	85	2.335	.156	.242	.350	.493	.755	1.12	1.67	2.37	3.30	4.97	7.27	10.73	15.17	21.05
O	115	2.333	.153	.230	.333	.468	.718	1.06	1.58	2.25	3.14	4.76	6.99	10.37	14.74	20.57
P	175	2.331	.139	.210	.303	.427	.655	.972	1.46	2.08	2.93	4.47	6.60	9.89	14.15	19.88
Q	230	2.330	.142	.215	.308	.432	.661	.976	1.47	2.08	2.92	4.46	6.57	9.84	14.10	19.82
			.065	.10	.15	.25	.40	.65	1.00	1.50	2.50	4.00	6.50	10.00	15.00	

A. Q. L. (Inspección rigurosa)

LOS VALORES DE AQL ESTAN EN % DE DEFECTIVOS.

↓ USE EL PRIMER PLAN DE MUESTREO ABAJO DE LA FLECHA, TANTO EL VALOR DE M COMO EL TAMAÑO DE MUESTRA. CUANDO EL TAMAÑO DE LA MUESTRA ES IGUAL O EXCEDE AL TAMAÑO DEL LOTE, SE INSPECCIONARA CADA UNIDAD DE LA MUESTRA.

DETERMINACIONES FISICAS

TEXTURA

1.1. Generalidades: La muestra se examina para determinar sus características tales como dureza de partícula y presencia de materias extrañas.

Hay dos métodos: uno usado cuando se quiere establecer un patrón, o para trabajos de investigación y el segundo, que es usado en los laboratorios para trabajos de rutina, por comparación con un patrón.

El primer método se basa en el grado de dispersión que tienen los pigmentos, bajo ciertas condiciones en un líquido con buenas propiedades dispersantes.

1.2. Equipo o aparatos.

Placa de vidrio.

Espátula de acero.

Vaso de precipitado de 50 ml.

Aparato (Ver figura N° 4)

1.3. Materiales o Reactivos:

Aceite de linaza refinada.

Aguarrás.

1.4. Espécimen de prueba.

De 1 a 2 gr. de negro de humo.

1.5. Procedimiento:

El pigmento se dispersará en 12 ml. de un líquido consistente en una mezcla de partes iguales en volumen de aceite de linaza y aguarrás. La mezcla deberá tener una viscosidad un poco más baja que la del aceite solo.

Nota: Las cantidades pueden ser aproximadas, pues sólo se trata de una prueba cualitativa.

El pigmento se extiende en una placa de vidrio, añadiendo el líquido en una relación de 1 ml. por minuto, mezclando perfectamente, con la es-

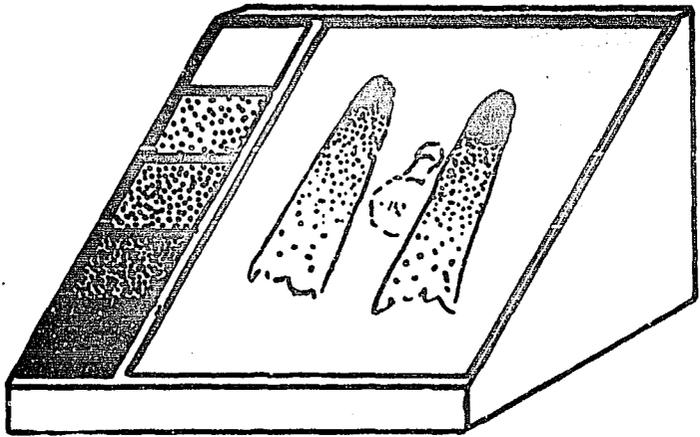


Fig. No. 4

pátula hasta tener una pasta suave, teniendo la precaución de añadir unas gotas del líquido para compensar la evaporación del aguarrás. Se adelgaza la pasta ligeramente y se pasa a un vaso de precipitado, donde el líquido remanente es añadido, agitando perfectamente y dejándose reposar después uno o dos minutos, para permitir que las burbujas de aire escapen.

Esta mezcla se extiende en la placa de vidrio que estará en posición casi vertical, hasta que la película se seque.

La pasta al fluir hacia abajo, deja en la parte superior, las partículas más pequeñas, mientras que las más grandes y el polvo, irán a la parte inferior de la placa.

De esta manera, se podrán ver fácilmente, las partículas que no se han dispersado y las materias extrañas.

Segundo Método:

Se coloca un gramo de muestra en una placa de vidrio, y al mismo tiempo otro gramo del negro patrón en la misma placa, comparándose primero en seco y reportando si existe alguna diferencia. Enseguida se añaden unas gotas de aceite de linaza refinado mezclando perfectamente con la espátula, para producir una masa suave que se extenderá en la placa, formando una película delgada de 2.5 por 7.5 cm. de área.

Ahora se comparan las dos películas con luz del día difusa.

La muestra no deberá presentar diferencias en cuanto a granos o sustancias extrañas, en caso de haberlas, se reportará la muestra como más o menos arenosa que el patrón.

Mediante el tacto, también se puede dar cuenta de la diferencia en textura entre el negro patrón y la muestra.

COLOR

2.1 Generalidades: La determinación de color de los negros de humo se hace por medio de comparación con negros standard.

2.2. Equipo o Aparatos.

Placa de vidrio esmerilada de 30 x 30 x 1.5 cm.

Bureta de 50 ml. calibrada a 35 gotas por milímetro.

Espátula de acero inoxidable o cromada de 15 por 2.5 mm.

2.3. Materiales o Reactivos.

Aceite de linaza refinado.

2.4. Espécimen de muestra.

Negro de humo absorción de aceite	Peso del Pigmento	No. de gotas de aceite
50	0.2 gr.	20
60	0.1 "	14
70	" "	19
80	" "	24
90	" "	28
100	" "	34
110	" "	35
120	" "	43
130	" "	47

2.5. Procedimiento:

Se pesa la cantidad de pigmento señalado en la tabla y se pasa a la placa de vidrio. De la bureta se añade la cantidad suficiente de aceite para dar una consistencia adecuada, generalmente 1/3 o 2/3 partes del total, y se mezcla perfectamente con la espátula, con movimientos hacia atrás y hacia adelante, cubriendo un área aproximada de 15 por 7 cm. La espátula se debe voltear de cuando en cuando. Se le dan 100 pasadas.

Nota: En vez de dar las 100 pasadas, se puede usar un molino automático Hoover, sometiendo la pasta a 25 revoluciones dos veces.

Se añade el aceite remanente y se vuelve a mezclar, hasta que la pasta sea uniforme. Se pone esta mezcla en una esquina de la placa y se trabaja con el patrón en la misma forma que con la muestra, teniendo cuidado de obtener la misma consistencia, aunque sea necesario añadir más gotas de aceite.

Se extienden las dos pastas en forma de película opaca sobre la placa de vidrio pulido en la misma dirección, haciendo inmediatamente la comparación con luz del día difusa o con luz blanca fluorescente.

En la comparación se deben observar y reportar las diferencias en tono, intensidad (concentración de materias colorantes) y brillantez. Un color más gris, indica tamaño de partícula mayor y viceversa.

INDICE DE NIGROMETRO

3.1. Generalidades: El nigrometro se desarrolló para comparar el color de una muestra de negro en pasta con un mosaico negro que sirve como standard, bajo condiciones especiales de iluminación.

El aparato se funda en que la negrura de la muestra se debe a la absorción y difusión de la luz incidente y de ahí la disminución de la intensidad reflejada por la muestra.

3.2. Equipo o Aparatos.

(Ver figura N° 5).

3.3. Reactivos o Material:

Aceite de linaza refinado.

3.4. Espécimen de muestra.

0.2 g. de negro.

3.5. Procedimiento:

Se prepara una pasta de negro con aceite y se extiende sobre un porta-objetos, que se introduce en B. La luz procedente de las bombillas de bujía L es reflejada por la muestra a través del lente de difusión y pasa por la abertura del espejo N y va a dar al ocular E.

Mediante el tornillo D se ajusta el brazo móvil, en donde está montado el mosaico S hasta que su intensidad se iguala a la reflejada por la muestra.

La posición del brazo cuando se igualan las intensidades se registra en una escala logarítmica, arbitraria I.

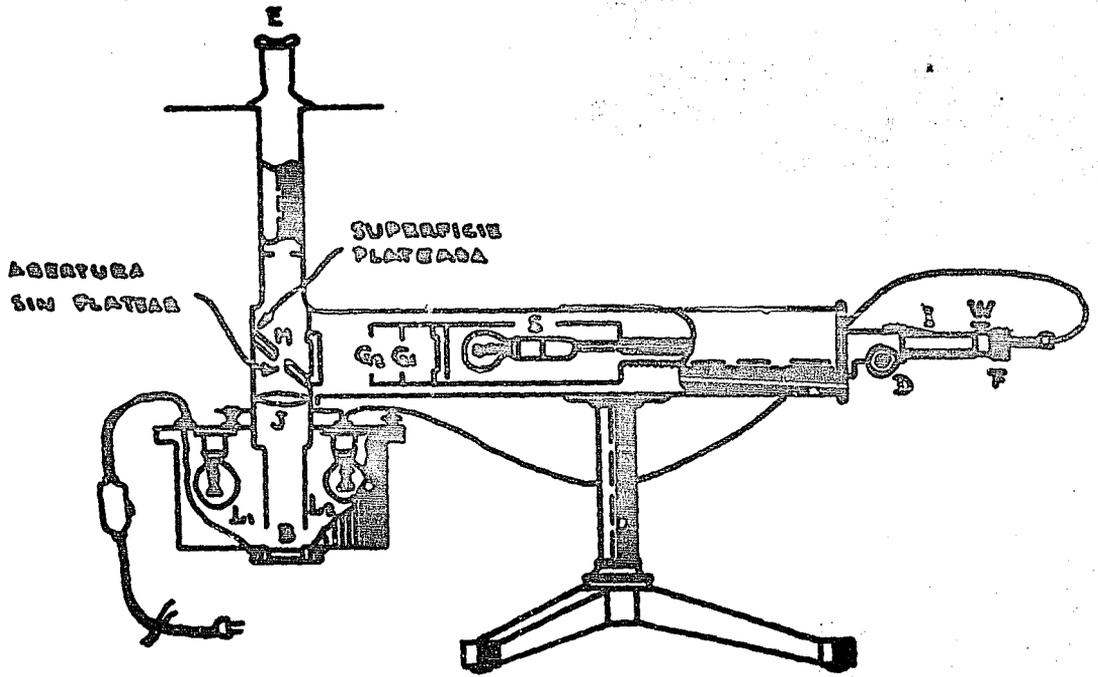


Fig. No. 5

NIGRO-METRO

PODER COLORANTE

4.1. **Generalidades:** Esta prueba indica el poder que tiene un negro para colorear un pigmento blanco.

El poder colorante de un pigmento es de gran importancia en la manufactura de pinturas, debido a que los pigmentos de color se usan en gran parte mezclados con blanco.

El procedimiento para medir el poder colorante, consiste en mezclar una pasta de negro de humo-aceite, con un pigmento blanco, generalmente óxido de zinc en una relación de 1:100 en peso y comparar con un patrón preparado en la misma forma.

Si se requiere una medida cuantitativa de diferencias en poder colorante, se cambiará la relación negro blanco hasta que se iguale la muestra comparada con el patrón.

4.2. Equipo o Aparatos.

Placa de vidrio pulido.

Placa de vidrio de 30 por 30 por 1.5 cm. esmerilada.

Espátula de acero o cromado de 15 por 2.5 cm.

Bureta de 50 ml. calibrada a 35 gotas por ml.

Luz del día artificial para igualación de colores.

4.3. Material o Reactivos:

Aceite de linaza refinado.

Oxido de Zinc.

4.4. Espécimen de prueba.

Negro de Humo absorción de aceite	Peso del Pigmento	No. de gotas de aceite
50	0.02 gr.	1
60	" "	1
70	" "	2
80	" "	2
90	" "	2

Negro de Humo absorción de aceite	Peso del Pigmento	No. de gotas de aceite
100	" "	3
110	" "	3
120	" "	3
130	" "	3

4.5. Procedimiento: Se pesa la cantidad de pigmento especificado en la tabla y se pasa a una placa de vidrio esmerilado en donde se mezcla con el aceite de linaza. usando la espátula.

Se extiende la pasta para formar una película delgada, y se dan 100 pasadas con la espátula, cubriendo un área aproximada de 15 cm. Se junta la pasta y se le vuelven a dar 100 pasadas.

Por otro lado, se pesan 2 gr. de óxido de zinc y se mezclan con 20 gotas de aceite, usando la misma espátula (sin limpiar) con que se mezcló el negro de humo con el aceite. Enseguida se mezcla el pigmento dispersado con la pasta ZnO-aceite, dándole 100 pasadas. Se toma una pequeña porción de esta mezcla y se aplica en un lado de la placa dándole 100 pasadas adicionales para ver si la mezcla cambia en intensidad, si no se nota ningún cambio, significa que la mezcla ya está lista, pero si hay alguna diferencia, se repiten las 100 pasadas, hasta que el color se haya desarrollado completamente.

Se recoge esta mezcla, y se pone en una esquina, mientras se trabaja con el patrón, hay que tener cuidado de obtener la misma consistencia de la mezcla patrón-blanco con muestra-blanco.

Estas dos muestras se extienden una junto a otra, en la misma dirección en una placa de vidrio pulido.

La comparación puede hacerse con luz del día difusa o con luz artificial para igualación de colores.

El reporte se hará anotando las diferencias en tono, intensidad y brillo. Cuando los colores son muy parecidos, es necesario hacer varias pruebas.

RESIDUO DE TAMIZADO

5.1. Generalidades: Este método se usa para determinar el porcentaje

de partículas demasiado grandes que serían perjudiciales durante el proceso de dispersión del pigmento en la preparación de pinturas y tintas.

El método consiste en lavar el negro en un tamiz de mallas muy finas, con un solvente (generalmente agua o alcohol etílico).

Hay tres métodos, uno usado para resultados muy exactos, el segundo para negro en forma de perlitas, y el tercero que es utilizado cuando el negro contiene aceite.

Primer método (para resultados exactos y constantes).

A.5.2. Equipo o aparatos:

Tamiz y aparato filtrante (figura N° 6).

Balanza de torsión con sensibilidad de 0.1 mg.

Balanza Analítica sensible 0.01 g.

Estufa.

Tamiz de bronce fosforado o acero inoxidable malla 325.

US Tamiz	mieras	Abertura de malla	diámetro de alambre min.	diámetro de alambre max.
325	44	0.0017	0.0010	0.0014

A.5.3. Material o Reactivos:

En esta prueba se utiliza solamente agua.

A.5.4. Especimen de muestra.

100 g. de pigmento.

A.5.5. Procedimiento:

Antes de efectuar la prueba se lava el filtro abriendo las válvulas A y B y cerrando la C, se deja correr el agua por dos minutos. Se cierra la válvula B y se abre la C, regulando la presión de agua con la válvula reductora. Se recomienda una presión de agua de 2.106 kg/cm².

Se coloca el tamiz del número especificado en el embudo y se deja correr el agua durante tres minutos.

Se cierran las válvulas A y C y se examina el tamiz a que no contenga partículas.

Se pesa una muestra del negro (100 g. mínimo) en una balanza de tor-

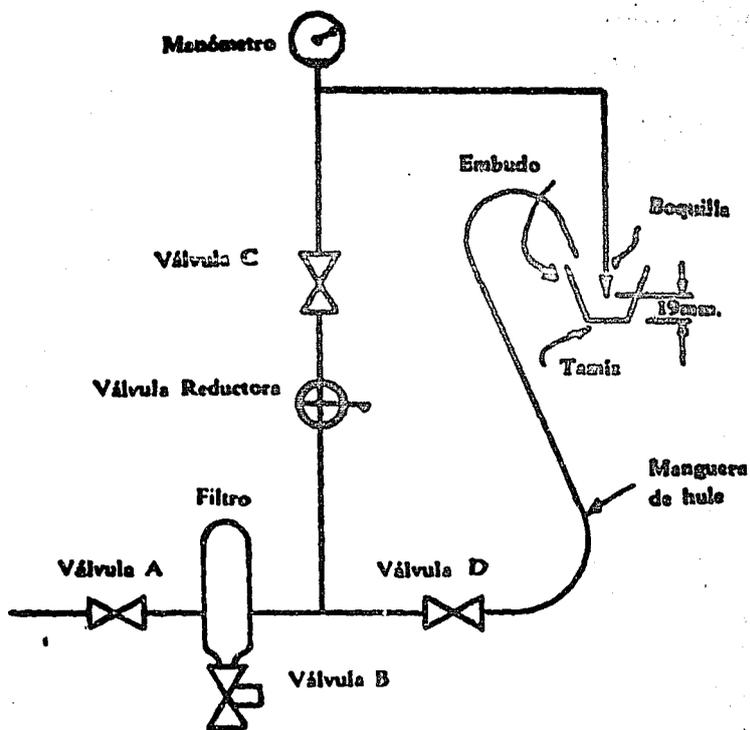


Fig. No. 6

sión y se añade muy lentamente al embudo para prevenir que el tamiz se tape. Se abre la válvula D y se deja pasar por la manguera una corriente suave de agua para bajar el negro de humo que se haya quedado pegado a los lados del embudo.

Se sigue lavando hasta que el agua del lavado salga clara. Para determinar si todo el negro de humo del residuo ha sido lavado, se pasa a un pedazo de papel blanco donde es frotado suavemente, si el papel se mancha es que el residuo contiene todavía partículas de carbón.

Quitar el tamiz del embudo y raspar el residuo ligeramente con el dedo para disgregar cualquier terrón duro de negro de humo que no haya sido completamente mojado. Se coloca otra vez el tamiz y se lava por dos minutos adicionales. Se quita el tamiz y se pone a secar durante una hora en la estufa a 105°C. Se pasa el residuo a un platillo tarado y se pesa.

Este procedimiento se repite con dos muestras más.

A 5.6. — Cálculos.

R = por ciento de residuo de tamiz.

$$R = \frac{M}{P}$$

en donde:

P.—Peso en gramos del residuo.

M.—peso en gramos de la muestra.

A 5.7. Reporte.

El reporte incluirá lo siguiente:

5,7,1. Identificación de la muestra.

5,7,2. Identificación del N° de tamiz.

5,7,3. Anotación de la presión del agua.

5,7,4. Resultados de las tres determinaciones individuales y su promedio.

B) Método de residuo de tamizado para negro de humo en forma de perlitas.

B 5.2. Equipo o Aparatos.

2 placas de vidrio.

Tamiz N° 325.

Cepillo de pelos de camello.

B 5.3. Material o Reactivos.

Solución dispersante. La solución se prepara poniendo la mayor concentración posible del agente dispersante (alcohol butílico) en agua. Esta solución debe ser pasada a través de un papel filtro antes de ser usada.

B 5.4. Espécimen de muestra:

10 g. de negro de humo molido. Se toma suficiente negro de humo en forma de perlitas y se muele entre dos placas de vidrio. Para negro de humo de bajo peso específico, se muelen de 2 en 2 g.

B 5.5. Procedimiento:

Los 10 g. de muestra molidos, se colocan en un vaso de 50 ml., se añade suficiente agente dispersante, mezclando perfectamente bien, hasta formar una pasta espesa. Se diluyen con 300 ml. de agua de la llave y se vacía esta mezcla en un tamiz de peso conocido perfectamente limpio y seco.

Se cepilla suavemente la mezcla del tamiz, dejando correr el agua al mismo tiempo. Cuando parezca que todo el pigmento dispersado ha pasado, se deja de lavar y se continúa cepillando hasta que prácticamente todo el líquido haya pasado a través del tamiz. Se añaden unos mililitros más de la solución dispersante y se vuelve a cepillar, lavándose perfectamente con agua.

Se repite esto hasta que el agua del lavado ya no contenga pigmento dispersado. Cuando el tamiz contiene ya sólo un residuo aproximado de 1 g. se añade otro poco de solución dispersante y se frota suavemente con el dedo con lo que la dispersión coloidal del negro de humo, acaba de pasar.

Hay que tener la misma precaución que en el método anterior de frotar el residuo sobre una hoja de papel blanco, para estar seguros de que ya no contiene negro de humo.

Se seca el tamiz a $105^{\circ} \pm 2^{\circ}$ por una hora, se enfría en el desecador, se pesa y se calcula el residuo en por ciento.

C) Método para negros de humo (tratados con aceite).

C 5.2. Equipo o Aparatos.

Placa de vidrio.

Espátula.

Tamiz de malla N° 325.

Cepillo de pelo de camello.

Estufa.

C 5.3. Materiales o Reactivos.

Aceite de linaza.

Alcohol etílico (o espíritu blanco).

C 5.4. Espécimen de muestra:

10 g. de negro de humo.

C 5.5. Procedimiento:

Se mezcla el negro de humo con el aceite de linaza mediante la espátula sobre una placa de vidrio y se mezcla perfectamente hasta formar una pasta de consistencia suave. Se añaden 100 ml. de alcohol etílico a la pasta y la mezcla es pasada al tamiz y lavada con más alcohol etílico al mismo tiempo que es cepillado suavemente.

El residuo final se seca durante una hora en una estufa a 105°C y se pesa. El reporte se hace en la misma forma que los dos anteriores.

ABSORCION DE ACEITE

6.1. Generalidades: Se conoce como absorción de aceite al volumen en mililitros de aceite necesario para mojar perfectamente 100 g. de pigmento, bajo condiciones definidas.

La absorción de aceite depende del tamaño y la forma de las partículas, de su grado de estructura y de su peso específico. La medida de la absorción de aceite va a proporcionar datos acerca de la relación pigmento-vehículo, durante el proceso de dispersión y de la consistencia final de la pintura y del flujo de la tinta.

Los negros en forma de perlitas, tienen una menor absorción de aceite

que los mismos negros en forma de polvo, debido a su diferente densidad aparente.

Hay dos métodos de los cuales el segundo da resultados más reproducibles.

A) 6.2. Equipo o Aparatos.

Placa de vidrio.

Espátula de acero.

Gotero o Bureta de 10 ml. graduada en 1/10 ml.

6.3. Materiales o Reactivos.

Aceite de linaza refinado.

6.4. Espécimen de muestra:

Varía desde 0.5 g. para los negros de color más intenso hasta 2 g. para los negros de menor intensidad de color.

6.5. Procedimiento:

Se pesa el negro de humo con una exactitud de 0.1 mg. y se coloca en una placa de vidrio. De un gotero tarado se va agregando gota a gota del aceite de linaza.

Nota: Hay que tener cuidado que el aceite de linaza usado en pruebas comparativas o similares, tenga el mismo valor ácido.

En lugar de usar gotero, se puede usar una bureta. Con lo cual para obtener el peso correspondiente del aceite en gramos, se multiplican los mililitros de aceite por su peso específico.

Se mezcla perfectamente después de cada adición, pues de lo contrario se añadirá más aceite del necesario y los resultados serán más altos.

El punto final será cuando la cantidad exacta de aceite se ha incorporado con el pigmento para producir una pasta como masilla espesa, coherente y homogénea que no se "rompe" ni se separa.

Se pesa el gotero con exactitud, anotando las diferencias en peso. Se repite el procedimiento con otras dos muestras en la misma forma.

6.6. Cálculos.

De la diferencia en pesos del gotero, se saca el peso de aceite utilizado en un gramo de muestra, y se calcula el aceite necesario para 100 g.

$$\% \text{ de absorción de aceite} = \frac{\text{Peso en g. de aceite}}{\text{Peso en g. de pigmento}} \times 100$$

B) Método Gardner para absorción de aceite.

B 6.2. Equipo o Aparatos.

Matraz de fondo redondo de 250 ml.

Bureta graduada en 0.1 ml.

Espátula con una hoja de 10 por 1.5 cm.

B 6.3. Materiales o Reactivos.

Aceite de linaza refinado.

B 6.4. Tamaño de muestra:

De 2.5 a 3.5 ml de pigmento. (Para determinar el volumen, se divide el peso en gramos, entre el peso específico).

B 6.5. Procedimiento:

Se coloca el pigmento en el matraz y se añade el aceite de la bureta con una velocidad de una gota por segundo, agitando el matraz continuamente.

Cuando ya todas las partículas del negro se hayan mojado y se junten en forma de pequeños grumos, se empieza a disminuir la velocidad de adición de aceite.

El punto final será cuando todos los pequeños grumos hayan formado un solo grumo y que se note que el exceso de aceite se embarra en las paredes del matraz.

B 6.6. Cálculos:

$$\% \text{ absorción de aceite} = \frac{\text{ml. de aceite} \times 0.93}{\text{gr. pigmento}} \times 100$$

PESO ESPECIFICO

7.1. Generalidades: Este método es útil para trabajo de rutina, pues se pueden hacer varias pruebas simultáneamente.

7.2. Equipo o Aparatos:

Picnómetro de 50 ml. de capacidad.

Manómetro con tubo cerrado o abierto de 6 mm. de diámetro interior. (Para tipo de tubo abierto, se usarán 88 cm. de mercurio).

Bomba de vacío capaz de reducir la presión absoluta a 3 mm.

Baño de agua capaz de mantener la temperatura especificada con $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$.

Termómetro graduado de 0 a 60° con divisiones de 0.1°C .

7.3. Materiales o Reactivos.

Líquido de inmersión:

Kerosina

Glicerol

Etilen-glicol, o

Tetrahidronaftaleno.

La más utilizada es la kerosina refinada, con un rango angosto de destilación y baja velocidad de evaporación.

7.4. Tamaño de muestra:

1 gr. de negro de humo.

7.5. Procedimiento:

Standardización del Picnómetro: Se llena el picnómetro con agua destilada recientemente hervida, (a una temperatura un poco menor que la especificada para el pigmento). Se pone en el baño de agua y se lleva gradualmente a los 15.56° , se saca el picnómetro, se tapa, se seca y se pesa.

Después se vacía el agua y se vuelve a pesar, perfectamente seco y limpio. Se llena ahora con el líquido de inmersión y se repiten las operaciones mencionadas para el agua, calculando el peso específico del líquido de inmersión de la siguiente forma:

$$S = \frac{L}{A}$$

S. Peso específico de líquido de inmersión.

L. Peso en gramos de líquido.

A. Peso en gramos del agua.

Ya standarizado el picnómetro, se procede a determinar el peso específico del pigmento.

En un pesafiltro, se seca una cantidad adecuada de negro de humo, en un estufa, a $105^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante dos horas, al cabo de las cuales se pasa al desecador.

Enseguida se pesa el picnómetro, y se le pone aproximadamente 1 g. de muestra, volviendo a pesar. Se añaden los mililitros de líquidos de inmersión necesarios para cubrir perfectamente el pigmento. (Debe quedar una capa clara de líquido de 1 cm. aproximadamente).

Se agita perfectamente con un agitador de vidrio, hasta que todo el negro se haya mojado, y las burbujas de aire hayan escapado. (Si es necesario, se pueden añadir unos mililitros más de líquido).

Hay que tener cuidado de lavar cualquier partícula de negro que se haya quedado adherida al agitador.

Se coloca el picnómetro en un desecador y se conecta la bomba de vacío, a través de un manómetro, controlando la velocidad con que se reduce la presión, para prevenir una ebullición del aire demasiado rápida y posibles pérdidas de muestra del picnómetro.

La mayor parte del aire atrapado se debe remover en 5 ó 10 minutos. Se continúa la evacuación hasta que la presión no sea mayor de 3 mm. y hasta que ya no se note escape de burbujas de aire. Se apaga la bomba y se empezará a admitir aire poco a poco al desecador. Se llena el picnómetro hasta el aforo con el líquido de inmersión y se lleva a la temperatura especificada.

Se pesa (tapado y seco) y se calcula el peso específico del pigmento.

$$P. \text{ esp.} = \frac{M \times S}{(M + L) - P}$$

- L. Peso del picnómetro lleno con el líquido de inmersión.
- M. Peso en gramos de la muestra de pigmento.
- P. Peso en gramos del picnómetro con pigmento y líquido.
- S. Peso específico del líquido de inmersión.

DETERMINACIONES QUIMICAS

8. pH

8.1. Generalidades: El valor del pH puede dar una idea de la cantidad de complejos oxi-carbono adsorvida la superficie del negro de humo.

8.2. Equipo o Aparatos.

Potenciómetro con electrodos de vidrio y calomel con una exactitud de 0.05 pH.

Vasos de precipitados y vidrios de reloj adecuados para tapar los vasos.

Placa caliente (parrilla).

Espátula de acero inoxidable.

Placa de vidrio o porcelana.

Mortero.

8.3. Materiales o Reactivos.

Dos soluciones buffer que limiten el pH del negro por medir.

Agua destilada recién hervida.

8.4. Tamaño de muestra:

De 2 g. a 0.1 g. de negro de humo.

8.5. Procedimiento:

Se muele cualquier grano grueso de negro de humo hasta obtener un polvo fino, la molienda es especialmente importante cuando se va a determinar el pH de un negro en perlitas.

La molienda se puede hacer con la espátula sobre la placa de vidrio o en el mortero. Se añaden 10 ml. de agua destilada hervida a cada gramo de negro de humo, para facilitar el mojado, se pueden añadir unas gotas de etanol puro o de acetona.

Para muestras mayores de un gramo, se hierva la mezcla durante 15 minutos teniendo cuidado que no llegue a sequedad. Si la muestra es menor de 0.5 se usarán 5 ml de agua y la mezcla se deja hervir sin llegar a sequedad, en la placa caliente.

Se deja enfriar la mezcla a temperatura ambiente en una atmósfera libre de humos químicos que podrían contaminar la muestra, y se decanta cualquier líquido sobrenadante.

En este punto, se procede a estandarizar el aparato de la siguiente manera: se prende el pHímetro, se deja calentar unos momentos, y se ajusta el cero del aparato.

Los electrodos y el vaso se lavan perfectamente con agua destilada y se secan con papel absorbente. Se mide la temperatura de la solución y se marca en el aparato, se toma la primera solución buffer, sumergiendo los electrodos dentro de ella y se mueve el botón hasta que la lectura en la carátula del aparato, marque el pH del buffer, esperando unos segundos a que la aguja deje de moverse.

Se lavan y se secan los electrodos y se sumergen en la segunda solución de buffer, ajustando también el pH.

Se vuelven a lavar y a secar los electrodos, metiéndolos en la pasta de negro de humo y agua, teniendo la precaución de girar ligeramente el vaso, hasta que se obtenga un pH constante.

Todo el procedimiento se repite con una segunda muestra.

Precauciones:

Para prevenir contaminaciones, de la muestra durante la ebullición, se tapa el vaso con un vidrio de reloj limpio.

El agua destilada debe ser lo más pura posible. El pH de agua destilada será de 6.9 a 7.1.

Reporte

El reporte deberá incluir:

- a) La identificación adecuada de la muestra.
- b) Resultados obtenidos de dos determinaciones individuales y su promedio.

HUMEDAD

9.1. **Generalidades:** Este método es normalmente conocido como "pérdida por calor".

El agua absorbida por el negro de humo, es función de la naturaleza

del material, de la temperatura y la presión parcial del vapor de agua en la atmósfera.

El peso de una muestra de negro de humo P , puede descomponerse así:

$$P = P_1 + P_2 + P_3$$

P_1 = Peso del carbón seco (carbón fijo).

P_2 = Peso del agua (humedad).

P_3 = Peso de materias adsorvidas (materias volátiles).

9.2. Equipo o Aparatos.

Estufa tipo "convección" capaz de regularse a 105°C .

Pesafiltro de forma baja de 30 mm. de alto, con tapa esmerilada.

Balanza analítica con una sensibilidad de 0.1 mg.

Desecador.

9.4. Tamaño de muestra:

2 gramos de negro de humo.

9.5. Procedimiento:

Se seca el pesafiltro y la tapa en la estufa a $105 \pm 1^{\circ}\text{C}$ durante media hora. Se dejan enfriar en el desecador hasta temperatura ambiente.

Se pesa el pesafiltro y la tapa con una aproximación de 0.1 mg. Pesar los 2 g. de negro de humo en el pesafiltro, y meterlos a la estufa (con la tapa quitada) se pone la temperatura a 105°C y se deja la muestra a temperatura hasta peso constante. Se vuelve a colocar la tapa y se mete al desecador, se quita la tapa y se deja enfriar hasta temperatura ambiente.

Se coloca de nuevo la tapa en el pesafiltro y se vuelve a pesar a (0.1 mg.) Repetir el procedimiento con una segunda muestra.

Precauciones:

El pesafiltro debe ser lo más hermético posible y la muestra debe mantenerse así guardada antes de empezar la prueba.

Todas las manipulaciones del pesafiltro antes de ser pesado, deberán ser hechas sin tocarlo con los dedos, manipulando siempre con pinzas secas.

Tapar el pesafiltro siempre que se pasa de la estufa al desecador y vi-

ceversa, con el objeto de prevenir pérdidas de negro de humo debidas a corrientes de aire.

No debe abrirse la puerta de la estufa durante el tiempo de secado.

9.6. Cálculos:

H = por ciento de humedad.

$$\% H = \frac{(M - P)}{(M - T)} \times 100$$

T = Peso en gramos del pesafiltro con tapa.

M = Peso en gramos del pesafiltro con tapa y muestra antes de calentar.

P = Peso en gramos del pesafiltro con tapa y la muestra después del calentamiento.

Reporte:

Debe incluir:

- a) Identificación de la muestra.
- b) Resultado de dos muestras individuales y su promedio.

MATERIAS VOLATILES

10.1. Generalidades: El contenido de materias volátiles se considera como la medida de oxígeno químicamente adsorbido en la superficie de las partículas del pigmento. Este contenido tiene un efecto muy marcado en las propiedades de dispersión del negro de humo y hace que dicho negro sea o no vehiculófilo.

10.2. Equipo o Aparatos.

Horno eléctrico regulable a $950^{\circ} \pm 20^{\circ}\text{C}$ equipado con un termopar.

Crisol de porcelana con tapadera, de 20 ml. de capacidad.

Cronómetro de intervalos.

Estufa de tipo "convección".

Balanza analítica con una sensibilidad de 0.1 mg.
Desecador.

10.4. Tamaño de la muestra:

Los gramos necesarios para llenar el crisol hasta 2 mm. antes de la línea de la tapa.

10.5. Procedimiento:

Se mete el crisol con su tapa al horno eléctrico y se calienta a $950 \pm 20^\circ\text{C}$, colocando el crisol a una distancia no mayor de 1 cm. del termopar, al cabo de media hora se saca el crisol y se mete al desecador hasta que llegue a la temperatura ambiente, inmediatamente se pesa con una exactitud de 0.1 mg.

La cantidad de muestra adecuada, se seca en la estufa a 105°C durante una hora, como se describe en el método de humedad.

Se llena el crisol como se indicó en el inciso 10.4, si la prueba se hace con un negro de humo en polvo, hay que tener cuidado de apretar bien el negro dentro del crisol para reducir el espacio libre y así minimizar la oxidación del negro que daría resultados erróneos. Sin embargo, el pequeño espacio libre que se deja, tiene como objeto permitir la expansión del escape de materias volátiles, previniendo que la tapa se levante con lo que sí existiría la oxidación.

Se pesa el crisol lleno antes de ser calentado, pesando también la tapa, se mete al horno eléctrico y se calienta a $950^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ durante 7 minutos. Pasar el crisol al desecador y dejar enfriar hasta temperatura ambiente.

10.6. Cálculos:

Calcular el por ciento de materias volátiles así:

$$V = \frac{M - P}{M - A} \times 100$$

A = Peso del crisol y tapa.

M = Peso del crisol tapa y muestra antes de calentar.

P = Peso del crisol tapa y muestra después de calentar.

Reporte:

El reporte incluirá:

- a) **Identificación de la muestra.**
- b) **Resultado de las dos determinaciones individuales y su promedio.**

Precauciones:

Se debe trabajar con crisol de porcelana o de cuarzo, pues el de platino puede sufrir una carburación, lo cual perjudicaría los resultados, aumentando el peso del crisol.

El crisol debe ser manejado siempre con pinzas secas.

No debe excederse la temperatura, porque ocasionaría la volatilización de algunas materias minerales (el azufre de sulfatos y sulfuros) que traería como consecuencia, resultados altos.

CENIZAS

11.1. Generalidades: Aunque se ha logrado conocer la composición de las cenizas de un negro, por medios espectrográficos, para trabajos de control de calidad (rutina de laboratorio) sólo es importante el porcentaje de cenizas contenido en el negro.

Las cenizas contienen B, Ca, Cr, Fe, K, Hn, Na, Si, Sn, Sr y Ti en pequeñas cantidades.

11.2. Equipo o Aparatos:

**Mufla que pueda ser regulada a una temperatura de $550^{\circ} \pm 20^{\circ}\text{C}$.
Crisol de porcelana de forma alta, con tapa, de 15 ml. de capacidad.**

Balanza analítica, con una sensibilidad de 0.1 mg.

Estufa de tipo "convection" que pueda ser regulada a una temperatura de $105^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

Desecador.

11.4. Tamaño de muestra:

2 gramos de negro de humo seco.

11.5. Procedimiento:

Calentar el crisol con su tapa en la mufla a 550°, sacándola después de una hora y dejándolo enfriar en el desecador hasta temperatura ambiente. Inmediatamente después, se pesa (0.1 mg.)

Se seca una cantidad suficiente de negro de humo (105°C por una hora) para poder pesar 2 gramos de negro ya exento de humedad.

El negro seco se coloca en el crisol, y se mete al horno a 550°C durante 16 horas (sin tapar).

Nota: Como los negros de humo de canal contienen sales inorgánicas, no volátiles, se puede, para propósitos de control, usar una temperatura de 950° durante 4 ó 5 horas solamente.

Se tapa el crisol para pasarlo al desecador, y se deja enfriar hasta temperatura ambiente. Ya frío se pesa con una exactitud de 0.1 mg.

Repetir el procedimiento con una segunda muestra.

Precauciones:

Dejar la puerta del horno ligeramente abierta (1 cm. aprox.) para que entre un poco de aire, y ayude a la combustión de materias orgánicas.

Tener cuidado que al pasar la muestra del horno al desecador, tapar el crisol para prevenir la pérdida de cenizas, por corrientes de aire.

Las muestras deben conservarse siempre dentro del desecador o en recipientes herméticos.

La introducción brusca dentro del horno o mufla, es desaconsejable, pues se pueden ocasionar pérdidas considerables, por proyecciones. Por lo tanto, es prudente un calentamiento preliminar de 300° durante una hora y después a 950° tres horas.

Es preferible, como en el caso de materias volátiles, usar crisol de cuarzo o de porcelana, para evitar la carbonización del platino. Cuando el crisol ya se ha enfriado en el desecador, éste debe abrirse lentamente para ir dejando entrar el aire poco a poco y evitar así, pérdidas de cenizas.

Nota: Para obtener resultados reproducibles, es necesario que todas las materias minerales sean llevadas a una forma fija.

11.6. Cálculos:

El porcentaje de cenizas, se calcula así:

$$C = \frac{P - A}{M - A} \times 100$$

A = Peso en gramos del crisol.

M = Peso en gramos del crisol con la muestra.

P = Peso en gramos del crisol con las cenizas.

Reporte:

Se reportará siempre en porcentaje en peso sobre muestra de negro de humo seco.

- a) Identificación de la muestra.
- b) Resultado de dos determinaciones y su promedio.

CARBON FIJO

El carbón fijo no se determina experimentalmente, sino que se saca restando de 100 el contenido de materias volátiles y las cenizas. Se expresa en porcentaje.

CAPITULO QUINTO

CLASIFICACION Y ESPECIFICACIONES

PROPIEDADES GENERALES

CLASIFICACION

NEGROS DE HUMO

		Siglas	Tamaño de partícula um.	Peso específico ±0.05	Indice de nigrómetro	Poder colorante ±10%	Residuo tamizado 325 mm. máx.	Absorción de aceites cm ² /g	Materias Volátiles %	
CANAL	Color intenso	HCC ₁	9 11	1.95	56-60	165	0.10	4.5 6	15-18	
		HCC ₂	11 13	1.92	63-66	165	0.07	2.5 4	12-15	
		HCC ₃	13 15	1.85	67-71	170	0.07	1.5 3	5-8	
	Color medio	MCC ₁	14 16	1.87	68-72	175	0.07	1 2.5	5-10	
		MCC ₂	15 17	1.87	70-74	185	0.07	1 2.5	5-10	
		MCC ₃	19 21	1.86	72-76	182	0.07	1 2.5	5-10	
	Color bajo	LCC	21 25	1.85	81-85	185	0.05	1 2.5	5-10	
	Elevada fluidez	LFC	22 26	1.93	80-84	170	0.05	1 2.5	10-15	
	Elaboración dura	HPC	23 27	1.85	80-84	182	0.05	1 2.5	5-8	
	Elaboración media	MPC	24 28	1.85	81-85	185	0.05	1 2.5	5-8	
Elaboración fácil	EPC	25 29	1.83	83-87	180	0.05	1 2.5	5-8		
Fluidez media	SFC	23 27	1.87	80-84	180	0.07	1 2.5	5-8		
HORNO	GAS	Horno fino	FF	40 44	1.80	98-92	180	0.07	0.5 2	0.5-1
		Conductor	CF	56 60	1.85	85-89	200	0.10	1 2.5	1.5-2
		Alto módulo	HMP	56 60	1.84	93-97	120	0.10	0.5 2	0.5-1
		Semirrefuerzo	SRF	73 80	1.80	98-102	100	0.10	0.5 2	0.5-1
	Térmico	Color fino	FT	178 182	1.80	105-109	65	0.10	0.5 2	0.5-1
		Color mediano	MT	468 472	1.80	109-113	35	0.10	0.5 2	0.5-1
	ACEITE	Fines generales	GPF	52 60	1.80	95-99	100	0.10	1 2.5	0.5-1
		Estrusión rápida	FEF	40 48	1.80	93-97	125	0.10	1 2.5	0.5-1
		Alta abrasión	HAF	24 30	1.85	88-92	190	0.10	1 2.5	0.5-1
		Abrasión media	ISAF	20 24	1.85	86-90	200	0.10	1 2.5	0.5-1
Super abrasión		SAF	17 21	1.85	84-88	220	0.10	1 2.5	0.5-1	
Conductor		CF	20 24	1.80	85-89	200	0.10	1 2.5	1-2	
Super conductor		SCF	19 23	1.80	84-88	200	0.10	1 2.5	1-2	
Semirrefuerzo	SRF	54 58	1.80	95-99	120	0.10	0.5 2	0.5-1		

PROPIEDADES GENERALES

Siglas	Tamaño de partícula um.	Peso específico ± 0.05	Índice de nigrómetro	Poder colorante $\pm 10\%$	Residuo tamizado 325 mm. máx.	Absorción de aceite cm^2/g	Materias Volátiles %	Cenizas max.	Carbón fijo	PH
HCC ₁	9 11	1.95	56-60	165	0.10	4.5 6	15-18	0.05%	82-85	3-4
HCC ₂	11 13	1.92	63-66	165	0.07	2.5 4	12-15	0.05	85-88	3-4
HCC ₃	13 15	1.85	67-71	170	0.07	1.5 3	5-8	0.05	92-95	4-5
MCC ₁	14 16	1.87	68-72	175	0.07	1 2.5	5-10	0.05	90-95	4-5
MCC ₂	15 17	1.87	70-74	185	0.07	1 2.5	5-10	0.05	90-95	4-5
MCC ₃	19 21	1.86	72-76	182	0.07	1 2.5	5-10	0.05	90-95	4-5
LOC	21 25	1.85	81-85	185	0.05	1 2.5	5-10	0.05	90-95	4-5
LFC	22 26	1.93	60-84	170	0.05	1 2.5	10-15	0.05	85-90	3-4
HPC	23 27	1.85	60-84	182	0.05	1 2.5	5-8	0.05	92-95	4-5
MPC	24 28	1.85	81-85	185	0.05	1 2.5	5-8	0.05	92-95	4-5
EPC	28 29	1.83	83-87	180	0.05	1 2.5	5-8	0.05	92-95	4-5
SFC	23 27	1.87	60-84	180	0.07	1 2.5	5-8	0.05	92-95	4-5
FF	40 44	1.80	89-92	180	0.07	0.5 2	0.5-1	0.75	99-99.5	9-10
CF	56 60	1.85	85-89	200	0.10	1 2.5	1.5-2	0.75	98-98.5	9-10
HMF	56 60	1.84	93-97	120	0.10	0.5 2	0.5-1	0.75	99-99.5	9-10
SRF	73 80	1.80	98-102	100	0.10	0.5 2	0.5-1	0.75	99-99.5	9-10
FT	178 182	1.80	103-109	65	0.10	0.5 2	0.5-1	0.75	99-99.5	9-10
MT	468 472	1.80	109-113	35	0.10	0.5 2	0.5-1	0.75	99-99.5	8.5 9.5
GPF	52 60	1.80	95-99	100	0.10	1 2.5	0.5-1	0.75	99-99.5	9-10
FBF	40 48	1.80	93-97	125	0.10	1 2.5	0.5-1	0.75	99-99.5	9-10
HAF	24 30	1.85	88-92	190	0.10	1 2.5	0.5-1	0.75	99-99.5	8-9
ISAF	20 24	1.85	86-90	200	0.10	1 2.5	0.5-1	0.75	99-99.5	8-9
SAP	17 21	1.85	84-88	220	0.10	1 2.5	0.5-1	0.75	99-99.5	8-9
CF	20 24	1.80	85-89	200	0.10	1 2.5	1-2	0.75	98-99	8.9
SCF	19 23	1.80	84-88	200	0.10	1 2.5	1-2	0.75	98-99	8.9
SRF	54 58	1.80	95-99	120	0.10	0.5 2	0.5-1	0.75	99-99.5	8-9

CAPITULO SEXTO

CONCLUSIONES

En México se producen cuatro tipos de negro de humo por el proceso de horno de aceite:

GPF Negro de horno para fines generales.

HAF Negro de humo de alta abrasión.

FEF Negro de horno de extrusión rápida.

ISAF Negro de horno de abrasión intermedia.

Estos tipos son perfectamente utilizables en la industria hulera, por lo que han substituido un 95% del consumo en este ramo.

Estos cuatro negros básicos son posteriormente refinados, por otras industrias, para que puedan ser utilizados como pigmentos en las industrias de pinturas y tintas.

Una de estas industrias procesa el negro para que pueda ser dispersado en medios acuosos (por lo cual es utilizado en pinturas, mosaicos y cementos) y ha encontrado que el producto nacional le da además de buena calidad un rendimiento mayor al que obtenía con el producto que importaba.

Esta industria proporciona dos negros: uno en forma de pasta y otro en forma de polvo dispersable.

La otra industria mediante procesos de molienda y refinado, proporciona 7 tipos de negros de humo, todos ellos en forma de polvo.

Con los negros mencionados arriba: los cuatro básicos y los nueve de refinación se cubre ya más del 90% del consumo nacional que antes se importaba para llantas, pinturas, tintas, mosaicos, cementos, plásticos, etc.

Del porcentaje restante cabe decir, que una parte tendrá que seguirse importando debido a que el negro de humo nacional no se ha logrado usar satisfactoriamente para finalidades eléctricas (pilas, batería, cables, etc.)

Otra parte del porcentaje de importación se debe a que principalmente en la industria de pinturas y tintas se requiere, para algunos usos muy espe-

eficaces como son: lacas automotrices, pinturas al óleo y algunos trabajos finos en litografía, negros de humo, de tamaño de partícula demasiado pequeño que resultaría incosteable producirlo aquí por ahora debido al poco consumo.

En resumen de los 26 tipos de negros de humo mencionados en la tabla de especificaciones (Ver Capítulo Quinto), ya los del país substituyen 20 tipos.

La industria mexicana aun no proporciona los cinco primeros de la tabla HCC₁, HCC₂, HCC₃, MCC₁ y MCC₂ que tienen un tamaño de partícula inferior al 19 milimicras que es el tamaño de partícula más pequeño de los negros nacionales y los tres tipos de negros conductores: CF, negro conductor de horno de gas, CF, negro conductor de horno de aceite y SCF, negro super conductor de horno de aceite.

BIBLIOGRAFIA

- 1.—Anuario Estadístico del Comercio Exterior.
1955 a 1963.
- 2.—1964 Book of ASTM Standards With Related Materials.
Part 28 (Rubber, Carbon Black, Gaskets).
Publ. by American Society For Testing Materials.
- 3.—Federal Test Methods Stad. N° 140.
Paint Varnish Lacquer and Related Materials, Methods of Inspection,
Sampling and Testing.
May 15, 1958,
- 4.—British Standard N° 284, 285, 286.
Black (Carbon) Pigments for Paint.
British Standard Institution 1952.
- 5.—Normas de la UNE.
Instituto Nacional de Racionalización del Trabajo.
Madrid, 1964.
- 6.—Federal Specifications.
Raw Materials.
National Paint Varnish and Lacquer Assoc. Inc. 1955-1961.
- 7.—Godfrey L. Cabot.
Carbon Black Under the Electron Microscope.
Vol. II N° 10.
Cabot Inc. 1950.
- 8.—L. J. Venuto.
Negros de Humo para Revestimientos Protectivos y Decorativos.
Publ. por Columbian Carbon de México.
- 9.—L. J. Venuto.
Negros de Humo para Tintas.
Publ. por Columbian Carbon de México.

- 10.—H. Gardner and G. Sward.
Paint Testing Manual "Physical and Chemical Examinations".
Paints, Varnishes, lacquers and colors.
Distributed by Gardner Lab. Inc. 1962.
- 11.—Brage Golding.
Polimers and Resins "Their Chemistry and Chemical Engineering.
D. Van Nostrand Company Inc. New York. 1959.
- 12.—Kirk E. Raymond, Donald S. Othmer.
Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 3.
UTEHA, 1962.
- 13.—Manttiello.
Protective and Decorative Coating, Vol. II.
John Willey. 1941. New York.
- 14.—Mantell.
Industrial Carbon.
- 15.—A. Campinis.
Tecnología Química de los Barnices y Pinturas.
Ed. Reverté, Barcelona, 1951.
- 16.—Nöel Heaton.
Outlines of Paint Technology.
3rd ed. Charles Griffin & Company Limited.
London, 1951.
- 17.—H. Steinner.
Introducción a los Productos Químicos Derivados del Petróleo.
Cía. Ed. Continental.
México, 1963.
- 18.—Louis M. Larsen Ph. O.
Industrial Printing Inks.
Reinhold Publishing Corporation. 1962.
- 19.—Carleton Ellis.
Printing Inks "Their Chemistry and Technology".
Reinhold Publishing Corporation. 1950.

- 20.—H. M. Langton.
Blacks & Pitches.
Ernest Benn Limited, London, 1925.
- 21.—Wolfe.
Printing and Litho Inks.
Mc Nair Donald Co. 1941.
- 22.—E. A. Atls.
Printing Ink Technology.
Leonard Hill (Book) Limited. London, 1958.
- 23.—J. M. Juran.
Manual de Control de la Calidad.
Ed. Reverté, S. A., Barcelona, 1955.
- 24.—Curso Abreviado de Control de Calidad.
2ª ed. American Society for Quality Control.
(Sección Ciudad de México) 1957.
- 25.—E. L. Grant.
Statistical Quality Control.
Mc Graw Hill Book Co. Inc. 1964.
- 26.—Sampling Procedures and Tables for Inspection by Variables for
Percent Defective.
MIL—STD—414.
United States Government Printing Office. Washington, 1957.
- 27.—Pinturrerías (órgano oficial).
Vol. XIV, Nº 163. Sept. 1963.
Asociación Nacional de Fabricantes de Pinturas y Tintas.
- 28.—Chemical Engineering.
June 22, 1964.
- 29.—Ingeniería Química.
Nov. 1964.
- 30.—Modern Chemical Processes. VIII.
Publ. by Editors of Chemical Engenering. 1956.