



Ejercicios de intercomparación de parámetros de caracterización de pintura líquida y de pintura aplicada

Castro, L. ⁽¹⁾; Ceriotti, A. ⁽¹⁾; Escola, M. ⁽¹⁾; Niño Gomez, A. ⁽¹⁾; Pinto, M. ⁽¹⁾; Polizuk, A. ⁽¹⁾; Puglisi, C. ⁽¹⁾; Vorobey, A. ⁽¹⁾.

⁽¹⁾INTI-Procesos Superficiales

⁽¹⁾Programa de Metrología en Química

Introducción

Debido a las exigencias del mercado se requiere cada vez con más frecuencia que los laboratorios puedan mostrar una evaluación de la calidad de sus servicios.

Uno de los requerimientos de los sistemas de calidad es la demostración de la competencia técnica mediante la participación en ejercicios de intercomparación o interlaboratorios, ya que esto nos permite controlar sus resultados y evaluar los métodos de ensayo.

En este contexto y ante la falta de estas actividades en el área de pinturas, hemos organizado, por primera vez desde INTI, ejercicios de intercomparación para el análisis de parámetros relevantes para la caracterización de pinturas líquidas y de pinturas aplicadas.

Metodología / Descripción Experimental

Se organizaron dos ejercicios de intercomparación de diferentes parámetros de caracterización de pinturas, uno para la determinación de parámetros sobre pintura líquida y otro para la pintura aplicada.

1.Participantes

En el primer ejercicio se contó con la participación de nueve participantes a nivel nacional y uno internacional, mientras que en el segundo se contó con siete participantes a nivel nacional y uno internacional.

En la tabla I puede observarse la nómina de los participantes en los ejercicios de intercomparación realizados.

Tabla I: Participantes en los ejercicios de intercomparación.

Parámetros de caracterización de pintura líquida	Parámetros de caracterización de pintura aplicada
Arsenal Naval Puerto Belgrano	Arsenal Naval Puerto Belgrano
Cámara Argentina del Juguete	CIDEPINT
CIDEPINT	Clariant Argentina
Clariant Argentina S.A.	Gráfica y construcciones S.R.L.
Emapi S.A.	INTI-Procesos Superficiales
INTI-Procesos Superficiales	Instituto Nacional de Tecnología de Brasil
Laboratorio tecnológico del Uruguay	Sherwin Williams Argentina
Solcor	Solcor
Sorbalok S.A.	
Venier S.A.	

2.Ejercicio de determinación de parámetros de caracterización en pintura líquida

2.1 Ensayos realizados

Las condiciones ambientales sugeridas para la determinaciones fueron de $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ de temperatura y $65\% \pm 5\%$ de humedad relativa.

Los parámetros a determinar y los métodos propuestos para este ejercicio se pueden observar en la tabla II, permitiéndose a cada laboratorio utilizar su propio método de medición.

Tabla II: Métodos sugeridos para la determinación de los parámetros a determinar en el ejercicio.

Parámetro a determinar	Método Sugerido
Densidad en recubrimientos orgánicos	ASTM D 1475-98 (reaprobada 2003)
Determinación de materias volátiles y no volátiles en recubrimientos orgánicos	IRAM 1109 Método A VIII/2001
Viscosidad Stormer en pinturas	ASTM D 562-01
Determinación de plomo sobre masa no volátil de pintura	ASTM D 3335/85 (reaprobada 2005)
Grado de dispersión	IRAM 1109-A5
Determinación de sólidos por volumen	ABNT NBR 8621/84 IRAM 1109 A XXII/86

2.2 Preparación y homogeneidad de las muestras

Para el ensayo de determinación de plomo sobre masa no volátil de pintura, se homogeneizó y fraccionó, en nuestro laboratorio, una muestra de un litro de esmalte sintético color rojo, luego de lo cual se etiquetaron latas de 250 ml y se enviaron a los participantes.

Para las otras determinaciones se utilizó una pintura látex interior - exterior de color blanco, que se obtuvo de un mismo lote de 200 litros de fabricación, elaborado en una planta y ante la presencia de personal de INTI-Procesos Superficiales, del cual se extrajeron 20 latas de un litro cada una.

En nuestro laboratorio se seleccionaron 4 muestras al azar del total extraído y cada una fue analizada por un operador del Centro INTI-Procesos Superficiales y se comprobó la homogeneidad del lote de las muestras extraídas. Luego de esto las mismas fueron etiquetadas y enviadas a los participantes junto con los instructivos para la realización de los ejercicios y las planillas con la información requerida para el posterior análisis estadístico de los resultados obtenidos.

2.3 Recepción y análisis de los resultados

Las planillas con la información enviada por los participantes se recibieron vía fax, email y por correo.

La evaluación del desempeño de los participantes en cada uno de los ensayos se realizó de acuerdo a los procedimientos aceptados internacionalmente y que se citan en la bibliografía.

3 Ejercicio de determinación de parámetros de caracterización en pintura aplicada.

3.1 Ensayos realizados

Los parámetros a determinar y los métodos propuestos para este ejercicio se pueden observar en la tabla III, permitiéndose a cada laboratorio utilizar su propio método de medición.

Tabla III: Métodos sugeridos para la determinación de los parámetros a determinar en el ejercicio.

Parámetro a determinar	Método Sugerido
Medición de espesores en película seca de recubrimientos orgánicos	ASTM D 7091/05
Adherencia por tracción	IRAM 1109 B XXII/85-ASTM D4541/02 Tipo II
Determinación de brillo	ASTM D 523/89 (reaprobada 1999)

3.2 Preparación y homogeneidad de las muestras

Personal de INTI-Procesos Superficiales estuvo presente durante la preparación y pintado de probetas de acero SAE 1010 de 30 cm x 30 cm x 0.3 cm. Las mismas fueron granalladas con una rugosidad media de 60 μm y pintadas por el mismo operador, utilizando el mismo procedimiento y bajo las mismas condiciones ambientales de temperatura y humedad, con una pintura epoxi altos sólidos color rojo cerámico.

Luego de 7 días de curado y previo al envío de las muestras a los participantes, las probetas fueron identificadas y medidas en nuestro laboratorio por seis operadores diferentes, realizando cada uno 50 mediciones de espesor y 15 de brillo sobre cada una de las probetas. Con la totalidad de estas determinaciones se realizó un análisis de varianza de dos factores para la determinación de espesores y otro para la determinación de brillo.

3.3 Recepción y análisis de los resultados

Las planillas con la información enviada por los participantes se recibieron vía fax, email y por correo.

La evaluación del desempeño de los participantes en cada uno de los ensayos se realizó de acuerdo a los procedimientos aceptados internacionalmente y que se citan en la bibliografía.

Resultados

1. Ejercicio de determinación de parámetros de caracterización en pintura líquida

Una dificultad en el análisis de los datos fue la diferencia de cifras significativas utilizadas por los laboratorios en los datos enviados, sin tener en cuenta que estas quedan determinadas por la incertidumbre del parámetro en cuestión.

En el caso del ejercicio de determinación de parámetros de caracterización de pintura líquida se pudo realizar el análisis estadístico para los parámetros de densidad, contenido de material volátil y viscosidad, ya que se contaba con número suficiente de resultados informados. En el caso de la determinación de plomo sobre masa no volátil, grado de dispersión y porcentaje de sólidos por volumen solo se realizaron consideraciones generales por no contar con suficiente número de resultados informados para analizarlos estadísticamente.

En la primera etapa de evaluación se procedió al examen crítico de los datos, descartándose aquellos que resultaban obviamente discordante.

Luego de ésta, se realizó el análisis estadístico de los mismos sometidos a las pruebas de Cochran y Grubbs, lo que permitió seleccionar los datos estadísticamente aceptables, a partir de los cuales se calculó el valor medio interlaboratorio y la desviación estándar interlaboratorio para cada ensayo (ver gráficos 1 a 4).

Luego se utilizó como criterio de cálculo el parámetro "Z", que permite clasificar el desempeño de los laboratorios en el ejercicio de acuerdo al criterio descrito en la tabla IV.

Los valores del parámetro "Z" obtenidos en cada ensayo por cada laboratorio participante del ejercicio se pueden observar en los gráficos 5 a 8, donde se ve que el laboratorio N° 6 tuvo un rendimiento no satisfactorio en la determinación de material volátil y no volátil, mientras que el laboratorio N° 11 tuvo la misma calificación en la determinación de viscosidad.

Tabla IV: Criterio para la evaluación del desempeño de los laboratorios en cada ensayo del ejercicio de intercomparación de parámetros de caracterización de pintura líquida.

Valor absoluto Z	Desempeño
$Z \leq 2$	Satisfactorio
$2 < Z < 3$	Cuestionable
$Z \geq 3$	No satisfactorio

2. Ejercicio de determinación de parámetros de caracterización en pintura aplicada

El análisis estadístico de las mediciones realizadas por los seis operadores de INTI-Procesos Superficiales, sobre cada una de las probetas, para la evaluación de su homogeneidad demostró que existían diferencias significativas de los parámetros medidos entre las diferentes probetas, por lo que se decidió tomar, para el posterior análisis de los resultados del ejercicio, como valor de referencia para cada probeta el resultante éste análisis.

Se analizaron estadísticamente los datos recibidos correspondientes a los ensayos de espesor en película seca y de brillo, no pudiéndose analizar los correspondientes a las determinaciones de adherencia por tracción, ya que las rupturas se produjeron a nivel del adhesivo y no del recubrimiento, lo que no permitió cuantificar el valor de la adherencia del recubrimiento.

Los datos de las mediciones realizadas enviados por los participantes no tenían bien estimadas las incertidumbres de las mediciones, ya que estas eran menores que el desvío estándar informado, por lo que para la evaluación del desempeño de los participantes se utilizó una adaptación del parámetro "En" teniendo en cuenta el desvío estándar informado en lugar de las incertidumbres declaradas.

El valor medio y el desvío estándar medio asignado a cada probeta para la determinación de espesor en película seca y brillo, junto a los valores medios informados por los participantes se muestran en los gráficos N° 9 y N° 10.

Para la evaluación del desempeño de los participantes de estos ejercicios se utilizó como criterio de cálculo el parámetro "En", que permite clasificar el desempeño de los laboratorios en el ejercicio de acuerdo al criterio descrito en la tabla V.

Tabla V: Criterio de evaluación del desempeño de los laboratorios en cada ensayo del ejercicio de intercomparación de parámetros de caracterización en pintura aplicada.

Valor absoluto En	Desempeño
En < 1	Satisfactorio
En ≥ 1	No satisfactorio

Conclusiones

1. Ejercicio de determinación de parámetros de caracterización en pintura líquida

La reproducibilidad en los ensayos de densidad, contenido de material no volátil, material volátil y viscosidad fue mejor que los estipulados en las Normas internacionales para cada caso, como puede verse en la tabla N° VI.

Los participantes N° 6 y N° 14 deberían validar los cambios introducidos en el procedimiento de medición del material no volátil y del material volátil en peso, respecto a la Norma de referencia.

El laboratorio N° 11 debería validar los cambios introducidos en el procedimiento de medición de la viscosidad respecto de la Norma de referencia.

La determinación de plomo solo la realizaron dos laboratorios y la diferencia relativa entre los valores medios informados fue de 10.4 % mientras que la Norma acepta una diferencia relativa de hasta el 28 %.

Debido a que la determinación del grado de dispersión es visual, la Norma ISO 1524-1983 establece una reproducibilidad de hasta un 20 %, que coincide con la que se obtuvo en este ejercicio.

La determinación de sólidos por volumen la realizaron dos laboratorios por un método y otros dos por un método alternativo, obteniéndose resultados aceptables con una diferencia menor al 2 % entre los diferentes métodos.

Tabla N° VI: Reproducibilidad obtenida en el ejercicio y aceptada por las normas técnicas de referencia para los ensayos evaluados.

Parámetro	Aceptado según Norma técnica	Norma Técnica	Reproducibilidad interlaboratorio
Densidad	< 1.8 % relativo	ASTM D 1475 – 98 (2003)	0.3 % relativo
Contenido de material no volátil	< 2 % relativo	IRAM 1109 A8:2001	1.7 % relativo
Viscosidad	< 5 % relativo	ASTM D 562	3.2 % relativo

En la tabla VII se resume el desempeño de cada uno de los laboratorios participantes en las determinaciones realizadas:

Tabla N° VII: Desempeños de los laboratorios en cada el ejercicio

Número de participante ante	Densidad	Contenido de material no volátil	Viscosidad Stormer
3	Satisfactorio	Satisfactorio	satisfactorio
5	Satisfactorio	satisfactorio	satisfactorio
6	Satisfactorio	No satisfactorio	satisfactorio
7	Satisfactorio	satisfactorio	satisfactorio
8	Satisfactorio	Satisfactorio	satisfactorio

Número de participante	Densidad	Contenido de material no volátil	Viscosidad Stormer
9	Satisfactorio	Satisfactorio	satisfactorio
10	Satisfactorio	Satisfactorio	satisfactorio
11	Satisfactorio	Satisfactorio	No satisfactorio
14	Satisfactorio	satisfactorio	satisfactorio

2. Ejercicio de determinación de parámetros de caracterización en pintura aplicada

En los ejercicios de determinación de espesor en película seca y brillo, todos los laboratorios tuvieron un desempeño satisfactorio.

En lo que respecta al ensayo de adherencia por tracción se planificará un nuevo ejercicio con otro tipo de recubrimiento a ensayar y la estandarización del adhesivo a utilizar.

En la tabla VIII se resume el desempeño de cada uno de los laboratorios participantes en las determinaciones realizadas:

Tabla N° VIII: Desempeños de los laboratorios en cada el ejercicio

Número de Participante	Desempeño en la medición de espesores	Desempeño en la medición de brillo
1	Satisfactorio	Satisfactorio
2	Satisfactorio	Satisfactorio
3	Satisfactorio	Satisfactorio
4	Satisfactorio	No participó
5	Satisfactorio	Satisfactorio
7	No participó	Satisfactorio
9	Satisfactorio	No participó
11	Satisfactorio	No participó

Referencias

- [1] [1] ISO 5725. Parts 1-6 (1994). Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results.
- [2] ISO 13528 (Draft 2002). Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
- [3] ISO/IEC Guide 43 (1997). Proficiency testing by interlaboratory comparisons.
Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes.
Part 2: Selection and use of proficiency testing schemes by laboratory accreditation bodies.
- [4] ASTM E 691 – 79. Standard practice for conducting an interlaboratory test program to determine the precision of test methods.
- [5] Protocol for the design, conduct and interpretation of method – performance studies.
Pure & Appl. Chem., vol. 67,2,331-343(1995).
- [6] The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories.
Pure & Appl. Chem., vol 65,9,2123-2144(1993).
Pure & Appl.Chem., vol. 78,1,145-196(2006)
- [7] Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement.
Eurachem, Second edition (2000).
- [8] Guide to the expression of uncertainty in measurement.
ISO, Geneva, Switzerland 1993.

Para mayor información contactarse con Marcos Ariel Escola, mescola@inti.gov.ar.

Gráfico 1
Datos enviados por los participantes - Densidad

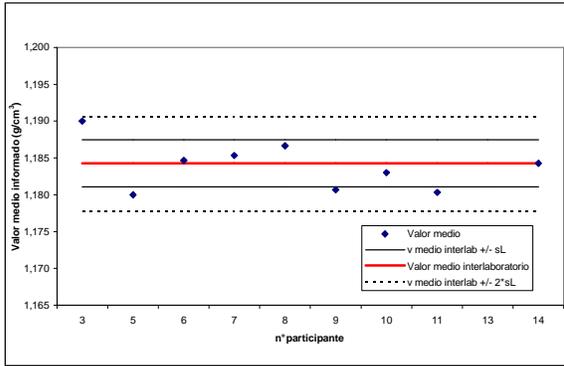


Gráfico 5
Parámetro z - Densidad

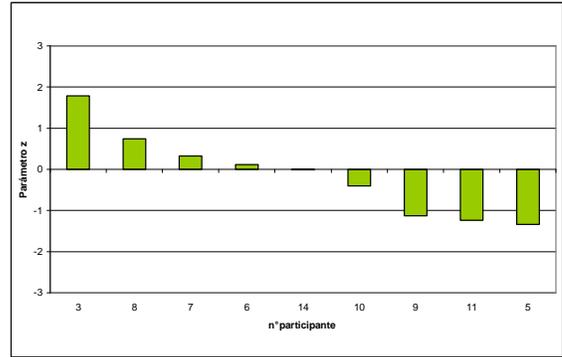


Gráfico 2
Datos enviados por los participantes - Contenido de material volátil

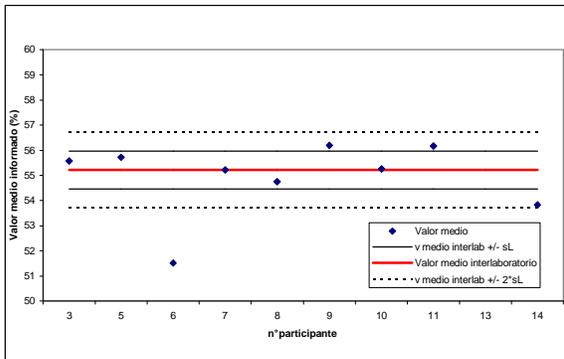


Gráfico 6
Parámetro z - Contenido de material volátil

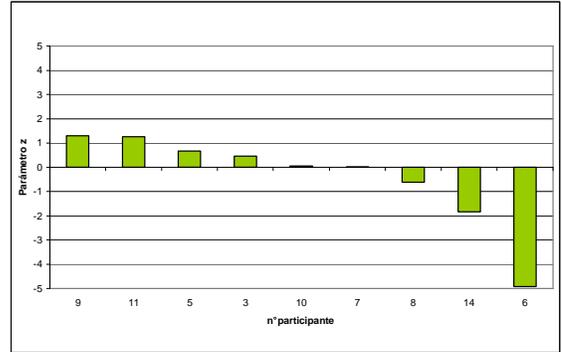


Gráfico 3
Datos enviados por los participantes - Contenido de material no volátil

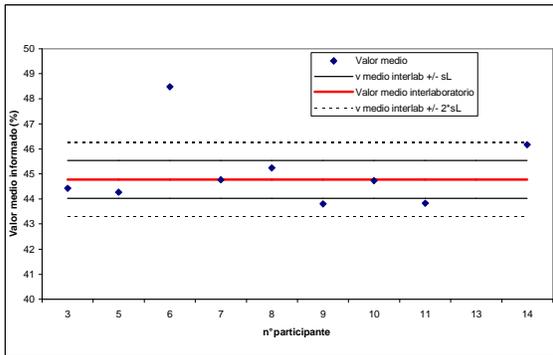


Gráfico 7
Parámetro z - Contenido de material no volátil

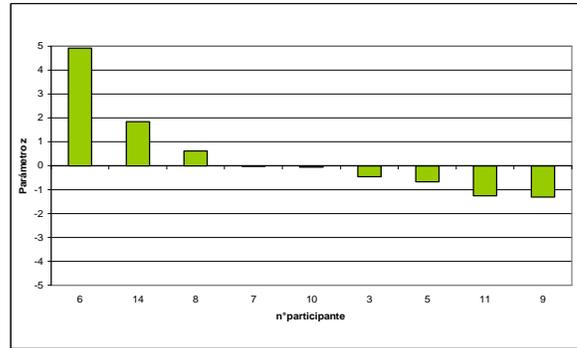


Gráfico 4
Datos enviados por los participantes - Viscosidad

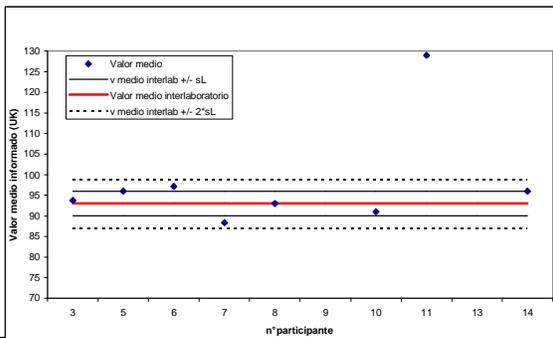
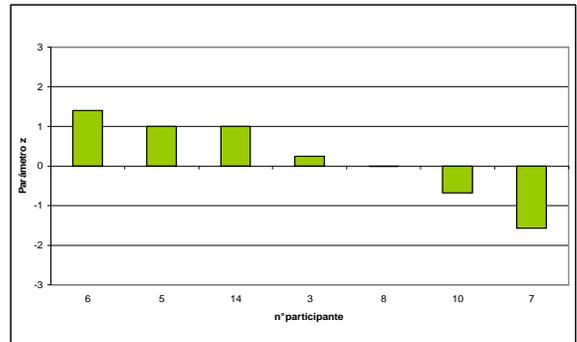


Gráfico 8
Parámetro z - Viscosidad



n° part.	z
11	12,16

Gráfico N° 9: Valores medios y desvío estándar de espesor en película seca asignados a cada probeta enviada junto a los valores medios y desvío estándar informados por cada participante.

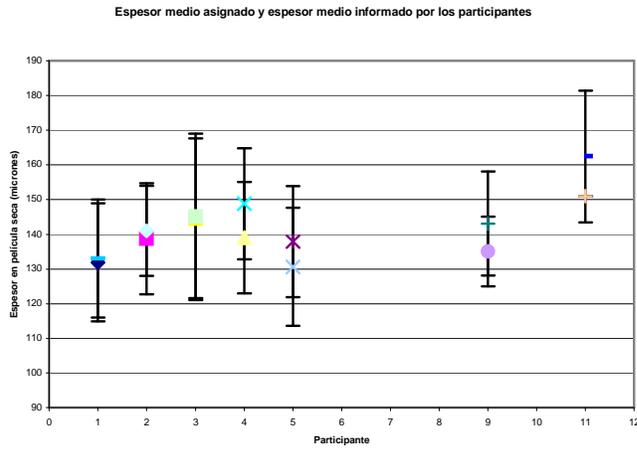


Gráfico N° 9: Valores medios y desvío estándar de brillo asignados a cada probeta enviada junto a los valores medios y desvío estándar informados por cada participante.

