# UNIVERSIDAD CATOLICA BOLIVIANA "SAN PABLO" UNIDAD ACADEMICA REGIONAL LA PAZ INGENIERIA QUIMICA

# PROPUESTA DE PERFIL DE TRABAJO DIRIGIDO



DESARROLLO DE UNA METODOLOGIA DE OBTENCION DE DATOS DE CONCENTRACION A PARTIR DE LA APLICACION DEL MODELO FISICO MATEMATICO KUBELKA MUNK PARA LA PREDICCION DE COICIDENCIA DE COLOR EN LA EMPRESA TEXTILERA TOT CON EL FIN DE MEJORAR EL PROCESO DE IGUALACION DE COLOR A PARTIR DEL USO DE UN ESPECTOFOTOMETRO DE REJILLA COLORANTES DISPERSOS USADOS EN FIBRA POLIESTER

**ESTUDIANTE:** Mayra Mercedes Ayala Navarro

20 de noviembre, 2021

La Paz-Bolivia

## 1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En la época más reciente la industria textil y de colorantes ha evolucionado a nivel mundial, produciendo cambios decisivos en la tecnología que faciliten la obtención de datos en el área de tintorería y aplicando el concepto de estandarización de color en los productos para mejorar la calidad de producción de los mismos. En Bolivia entre el año 2014 y 2015 la industria textil fue uno de los fuertes ya que abarcaba el 22% de la productividad a nivel nacional, siendo un pilar manufacturero en aquella fecha (Capitales, 2017) y a pesar de caída de muchas empresas en el año 2019-2020 a causa del coronavirus en el país, hay muchas empresas que se mantienen abasteciendo el comercio interior del país y una de esas es la industria textil (Deber, 2021).

La empresa textilera TDT-texturizado y desarrollo textil SRL. Es una empresa que lleva en funcionamiento aproximadamente 10 años, se encarga principalmente de la preparación e hilado de fibras textiles de poliéster que siguen un proceso de texturizado, tintorería, bobinado, enconado y tejido de cintas, el propietario de la empresa tiene como fin mejorar los procesos mediante la implementación de maquinaria tecnológica que mejore el proceso de producción y la calidad de sus productos. El área de tintorería se considera una de las más importantes en la empresa, ya que es el color del producto que le da el valor agregado, la empresa cuenta con un laboratorio de análisis llamado el área de tintorería donde se realizan las pruebas de color en diferentes títulos de poliéster y también algodón, el área cuenta con profesionales que utilizan una técnica de valoración visual para determinar la igualación de color de acuerdo a valores estándar que tienen y que son provistos en la empresa por clientes que requieren un color en específico, el problema radica en la cantidad de tiempo que toma realizar pruebas para obtener el color deseado, el producto que es gastado para realizar las pruebas y la manera en que limita la producción en la empresa ya que retarda la entrega de productos, por lo tanto la reproducción de color se ha convertido en base importante para esta industria y la igualación de colores mediante herramientas tecnológicas se ha vuelto una herramienta para dar solución a variaciones cromáticas, agilizar el proceso de obtención y evitar gastos que signifiquen perdida para la empresa. La solución que se pretende aplicar a esta problemática es realizar un modelo de programa en el cual se aplique la fórmula de Kubelka Munk que trabaja con datos de reflectancia de cada colorante y relaciona la misma de forma lineal con la concentración, que es un dato importante porque la empresa requiere un programa que pueda dar de forma rápida una receta de colorantes a utilizar para igualar un color en específico y que además ayude a obtener la concentración de los mismos. Se buscó esta solución en base al artefacto que obtuvieron en la empresa como instrumento de medición de color, es un espectrofotómetro de rejilla portátil que logra medir datos de reflectancia y mide el color en base a un sistema CIELAB, trabaja con elementos sólidos y da resultados distintivamente de la fibra de muestra.

## 2. ANTECEDENTES

# 2.1 Información de la empresa

La empresa TDT- Texturizado y Desarrollo Textil SRL empezó su funcionamiento el año 2011, es una industria Boliviana ubicada en la ciudad de El Alto que trabaja con la preparación e hilado de fibras textiles de poliéster desde su inicio y ha implementado en sus procesos hasta el día de hoy la fabricación fibras de algodón, poliéster over, cintas deportivas y cordones en diferentes colores. La empresa cuenta con un área de texturizado en el cual se realizan los títulos de poliéster a utilizar, el área de tintorería, bobinado y enconado, el tejido de cintas y el almacén. El personal está compuesto por aproximadamente 500 trabajadores, entre ingenieros, técnicos y expertos operadores con años de experiencia en la industria textil.

# 2.2 Fibra textil, colorantes y Proceso de tintura

La fibra textil con la que se trabaja en mayor cantidad es el poliéster texturizado, materia prima que más destaca por su uso en prendas de vestir. El poliéster es un tipo de resina plástica que se obtiene del petróleo a través de una sucesión de procesos químicos que toman en cuenta la presión, temperatura y tiempo de residencia, siendo este de una categoría de polímeros que contiene el grupo funcional Ester, que se forma a partir de la unión entre ácidos y alcoholes en su cadena principal (Estació). Los hilos de poliéster están formados a partir de cualquier poliéster sintético, que incluyen policarbonato y especialmente el polietileno tereftalato (Quisaguano, 2018). Este componente es llevado al proceso de texturizado que consta de la modificación en la estructura de los hilos, proporcionándoles alargamiento, volumen, capacidad de absorción, rizos, espirales por medio de tratamientos físico y químicos como la torsión y el blanqueamiento del hilo, proceso que se realiza principalmente para darle propiedades textiles como suavidad y volumen. De este proceso se obtienen diferentes títulos como 165/48F 1C, 180/48F 1C, 165/96F, MF, etc que determinan el grosor del hilo y es tomado en cuenta como un material opaco.

Existen 3 tipos de material que son definidos de acuerdo a su interacción con la luz:

- *Opacos*.- No permiten el paso de la luz y absorben el total de luz que reciben, como el metal, plástico, madera, hierro, etc.
- *Translucidos.* Son aquellos que dejan pasar su luz pero no en su totalidad, como el papel, aceite, vitrales, etc.
- *Transparentes.* Dejan pasar casi toda la luz que incide en ellos y no son tan propensos a calentarse.

Los colorantes dispersos actualmente son utilizados para el teñido de fibras de poliéster que son complicadas de teñir a causa de su carácter químico, ya que posee una estructura molecular cerrada por lo tanto se limitan al uso específico de colorantes dispersos o en algunos casos de colorantes azoicos. Los colorantes dispersos son compuestos no iónicos con baja solubilidad en el agua y son tratados a cierta temperatura para facilitar su disolución en la misma, esto con el fin de que el

mismo pueda interactuar con el sustrato que en este caso sería la fibra de poliéster, así que es aplicada la teoría del mecanismo de tintura se basa en principio en que los colorantes pueden penetrar dentro de la fibra de poliéster cuando se encuentran en su forma mono-molecular dispersa, en otras palabras el colorante debe disolverse primero en el baño de tintura para luego ser adsorbido en la superficie de la fibra (Hidalgo, 2016) y así interactuar en fibras sintéticas, su nombre viene dado ya que se aplica en dispersión acuosa. Los colorantes dispersos en la industria textil se presentan en polvo y son utilizados de acuerdo a la velocidad de agotamiento que cada color presenta, los colorantes utilizados en la empresa son de la marca Hangzhou Tiankun Chem Co.

El **proceso de tintura** consta del método de tintura por agotamiento, en el cual el tinte se encuentra en una solución a cierta temperatura mayor a la temperatura ambiente (70°C -130°C) en la cual es introducida la fibra textil que absorbe el colorante, de tal forma que se produzca la fijación del mismo. Al final de la tintura cuanto menos tinte quede en la solución restante, existirá mayor agotamiento.

Las moléculas de los colorantes pasan por las siguientes etapas en el proceso de tintura:

- DIFUSION o movimiento de la molécula del colorante, de la fase liquida a la fibra textil.
- ADSORCION o paso del colorante del baño a la superficie de la fibra.
- FIJACION o movimiento de la molécula de colorante desde la superficie de la fibra, hacia su interior, estableciéndose los enlaces entre fibra y colorante (Rojas, 2015).

La mayoría de los métodos de reproducción de color son realizados en base al principio de tricromía que se aplica en colorimetría basándose en las propiedades fisiológicas de la visión humana ya que el ojo tiene tres tipos de cono que son sensibles a diferentes longitudes de onda que componen el espectro de luz visible que genera una infinidad de espectros de luz por lo tanto se aplicara con el siguiente concepto (Alegsa, 2019) :

- *Tricromía.* Es la combinación de 3 colores que se obtienen trazando un triángulo en el círculo cromático que comprende 12 colores, por lo tanto es posible obtener 4 tricromías con los diferentes colores del circulo cromático y son los siguientes:
  - Amarillo, rojo y azul (primarios).
  - Anaranjado, rojo violeta y azul verde.
  - Anaranjado, violeta, verde (secundarios).
  - Anaranjado, azul violeta y amarillo verde.

# 2.3 Espectrofotómetro de rejilla

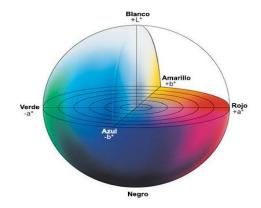
El espectrofotómetro de rejilla se utiliza como instrumento para obtener datos de reflectancia, a\*, L\*, b\* y diferencias de color propios de una muestra de fibra teñida es el espectrofotómetro de rejilla YS3010 portátil. El instrumento es fácil de lograr una transmisión de color precisa que también puede ser equipo de medición precisa para el sistema de coincidencia de colores y se utiliza ampliamente en el área de control de calidad del color especialmente utilizado en el área textil.



Figura 1. Espectrofotómetro de color YS3010 para la medición de color, marca Shenzhen 3nh

• El sistema CIELAB es un método de identificación que es utilizado en el espectrofotómetro. Identifica de forma tridimensional un color, utilizando a teoría de los 3 pares antagónicos de la visión de los colores:

Blanco (L\*=100)- Negro (L\*=0)
Amarillo (+b\*)- Azul (-b\*)
Rojo (+a\*) - Verde (-a\*)



- Reflectancia es un porcentaje de luz reflejada en una superficie de un objeto y la misma rebota cambiando de dirección o posición si, por lo tanto existen 2 tipos de reflexión:
  - Reflexión especular (ordenada).- Reflexión que se aplica en espejos u objetos brillantes en los cuales se tiene que el ángulo de reflexión es el mismo que el de incidencia.

- Reflexión difusa (dispersada).- Es una reflexión que se aplica en objetos suaves en los cuales se tiene un ángulo de dispersión dispersa ya que la luz va en diferentes direcciones (Arieli).

La reflectancia es medida en una escala porcentual de 0-100%, donde 0% es idealmente un negro absoluto y 100% un blanco. Cada color tiene su propia curva de reflexión ya que cada colorante absorbe específicas longitudes de onda de la luz entrante.

- Fuente de iluminación.- es importante determinar el tipo de iluminador que será
  utilizado ya que define las condiciones de iluminación del lugar y el objeto, en la
  medición de color es importante ya que la fuente de luz que ilumina el color
  define como será visto el color con el ojo humano. Existen varios tipos de
  iluminantes utilizados en la medida del color:
  - Iluminante estándar D65: luz de día promedio (que incluye la longitud de onda ultravioleta) con una temperatura de color correlacionada de 6504K.
  - Iluminante estándar C: Luz de día promedio (que no incluye la longitud de onda ultravioleta) con una temperatura de color correlacionada de 6774K.
  - Iluminante estándar A: luz incandescente con una temperatura de color correlacionada de 2856K.
- *SCI/SCE.* siglas que definen las condiciones de una superficie que está siendo observada y puede afectar el color y apariencia de la superficie.
  - SCI: componente especular incluido es utilizado para medir el color verdadero de un objeto, incluye la reflexión especular y difusa y no permite que la superficie afecte la medición del color.
  - SCE: componente especular excluido para medir la apariencia de color excluye la luz especular reflejada haciéndose sensible a las condiciones de la superficie.

# 2.4 Modelo fisicomatemático Kubelka Munk

El modelo más empleado por las industrias de pinturas, papel, textil y plástico en la formulación de color, ha sido el modelo fisicomatemático de color de Kubelka Munk. El método consiste en la predicción del color de un material opaco en este caso la fibra textil a partir del porcentaje de reflectancia para cada longitud de onda del espectro visible (400-700 nm), ya que este porcentaje es función de la luz absorbida y dispersada por las partículas de los pigmentos que se encuentran en el sustrato, lo cual significa que para cada frecuencia del espectro visible, cada componente de una formulación de color posee un coeficiente de absorción, K y un coeficiente de dispersión, S. la relación que describe la ecuación de Kubelka Munk es la siguiente:

$$\frac{K\lambda}{S\lambda} = \frac{(1-r\lambda)^2}{2*r\lambda} \tag{1}$$

Donde:

Kλ = coeficientes de absorción

 $S\lambda$  = coeficientes de dispersión

rλ = porcentaje de reflectancia difusa

Esta ecuación tiene una relación lineal con la concentración y la hace importante para calcular la igualación de colores. Los coeficientes de absorción y difusión tienen la propiedad de ser lineales y aditivos. Así que el coeficiente de absorción total es la suma de los coeficientes de absorción de los componentes en una mezcla y es igual para el coeficiente de difusión y esto se explica de la siguiente manera:

$$K(\lambda) = Ks(\lambda) + K1(\lambda) * C1 + K2(\lambda) * C2 + \dots + Kn(\lambda) * Cn$$
 (2)

$$S(\lambda) = Ss(\lambda) + S1(\lambda) * C1 + S2(\lambda) * C2 + \dots + Sn(\lambda) * Cn$$
 (3)

Dividiendo ambas ecuaciones de absorción y dispersión podemos obtener una relación igual que la ecuación de Kubelka Munk:

$$\frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} = \frac{Ks(\lambda)}{Ss(\lambda)} + \frac{K1(\lambda)}{S1(\lambda)} * C1 + \frac{K2(\lambda)}{S2(\lambda)} * C2 + \dots + \frac{Kn(\lambda)}{Sn(\lambda)} * Cn$$
 (4)

Ecuación en la cual se basa la realización de este proyecto ya que relaciona de forma lineal los valores de dispersión y absorción con las concentraciones de diferentes colorante que componen un color en específico.

La aplicación de la formula se simplifica en el caso de usar la misma en pinturas, textiles y papeles ya que al realizar la coincidencia de color, la mayor parte de la dispersión es obtenida del sustrato o de pigmento blanco, en otras palabras el valor de  $S_s(\lambda)$  es el predominante sobre la dispersión total que es proporcionada por los colorantes, así que la ecuación (4) se reduciría a lo siguiente:

$$\frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} = \frac{Ks(\lambda)}{Ss(\lambda)} + \frac{K1(\lambda)}{Ss(\lambda)} * C1 + \frac{K2(\lambda)}{Ss(\lambda)} * C2 + \dots + \frac{Kn(\lambda)}{Ss(\lambda)} * Cn$$
 (5)

A las relaciones de absorción por colorante y dispersión de sustrato se les puede denominar las constantes de absorción que son descritas generalmente como  $B_n(\lambda)$  y la ecuación seria descrita finalmente como:

$$\frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} = \frac{Ks(\lambda)}{Ss(\lambda)} + B1(\lambda) * C1 + B2(\lambda) * C2 + \dots + Kn(\lambda) * Cn$$
 (6)

La ecuación (6) es generalmente llamada como la *ecuación de Kubelka Munk de una constante*, generalmente este tipo de suposición es realizada en base al análisis del índice de refracción en textiles que normalmente se aproximan a la unidad, de esta manera el color que se está reproduciendo depende de la absorción, ya que los colorantes utilizados para la reproducción del color se pueden considerar disueltos en el interior de las fibras y no contribuyen a una difusión.

## 2.5 Corrección de Saunderson

La corrección de Saunderson es aplicada para corregir la reflexión de superficies, ya que la teoría Kubelka Munk no toma en cuenta la discontinuidad de refracción que existe en la interface aire-muestra, que produce una reflexión de luz que no influye en los colorantes al momento de determinar el valor de reflexión, por lo cual se debe corregir el valor de reflectancia con la siguiente ecuación que planteo Saunderson:

$$r(\lambda) = rf + \frac{\tau f * (1 - rD) * r \infty(\lambda)}{1 - rD * r \infty(\lambda)}$$

Donde:

 $r(\lambda) = Reflectancia medido por un espectofotómetro$ 

rf = reflectancia de Fresnel

 $\mathit{rD} = \mathit{fracci\'on}$  de luz que retrocede hacia el interior al encontrar la frontera del medio

 $r\infty(\lambda)=$  reflectancia calculada por la teoría de Kubelka - Munk para muestras opacas

### 3. OBJETIVOS

## **OBJETIVO GENERAL**

Desarrollar una metodología de obtención eficiente de datos de concentración por cada colorante a partir de la aplicación del modelo fisicomatemático Kubelka Munk, con el fin de mejorar el proceso de igualación de color en la empresa textilera TDT a partir del uso de un espectrofotómetro de rejilla y colorantes dispersos aplicados en fibra de poliéster texturizado.

### **OBJETIVOS ESPECIFICOS**

- Obtener las curvas de agotamiento en base a los datos de absorbancia y transmitancia de 14 colorantes que son utilizados en la empresa, para determinar tricromías estándar con el fin de aplicar las mismas en la fórmula de Kubelka Munk.
- Obtener los datos de reflectancia de los 14 colorantes utilizados en la empresa a diferentes valores de concentración con ayuda de espectrofotómetro, para poder determinar las constantes de K(Λ)/S(Λ) del sustrato y los colorantes,

también  $B(\Lambda)$  de absorción que serán aplicados en la ecuación de Kubelka Munk.

- Aplicar la corrección de Saunderson en la reflectancia obtenida del espectrofotómetro y así tomar en cuenta la discontinuidad del índice refractivo que no es tomado en la ecuación de Kubelka Munk.
- Desarrollar un sistema eficiente que aporte la información necesaria con respecto a la dosificación de colorantes en el área de tintorería de la empresa.

### 4. METODOLOGIA

El concepto de metodología de investigación aplicado en el trabajo es el propuesto por los autores Sampieri, Fernandez y Baptista (2006). De acuerdo con el tema a desarrollar se comprende que contiene un enfoque de investigación cuantitativa, ya que se realizaran pruebas basadas en hipótesis de que lo teórico será aplicable en lo experimental y se obtendrán datos numéricos que nos ayudaran a establecer patrones de comportamiento y obtener un resultado. Se define el alcance de la investigación de acuerdo a un diseño experimental que es definido como un estudio en el que se manipulan una o más variables independientes, para analizar las consecuencias de la manipulación en variables dependientes de la misma. El método de medición que se pretende utilizar son pruebas estandarizadas que se obtendrán en base a la aplicación de la fórmula de forma teórica y serán comparadas con los datos experimentales para analizar su error mediante el uso del espectrofotómetro y software (Sampieri Hernandez, Fernandez Collado, & Baptista Lucio, 2003). Por último la técnica que se aplicara será de análisis y observación en las pruebas finales.

Para la obtención de las curvas de agotamiento de cada colorante primero se realizó la dilución en agua de cada uno de los 14 colorantes 1g/ 100ml y se hizo el pesaje de 210 muestras de 2g del sustrato que es una fibra de poliéster texturizado de 165/96F. Por cada colorante se utilizaron 15 muestras de fibra que son teñidas con 1,5% en peso del colorante en dilución e introducidas en un horno infrarrojo a una temperatura de 70°C luego fueron sacadas del horno cada determinado tiempo y colocadas en el espectrofotómetro que determino su transmitancia y absorbancia que nos ayudan a formar las curvas de agotamiento con cada muestra tomada por colorante, este proceso determino los colorantes que son compatibles para formar una tricromía. Para determinar aquello se verifico que las curvas tengan un mismo tiempo de agotamiento y una curva similar ya que eso determina que si se mezcla 3 colorantes estos se gastaran en la fibra al mismo tiempo y se tendrá un mejor uso de los colorantes sin tener desperdicio de alguno al realizar un teñido.

Para determinar las constantes de  $K(\Lambda)/S(\Lambda)$  del sustrato y colorantes, también  $B(\Lambda)$  de absorción que son aplicadas en la ecuación de Kubelka Munk se realizaron las pruebas haciendo nuevamente una dilución 1g colorante/ 100ml de agua de cada uno de los 14 colorantes y el pesaje de 140 muestras de fibra de poliéster texturizado con título 165/96F de 2g utilizando 10 muestras por colorante que fueron teñidas con

la dilución, cada muestra a diferentes concentraciones, posteriormente introducidas en un horno infrarrojo a una temperatura de 70°C, para que tengan una absorción completa del colorante se elevó la temperatura a 130°C durante 45 minutos, luego se extrajo y lavaron las muestras que seguidamente se secaron. Antes de hacer la medición de la reflectancia en el espectrofotómetro de rejilla se colocó las muestras por 10 minutos bajo la luz D65 que ayudo a la muestra a absorber el tipo de iluminancia con el cual se determinara la reflectancia para obtener un dato más exacto, a partir de los datos de curvas de reflectancia obtenidos de cada concentración de un color se crea una base de datos basada en la longitud de onda que va de 400 a 700 en el espectro visible. Con los datos recolectados de reflectancia se realiza en los mismos la corrección de Saunderson y se determina los datos de  $K(\Lambda)/S(\Lambda)$  del colorante y del sustrato sin haber sido teñido esto para determinar el valor de la constante de absorción B( $\Lambda$ ) por medio de la ecuación  $\frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} = \frac{KS(\lambda)}{SS(\lambda)} +$  $B(\lambda) * C$  que sería la misma ecuación de Kubelka Munk pero solo para un color y no así una mezcla de colores, esta ecuación se ajusta directamente a la ecuación de una recta si  $\frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} - \frac{KS(\lambda)}{SS(\lambda)} = B(\lambda) * C$  (y=B\*x) de la cual se obtendrá el valor de B( $\Lambda$ ) por cada colorante que será aplicado en la ecuación (6) y por último se realizó un sistema en Matlab que de acuerdo a los datos de reflectancia estándar introducido obtendrá porcentajes de concentración que deben ser utilizados para reproducir el mismo color.

# 5. BIBLIOGRAFIA

3nh. (s.f.). SPECTROPHOTOMETER OPERATING MANUAL.

Alegsa, L. (14 de junio de 2019). *Definicion-de*. Obtenido de https://www.definiciones-de.com/Definicion/de/tricromia.php

Arieli, R. (s.f.). *Universidad de Murcia*. Obtenido de https://www.um.es/leq/laser/Misc/Capndx3.htm

Arkiplus. (s.f.). Arkiplus. Obtenido de https://www.arkiplus.com/historia-del-color/

Cabanes, A. S. (s.f.). Concepto de tintura.

Capitales. (6 de junio de 2017). *Correo del sur*. Obtenido de https://correodelsur.com/capitales/20170606\_pese-al-contrabando-la-industria-textiles-pilar-de-la-produccion-nacional.html

Deber, E. (7 de marzo de 2021). *ATB digital*. Obtenido de https://www.atb.com.bo/econom%C3%ADa/bolivia-le-hace-frente-al-contrabando-textil-y-anuncia-patrulla-a%C3%A9rea-en-sus-fronteras

Estació, S. (s.f.). Servei Estació. Obtenido de https://serveiestacio.com/blog/poliester-que-es/#

FotoNostra. (s.f.). *FotoNostra*. Obtenido de https://www.fotonostra.com/grafico/historiacolor.htm

- Garcia, J. C. (2007). Metodologia de analisis y evaluacion de las propiedades del color en fibras teñidas 100% algodon como herramienta en la produccion, para la industria textil Guatemalteca.
- Hidalgo, O. F. (16 de octubre de 2016). *Conocimient textil*. Obtenido de https://conocimiento-textil.blogspot.com/2016/10/tintoreria-textil-tenido-colorantes-dispersos-poliester.html
- J. V., & A. F. (2016). Taller sobre el color y su medicion. Madrid.
- Linares, G. B. (s.f.). *scribd*. Obtenido de https://es.scribd.com/presentation/317976422/COLORANTES-DISPERSOS
- Linares, M. J. (2008). Aplicación de la teoría de Kubelka-Munk en la optimizacion de la estampacin pigmentaria. Valencia.
- Quisaguano, D. (4 de julio de 2018). *Enkador*. Obtenido de https://www.enkador.com/blog/hilo-de-poliester-y-sus-aplicaciones/
- Rojas, L. (14 de agosto de 2015). APTTPERU. Obtenido de https://apttperu.com/tintura-telas-poliester/
- Sampieri Hernandez, R., Fernandez Collado, C., & Baptista Lucio, P. (2003). *Metodologia de la investigacion*. Mexico: McGraw-Hill interamericana.