

Escuela Nacional del Coque



Nuevo uso del coque en la síntesis de Pigmentos Inorgánicos tipo Ultramar

Carlos Linares, Carolina Corao, José A. Martínez ,
Nataly Sulbaran, Ana Tortosa

INTRODUCCIÓN

Lapislázuli



Egipcios



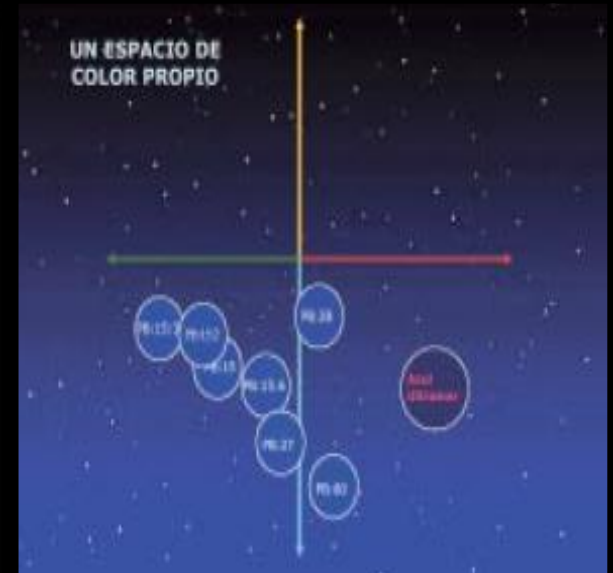
Renacimiento



Síntesis: 1826. Jean Baptiste Guimet (Francia)
1828. Christian Gottlob Gmelin (Alemania)

- Arcilla
- Azufre
- Sal Fundente
- Agente reductor

800°C/500°C



INTRODUCCIÓN

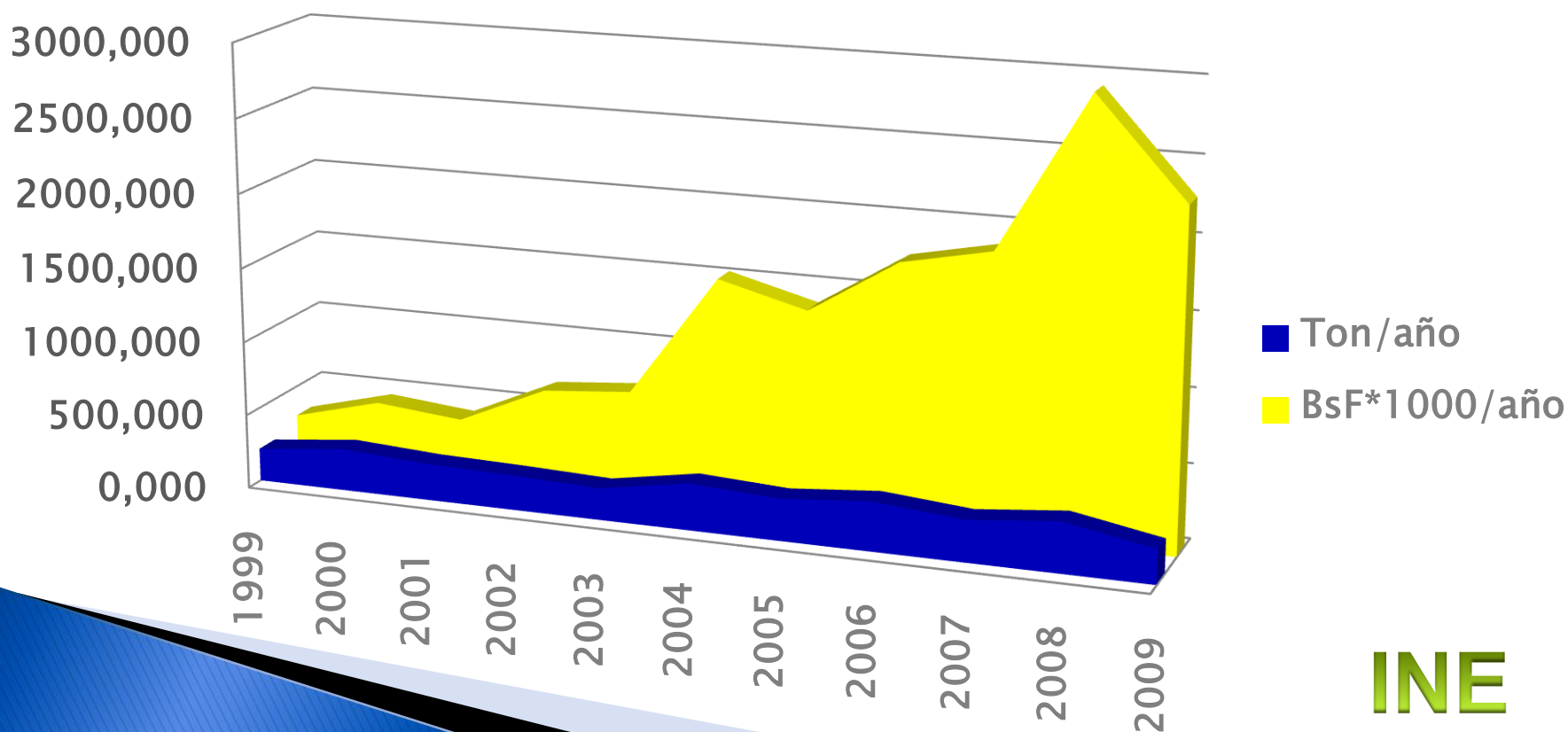
Campos de aplicación



INTRODUCCIÓN

El problema

Comportamiento de las importaciones Ultramar y sus preparaciones en los últimos 10 años



INTRODUCCIÓN

Justificación

30 Millones de Ton

CVG y Ruscaolin

**Complejo Industrial
FRANCISCO DE MIRANDA**

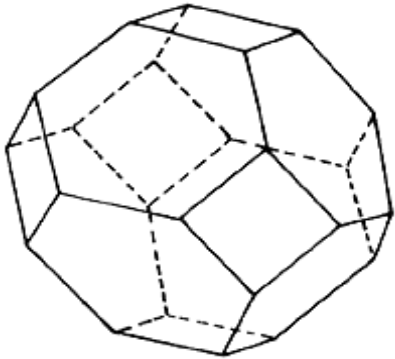
30 mil Ton/año



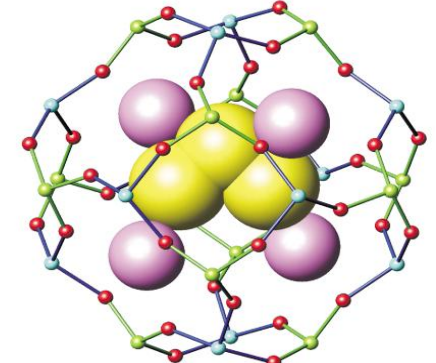
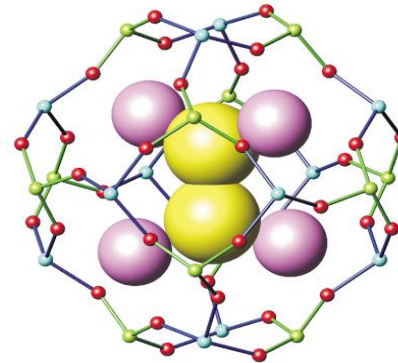
1. Oeste del Rio Caroní
2. Upata
3. Km 88



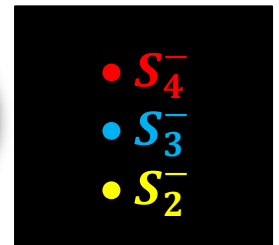
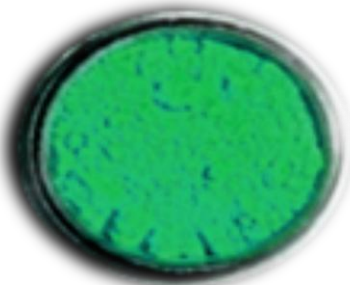
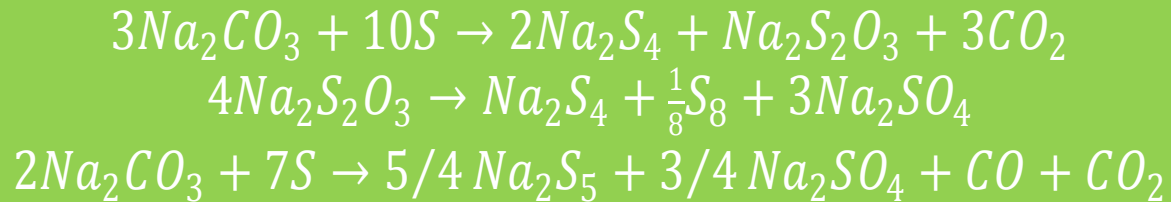
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA



Sodalita



Reducción:



REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Propiedades

Tamaño de partícula (μm)
Fácil dispersibilidad
Insolubilidad
Compatibilidad



Resistencia
al álcali



Sólido a la luz
y a la intemperie



Atoxico



Resistencia a la temperatura

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Antecedentes

- GONCÁLVES, Lucy: (2007), Trabajo especial grado de Licenciatura en Química, Universidad de Carabobo.
- LANDMAN Andreas, D. de Wall: (2004), Materials Research Bulletin, 39, 655–667.
- GOBELTZ N. et al: (1998), Journal Chemical Society Faraday Trans., 94(5), 677–681.
- BOOTH D.G., et al: (2003), Dyes and Pigments, 58, 73–82.
- KOWALAK S., et al: (2005), Studies in Surface Science and Catalysis, 158, 215–222.

OBJETIVOS

Objetivo General

Sintetizar y caracterizar pigmentos inorgánicos del tipo ultramar a partir de caolín nacional

Objetivos Específicos

1.

- Caracterizar el caolín por FTIR, DRX y EDAX

2.

- Sintetizar el pigmento inorgánico azul ultramar a partir de caolín nacional aplicando un diseño de experimento

3.

- Caracterizar el pigmento sintetizado por FTIR, DRX, UV-visible con DRS, SEM con EDAX, EPR, micrografía óptica, y determinación de tamaño de partícula por DRL

4.

- Intercambiar el catión sodio (Na^+) con diferentes cationes (K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , y Zn^{2+}), y caracterizar por EDAX, FTIR, DRX, y UV-visible DRS

5.

- Realizar pruebas de aplicabilidad al pigmento azul ultramar sintetizado y comparar con un pigmento comercial



PARTE EXPERIMENTAL

Pre-tratamiento a la materia prima

Calcinación del caolín



4h / 120 °C



5 min



Tamiz # 200



12h / 650 °C



PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis del pigmento

Carbonato
Sódico

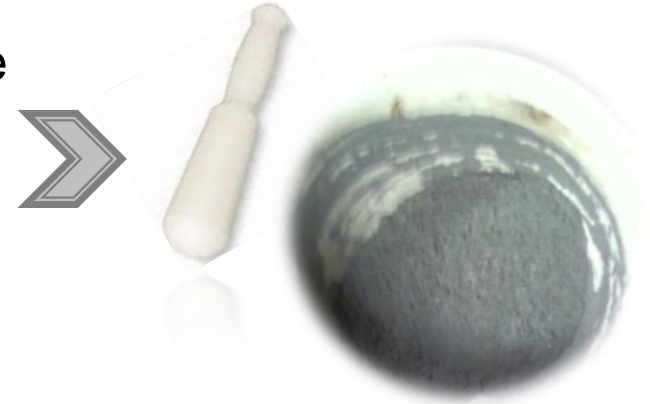


Caolin
Calcinado

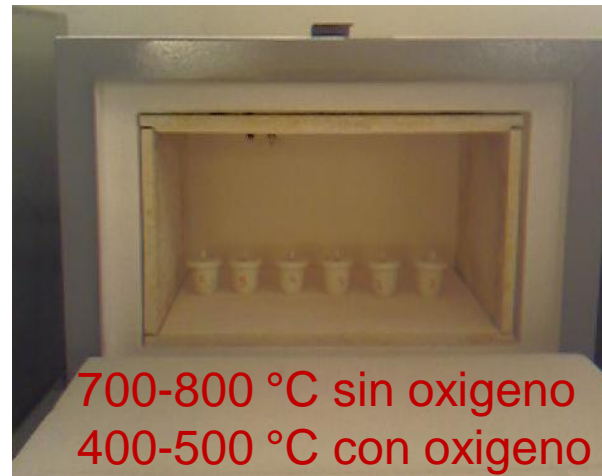


Coque

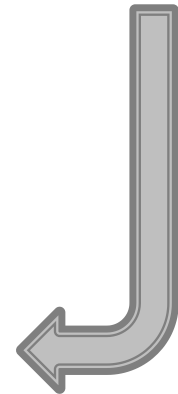
Azufre



Oxidación-Reducción



700-800 °C sin oxígeno
400-500 °C con oxígeno



Coque suministrados

Tabla 4.3: Caracterización de los coques suministrados para la síntesis del azul ultramar.

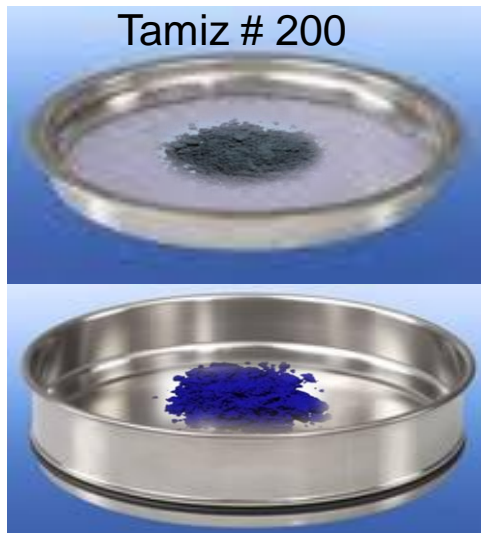
Coque	Azufre total	Carbono (%)	Hierro (%)	Sodio (%)	Vanadio (%)	Niquel (%)	Manganeso (mg/Kg)	Cromo (mg/Kg)
5	5.1	83.18	0.019	0.0321	0.2264	0.0439	<5	<5
14	5.1	84.96	0.035	0.0589	0.2035	0.0466	<5	
19	5.2	84.88	0.022	0.00538	0.2239	0.0452	<5	
29	4.95	80.68						

PARTE EXPERIMENTAL

Purificación del pigmento



25 mL Na_2CO_3 0.1 M



5 min



24 h
80 °C

PARTE EXPERIMENTAL

Diseño tipo Screening: Escogencia de variables

Variable manipulada	Nivel I	Nivel II
A: Temperatura de reducción (temp red) en °C	700	800
B: Tiempo de reducción (t red) en min	60	180
C: Temperatura de oxidación (temp oxid) en °C	400	500
D: Tiempo de oxidación (t oxid) en min	120	360
E: Rampa de calentamiento (calentamiento) en °C/min	5	15
F: Temperatura de calcinación del caolín (temp calc) en °C	650	850
G: Tiempo de calcinación del caolín (t calc) en horas	12	24
H: Relación de azufre-carbonato de sodio (R S/Na)	0.3	0.5
I: Relación de azufre-arcilla (R S/A)	0.2	0.4
J: Relación de azufre-reductor (R S/C)	2	3

Fraccionado 1/8

Resolución V

Corridas 128

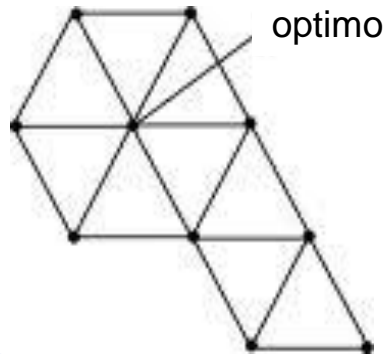
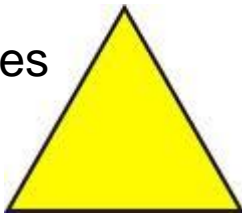
Variable respuesta: Diferencia de Color (dE*)

PARTE EXPERIMENTAL

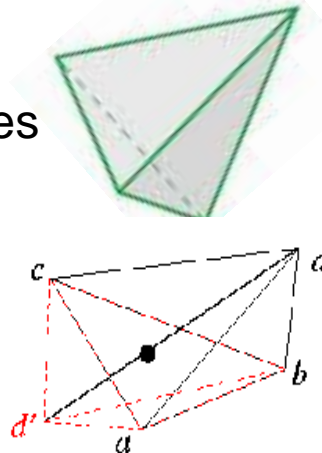
Diseño tipo Simplex: Optimización de dE^*

Vertice n	A	B	C	D	R S/Na	R S/Arcilla	t red	Temp red
1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,40	0,30	360	800
2	1,00	0,00	0,00	0,00	0,60	0,30	360	800
3	0,50	0,87	0,00	0,00	0,50	0,13	360	800
4	0,50	0,29	0,82	0,00	0,50	0,24	508	800
5	0,50	0,29	0,20	0,79	0,50	0,24	416	840
I	$Variable_n = Code_n x_n + M_n$				0,2	-0,2	180	50
M					0,4	0,3	360	800

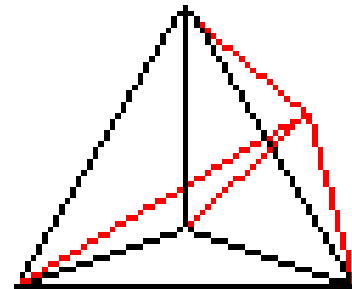
Dos factores



Tres factores



Cuatro factores



PARTE EXPERIMENTAL

Caracterización del pigmento



Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)



Espectroscopia de difracción de rayos X (DRX)



Espectroscopia de reflectancia difusa UV-visible (DRS)



Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDAX)



Resonancia paramagnética electrónica (EPR)



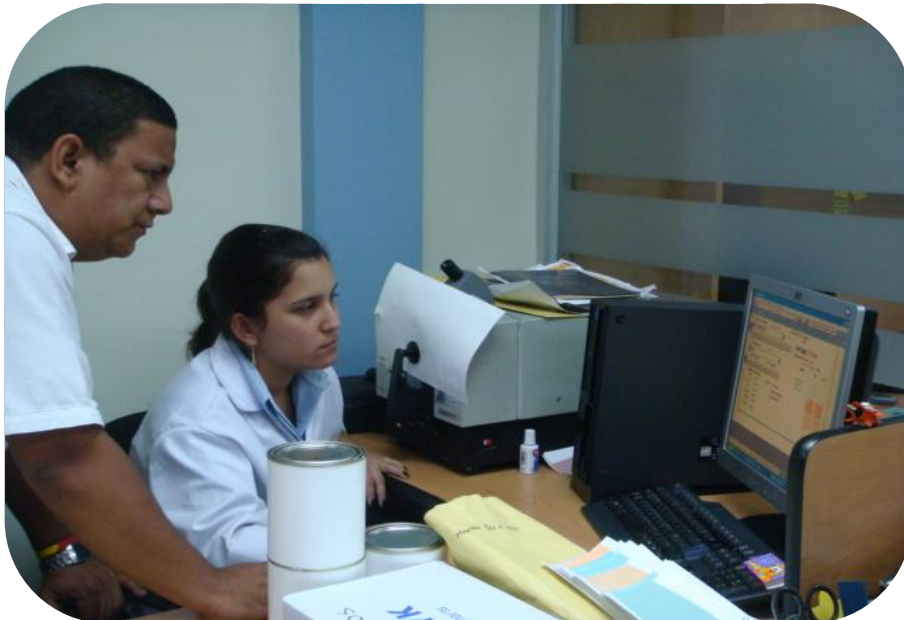
Microscopia óptica



Espectroscopia de difracción de rayos laser (DRL)

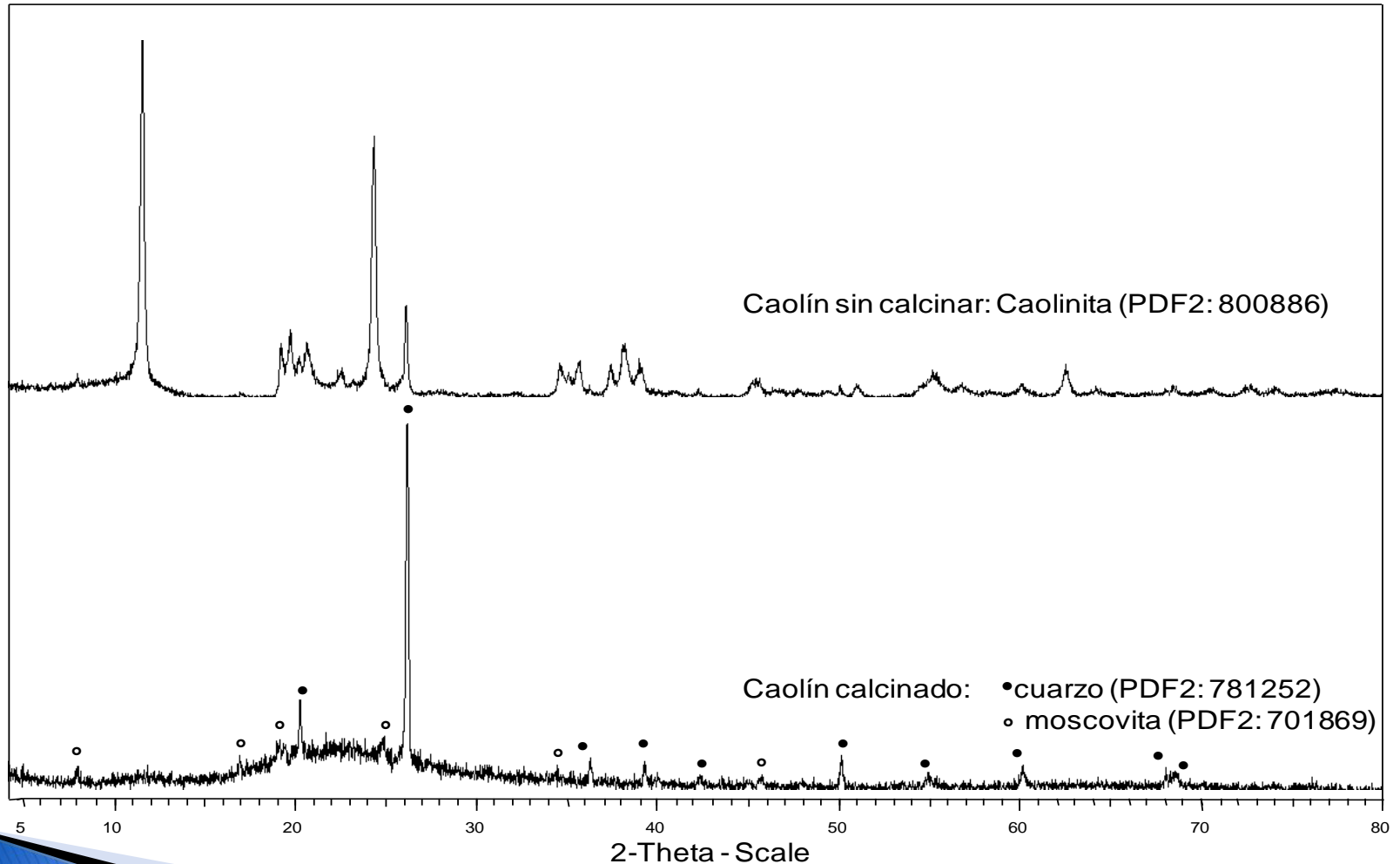
PARTE EXPERIMENTAL

Pruebas de aplicación en pinturas



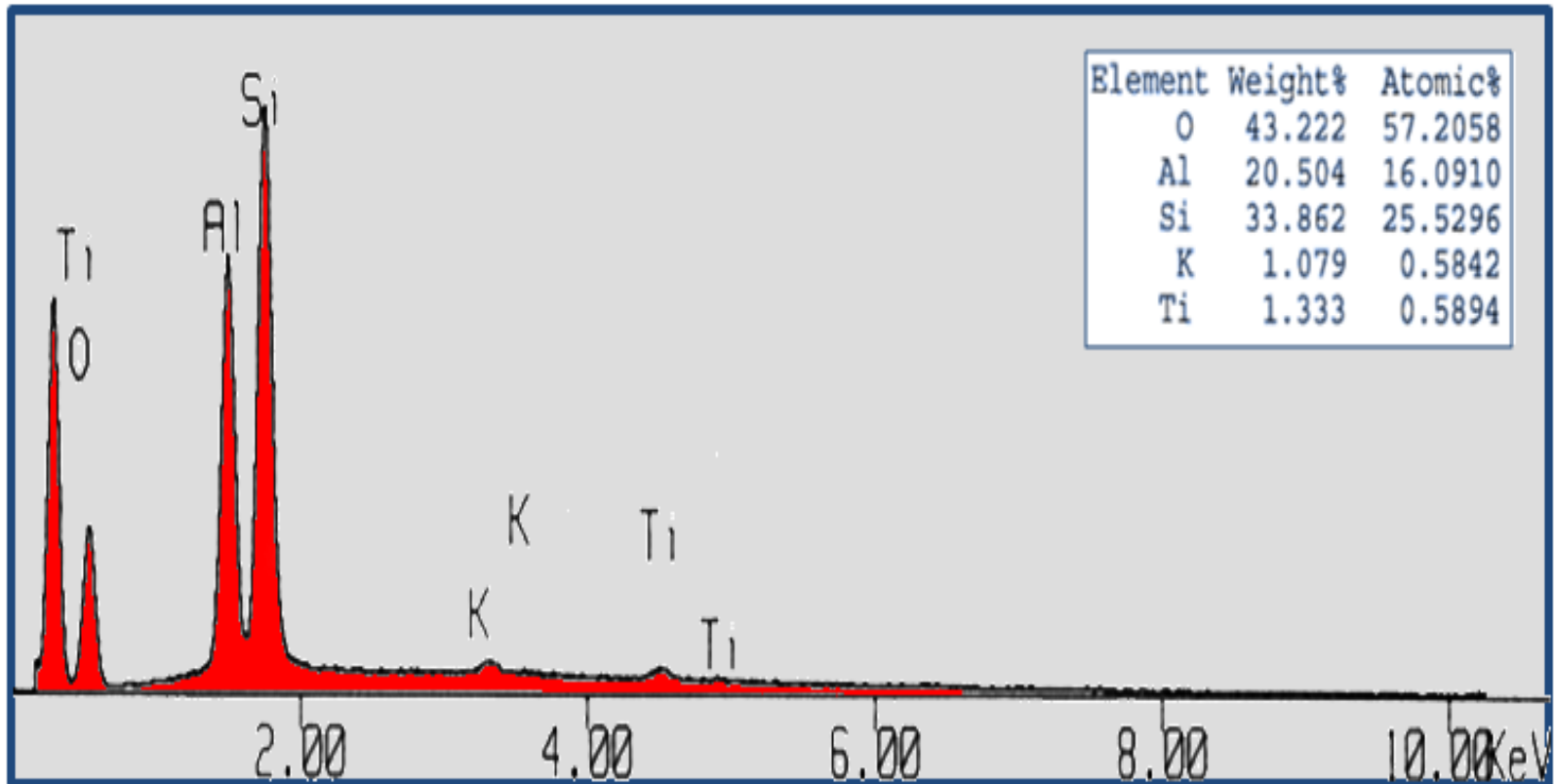
RESULTADOS

Caracterización del Caolín nacional (DRX)



RESULTADOS

Caracterización del Caolín nacional (EDX)



RESULTADOS

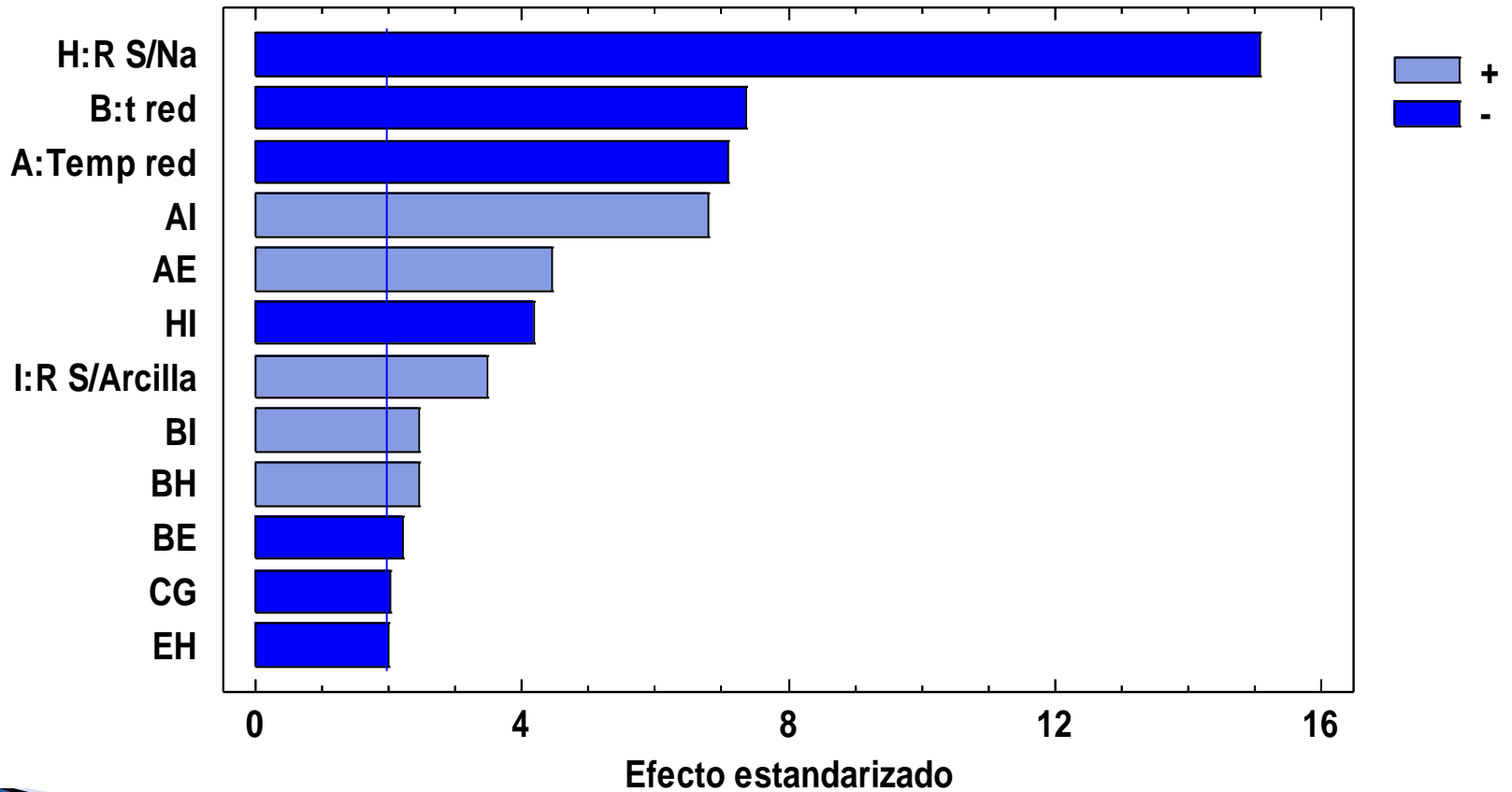
Diseño tipo Screening



RESULTADOS

Diseño tipo Screening





Variable Significativas



RESULTADOS

Diseño tipo Screening

Valores Óptimos para minimizar Diferencia de Color

<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo</i>
 1 Temp red (°C)	700,0	800,0	800,0
 2 t red (min)	60,0	180,0	180,0
Temp oxid (°C)	400,0	500,0	400,0
t oxid (min)	120,0	360,0	120,0
Calentamiento (°C/min)	5,0	15,0	5,0
Temp calc (°C)	650,0	850,0	850,0
t calc (h)	12,0	24,0	12,0
 3 R S/Na	0,2	0,4	0,4
 4 R S/Arcilla	0,3	0,5	0,3
R S8 C	2,0	3,0	3,0

Valor óptimo de Diferencia de Color= 41

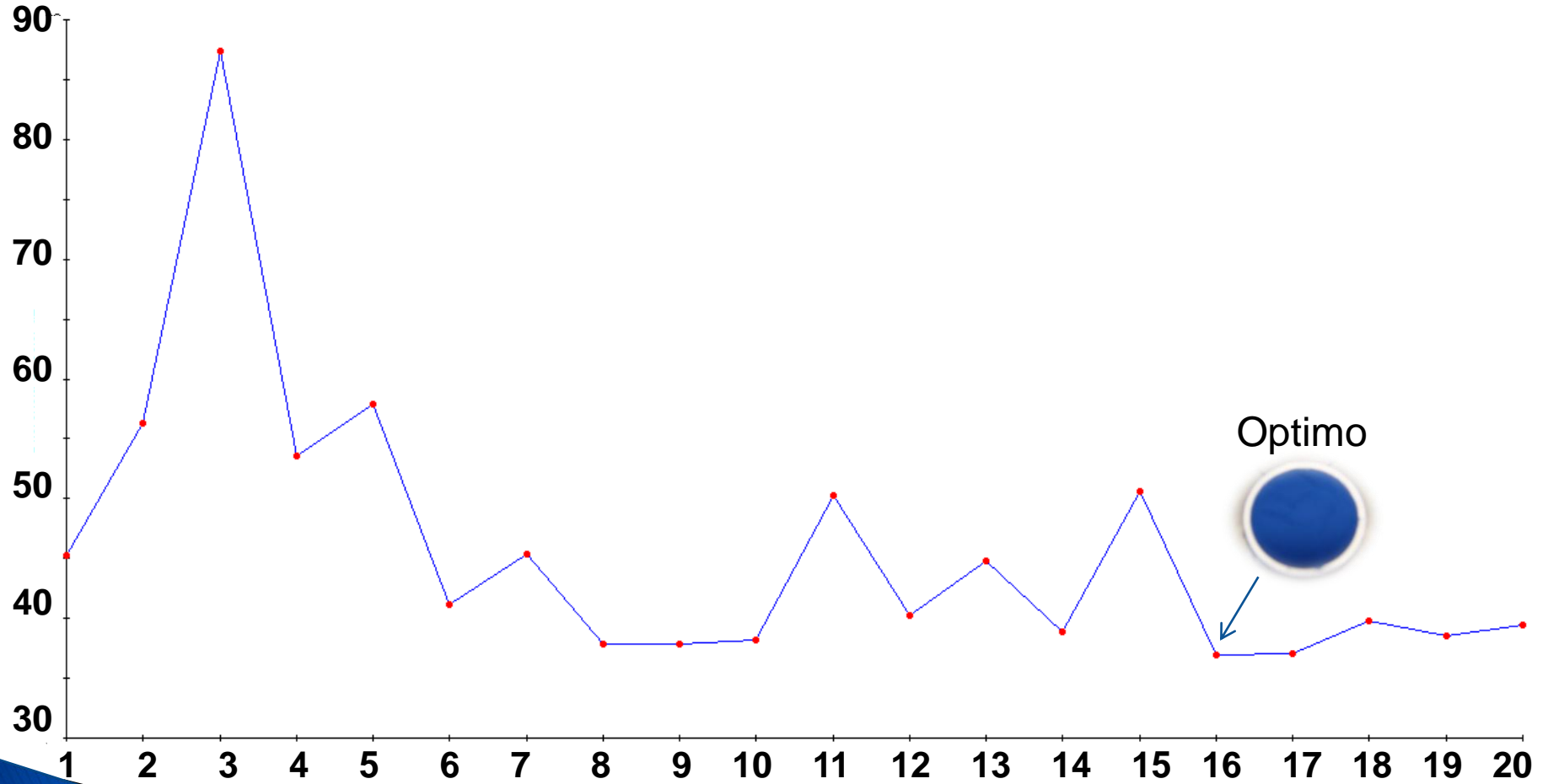
RESULTADOS

Diseño tipo Simplex



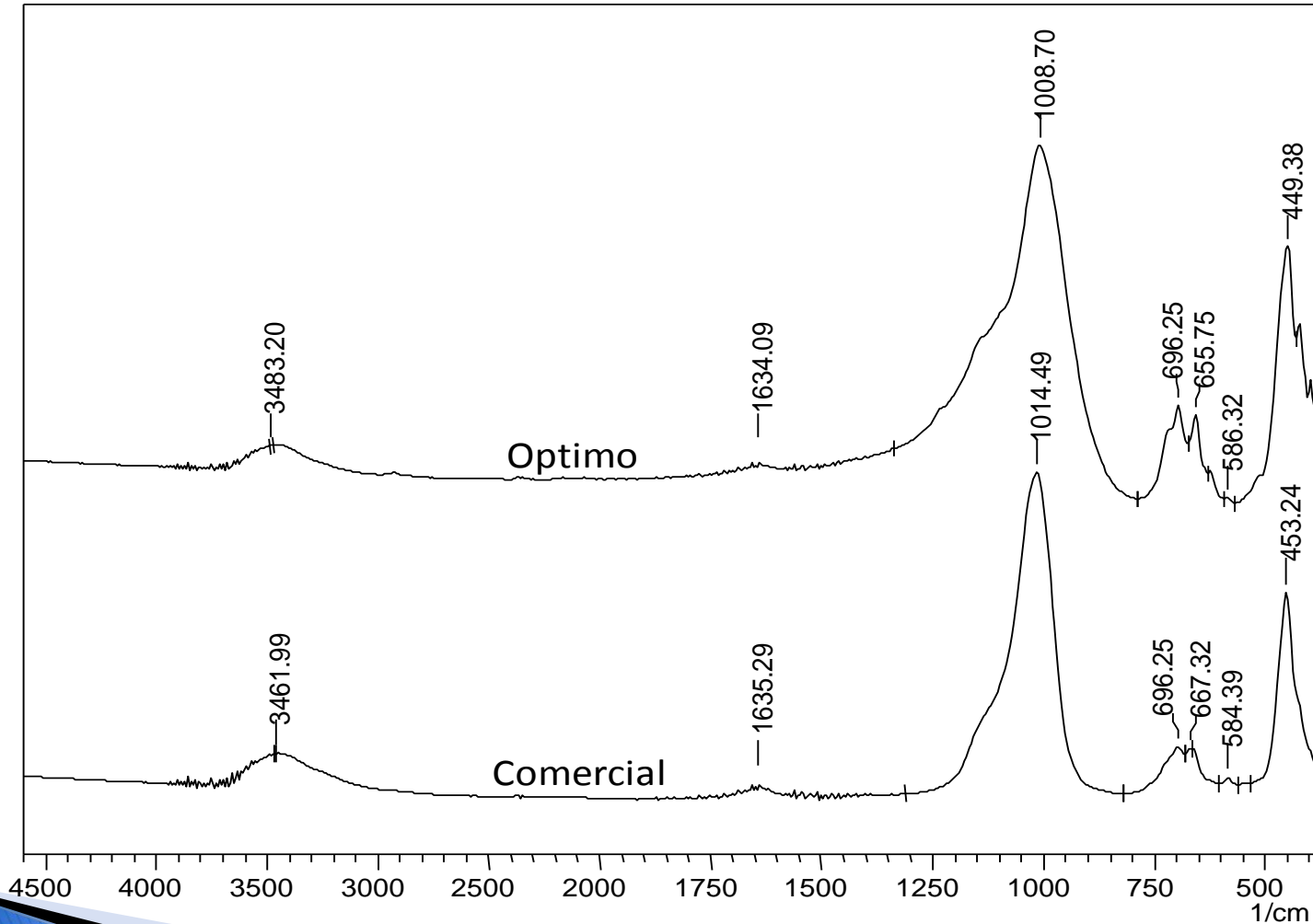
RESULTADOS

Diseño tipo Simplex



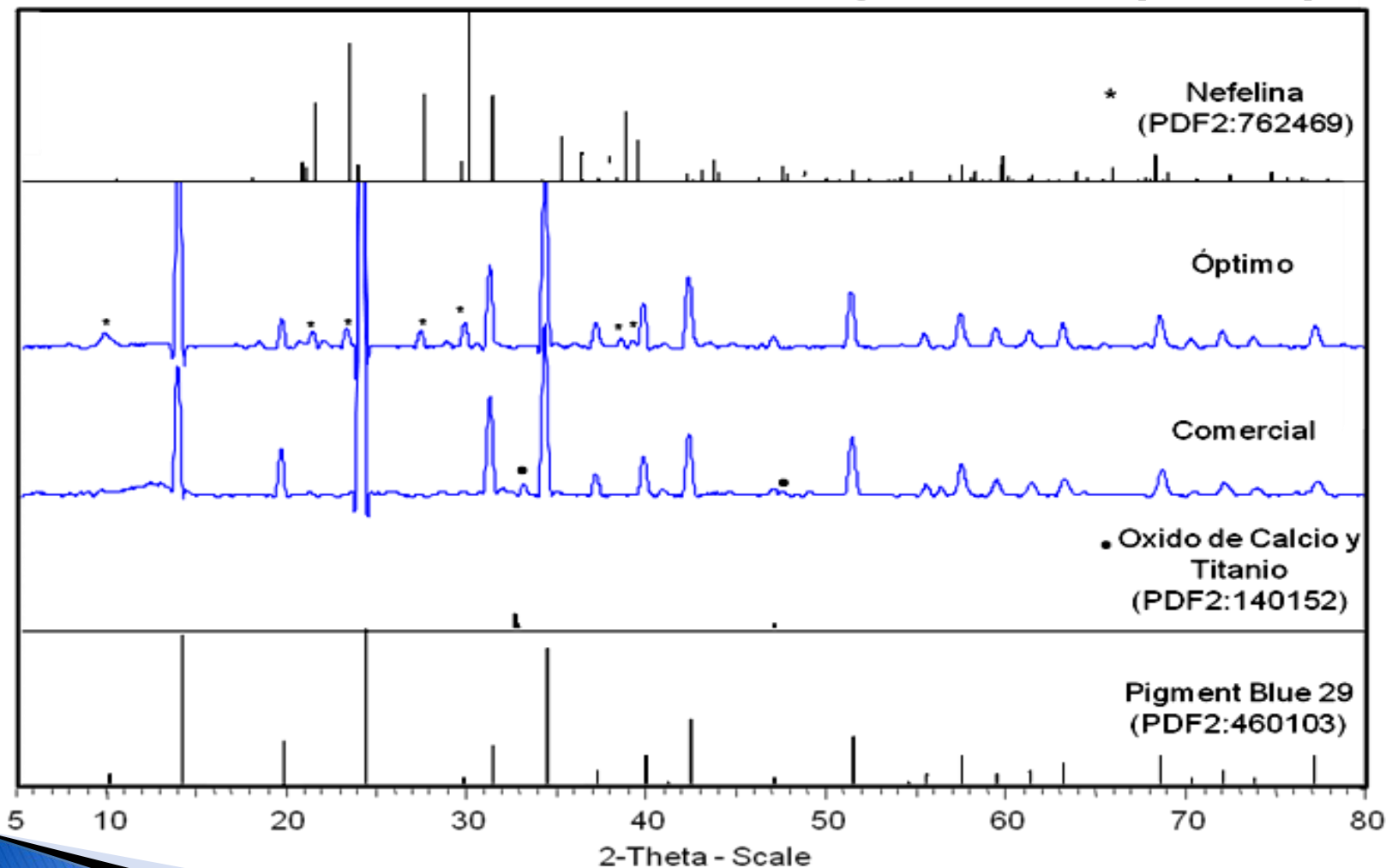
RESULTADOS

Caracterización del pigmento (FTIR)



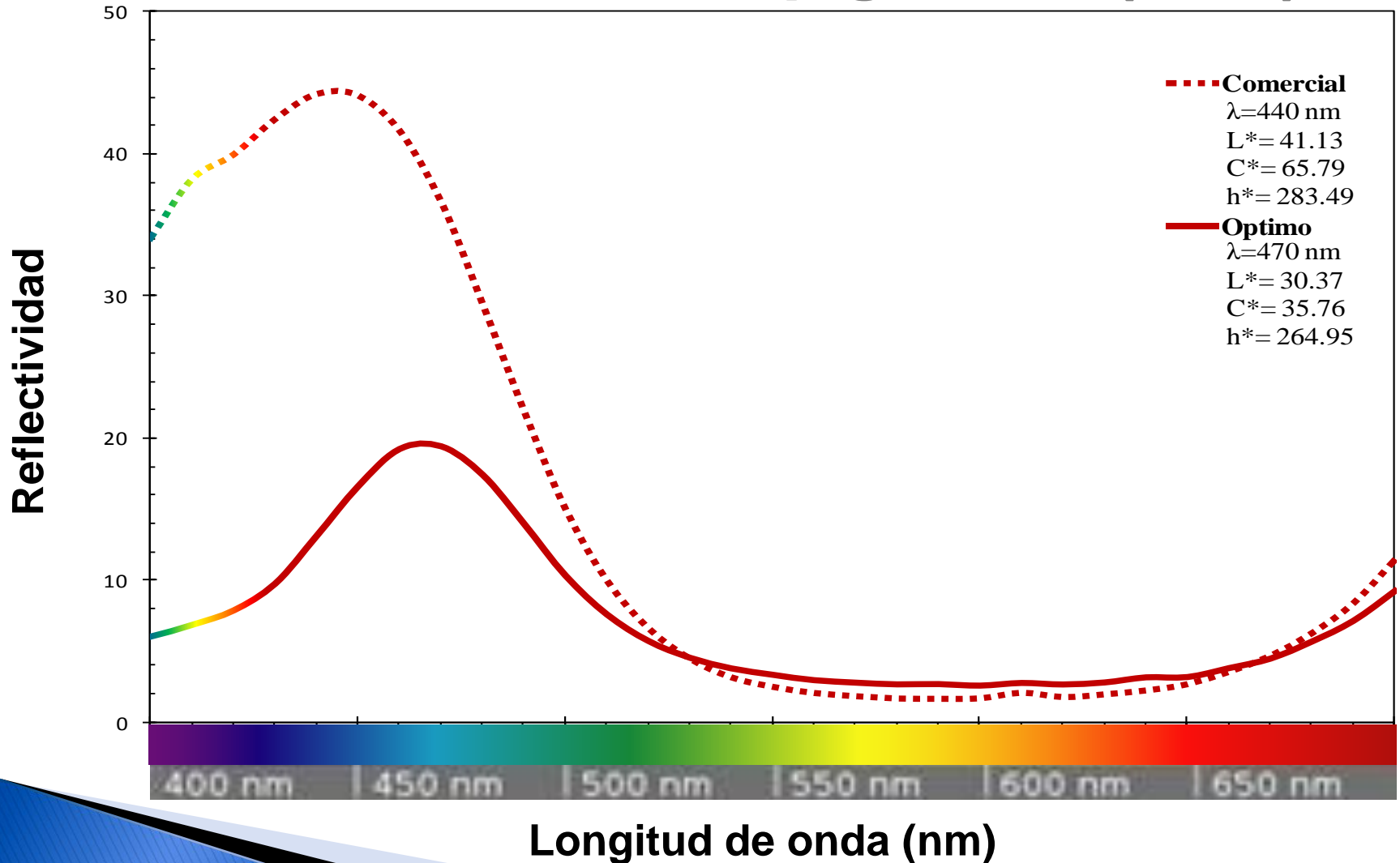
RESULTADOS

Caracterización del pigmento (DRX)



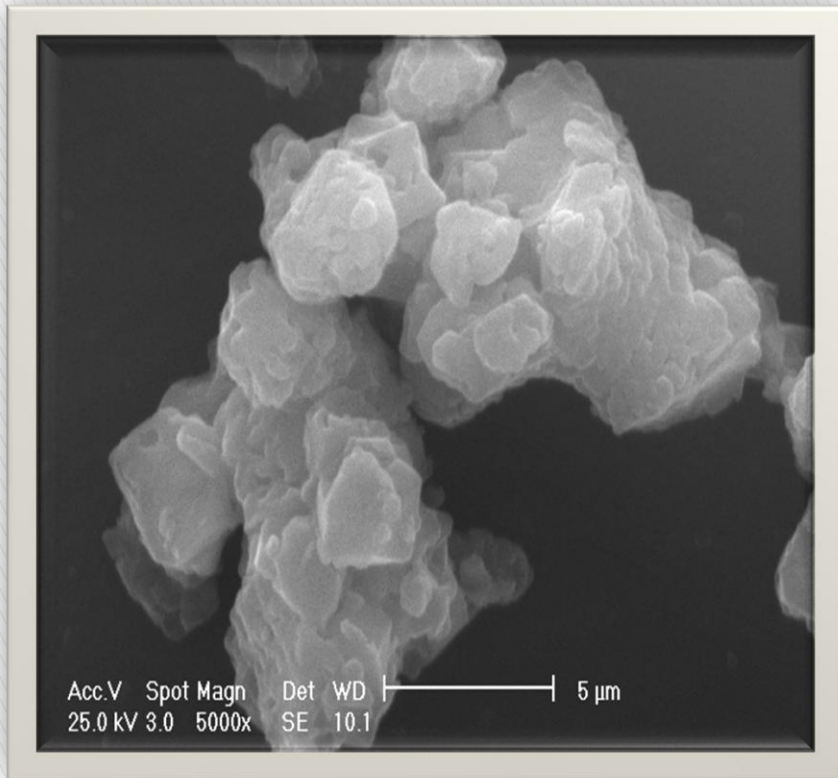
RESULTADOS

Caracterización del pigmento (DRS)

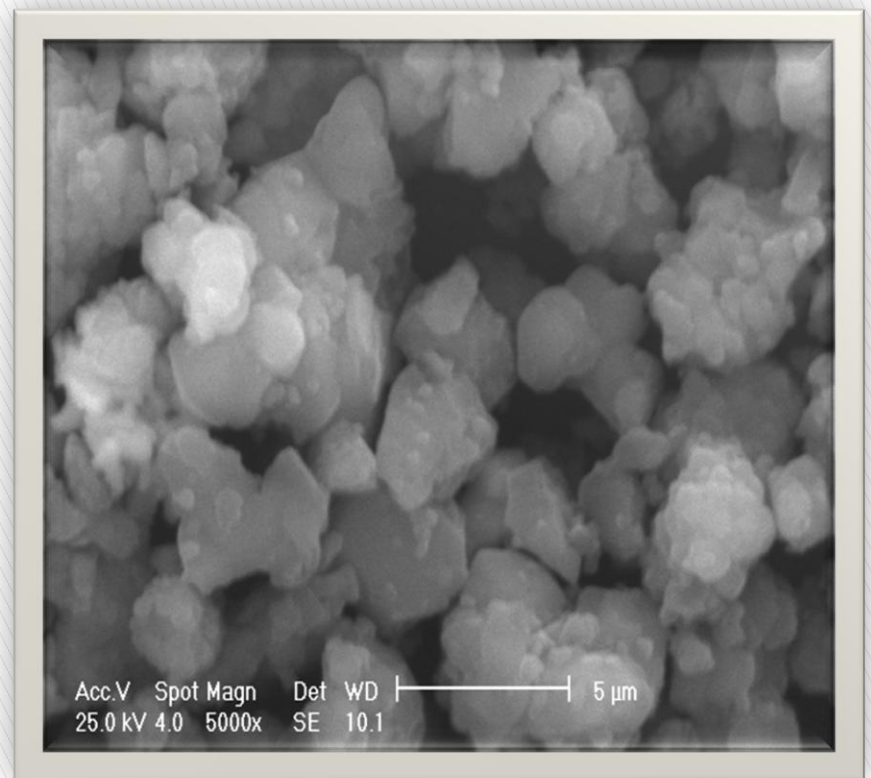


RESULTADOS

Caracterización del pigmento (SEM)



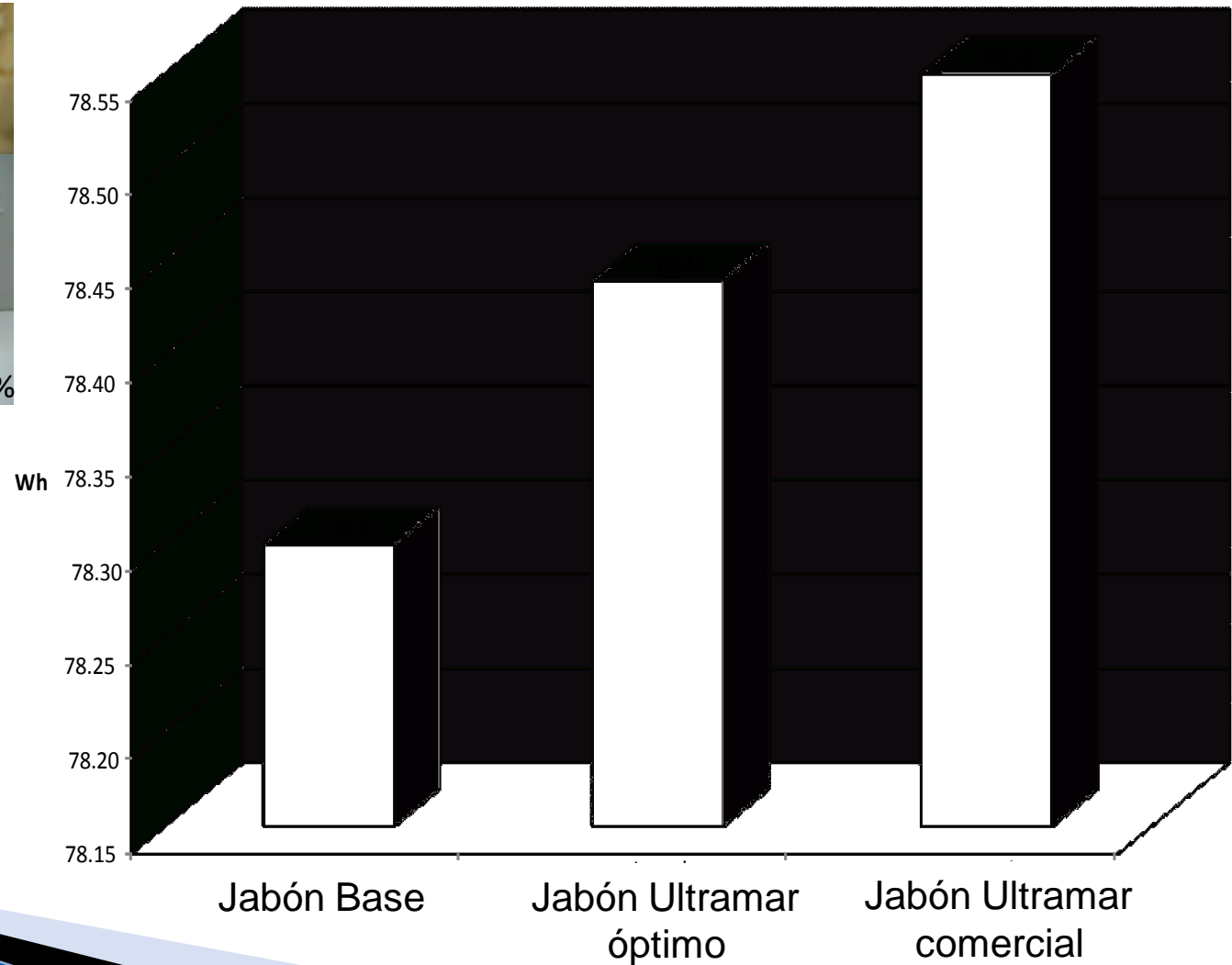
Óptimo



Comercial

RESULTADOS

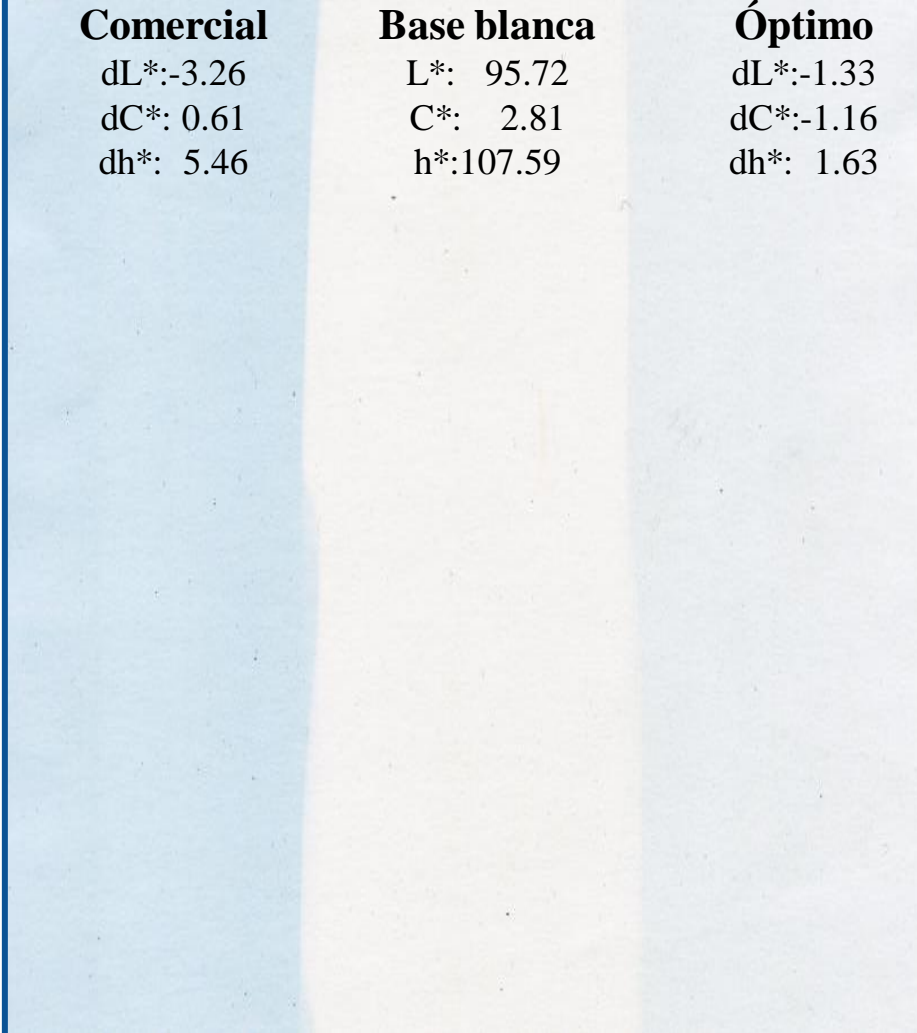
Aplicación en jabón de panela



RESULTADOS

Aplicación en Pintura

Comercial	Base blanca	Óptimo
dL*:-3.26	L*: 95.72	dL*:-1.33
dC*: 0.61	C*: 2.81	dC*:-1.16
dh*: 5.46	h*:107.59	dh*: 1.63



Fuerza relativa óptimo: 77.36 por ciento

CONCLUSIONES

- El Caolín Nacional de Ciudad Bolívar, es una arcilla adecuada para la fabricación del Azul Ultramar.
- Es posible sintetizar Azul Ultramar a partir de Caolín Nacional, confirmado por FTIR, DRX, SEM/EDAX, micrografía óptica, y EPR.
- Los factores que ejercen mayor influencia son la R S/Na, t red, Temp red y R S/Arcilla, no siendo significativos Temp oxid, calentamiento, Temp cal, t cal, y la R S/C.
- Los valores óptimos son 798 °C, 465 min, 400 °C, 120 min, 5 °C, 850 °C, 24 h, 0.46, 0.42 y 3.
- La presencia de potasio, perjudica la sodalita y el color del pigmento, promoviendo la fase nefelita.
- El intercambio del sodio en solución, favorece la cortina roja con K^+ y Mg^{2+} , mientras que con Ca^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , y Zn^{2+} , se promueven la cortina verde.
- El pigmento Azul Ultramar sintetizado es de calidad inferior al pigmento comercial por su menor fuerza de tinte, puede ser útil para la corrección de amarillo.

RECOMENDACIONES

- Evaluar otras materias primas como zeolita tipo A y pirofilita.
- Reproducir esta síntesis en un horno con atmósfera controlada.
- Buscar aplicaciones potenciales para el pigmento óptimo, en donde éste pueda ser más efectivo.
- Fabricar un jabón de panela con el doble de la cantidad del pigmento comercial.

COQUE EN VENEZUELA: ¿EL NUEVO ORO NEGRO?

