

Tesis de Posgrado

La fabricación del azul de ultramar

Bison, Federico Marcelo

1961

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Bison, Federico Marcelo. (1961). La fabricación del azul de ultramar. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1095_Bison.pdf

Cita tipo Chicago:

Bison, Federico Marcelo. "La fabricación del azul de ultramar". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1961.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1095_Bison.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE LA CIUDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

LA FABRICACION DEL AZUL DE ULTRAMAR

Por

Federico Marcelo Bison

RESUMEN DE TESIS

Para optar al titulo de: DOCTOR EN QUIMICA ORIENTACION TECNOLÓGICA

BUENOS AIRES

MARZO DE 1961

-R. de Tesis:

Este trabajo tiene por objeto primordial, demostrar la posibilidad de fabricar el pigmento mineral azul ultramar con materias primas argentinas.

Luego de una reseña histórica general, desde su descubrimiento por Vauquelin en el año 1814 hasta la fecha indicándose las principales teorías sobre la constitución y fórmula del ultramar, se encoró la parte experimental según se resume a continuación.-

Se fijó el método de trabajo que puede ser en mufia o en crisoles. Se adopto este último, pues permite tratar todo tipo de mezclas, no ocurriendo lo mismo con el de mufia, pues las preparaciones ricas en sílice solo pueden ser tratadas en crisoles.-

A continuación se efectuaron los análisis de materias primas, para pasar luego a la preparación de mezclas a fin de obtener el pigmento.

Se prepararon cuatro tipos de mezclas, dos ricas en sílice y dos pobres en dicho elemento. A su vez entre las dos pobres y las dos ricas en sílice se formuló una pobre y otra rica en azufre, abarcando se así todas las posibilidades. Se llamó a las mezclas M_1 , M_2 , M_3 y M_4 respectivamente.

En el capítulo siguiente se estudió la influencia de la temperatura de cocción en cada una de las mezclas, fijándose las temperaturas óptimas de reacción que quedaron fijadas en las siguientes cifras M_1 , 720-740 °C, M_2 , 680-690 °C, M_3 , 760-780 y M_4 , 830-850 °C.-

En el capítulo comentado se observó que la formación del pigmento quedaba incompleta sobre todo hacia el centro de la masa del crisol. Así pues, seguidamente se estudió la influencia de la temperatura de enfriamiento o sea el período de oxidación, en el cual los productos intermedios, que ligan a la temperatura de cocción el verde de ultramar, pasan al color azul. En este capítulo se demostró que el tiempo de temperatura de enfriamiento deben ser lo suficientemente prolon

gados como para permitir que la oxidación sea completa.

Todas las mezclas se prepararon con dos tipos de caolín, una con 35% de alumina y el otro con 42% de este componente. Se observó en todas las mezclas una mayor capacidad de reacción en el caolín con mayor tenor de alumina, aún en los casos de mezclas ricas en sílice y que llevan agregados de este compuesto. Así pues en el capítulo siguiente se estudió la influencia de los distintos componentes.

Se verificó que el caolín de 35% de alumina por agregado de sulfato de aluminio se volvía más reactivo, aunque sin llegar al grado logrado con el caolín que tiene por naturaleza un tenor mayor. Se evidenció pues la importancia primordial que tiene, en la obtención del pigmento, el contar con la arcilla adecuada. - El resto de los componentes no tiene mayor significación, siempre que cumplan una serie de especificaciones no rigurosas para los tipos corrientemente usados en la industria.

En continuación se demostró que para obtener un pigmento con buen poder cubriente y tintoreo, es necesario lograr una buena granulometría en los diversos componentes de las mezclas. Ambas cualidades del pigmento poder cubriente y tintoreo, mejoran con una mejor molienda de los componentes; la relación no es directamente proporcional y es suficiente llegar en cada caso a la granulometría adecuada. -

Por último se estudió la influencia de las masas reaccionantes. Se determinó que los crisoles no deben ser muy pequeños pues dificultan la formación de productos intermedios (sulfuros y polisulfuros de sodio) que a la postre deben reaccionar en el caolín. Tampoco el tamaño debe ser demasiado grande, pues en ese caso la faz oxidante del proceso se hace demasiado larga. -

Termina la parte experimental, esbozando los métodos de purificación que consisten en un lavado ^{para} preliminar las sales solubles, para proceder luego a la molienda que se realiza en húmedo. Si se quiere cla

sificar el pigmento en distintas calidades, ello se logra por levigación. A posteriori se indican los métodos de análisis y como se efectuen los ensayos de aplicación que se efectuen en forma comparativa con productos comerciales de plaza.-

Como punto final, se arriba, después de los ensayos efectuados a las siguientes conclusiones.

- 1) Contamos en nuestro suelo con caolines de excelente calidad para la obtención del azul de ultramar.-
- 2) La construcción de crisoles para esta industria, con arcillas argentinas, no ofrece dificultades.-
- 3) Es posible la obtención de todos los tipos de ultramar pobres en SiO_2 y azufre, pobres en SiO_2 y ricos en azufre y ricos en ambos componentes.-
- 4) Una vez logrado la temperatura adecuada de cocción es suficiente regular el tiempo de calentamiento inicial y final para obtener un buen pigmento.-
- 5) Es fundamental para lograr buen poder tintoreo y cubriente, la buena molienda y homogeneidad de las mezclas preparadas.-
- 6) Son más reactivos y dan mejor resultados los caolines con alto contenido en alúmina, aún en el caso de mezclas ricas en sílice.-

Disou

UNIVERSIDAD DE LA CIUDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

LA FABRICACION DEL AZUL DE ULTRAMAR

por

Federico Marcelo Bison

T E S I S

para optar al título de :Doctor en Química
Orientación Tecnológica

Buenos Aires

Marzo de 1961

TESIS 1011

-----0-----

"Vaya mi sincero agradecimiento al señor Profesor Dr. Horacio J. Margheritis, por toda la ayuda e inestimables consejos que me brindara para realizar el presente trabajo.--"

"Tambien agradezco a la Cátedra de Química Industrial II Curso, el haberme permitido realizar toda la parte práctica en sus laboratorios, facilitándome el material para la misma.--"

-----0-----

LA FABRICACION DEL AZUL DE ULTRAMAR

OBJETO DE LA TESIS: Este trabajo tiene por objetivo primordial, demostrar que en nuestro suelo contamos con materias primas de suficiente pureza como para obtener el pigmento mineral azul de ultramar, de alta calidad.-

1º)-GENERALIDADES

a)-Reseña Histórica: Antes del descubrimiento del ultramar artificial, llamado ultramarino francés, la única fuente del ultramar era el mineral lapislázuli o lazulita, también llamado piedra de asur que consiste en un silicato cristalizado perteneciente al sistema cúbico.-El lapis-lazuli es un compuesto de sílice, alúmina y soda que contiene sulfuro de sodio y hierro en pequeñas cantidades. El mineral está contaminado generalmente con pizarras, esquistas y otros minerales de los cuales los más frecuentes son las pirritas.-

Las variedades más finas vienen del Tibet, pero también el lapis-lázuli se extrae en China, Siberia y Persia.-

El método empleado para extraer el azul del mineral, consiste en seleccionar las piedras más puras, y luego pulverizarlas en seco, levigarlas y lavarlas. El paso siguiente consiste en amasar el polvo obtenido con un poco de aceite de lino o cera en una solución débil de potasa o soda cáustica. En esta forma las partículas finas y puras de azul ^{pasan} al medio quedando en la mesa las materias extrañas o ganga.-

La primera extracción da el azul más puro, pues en las subsiguientes extracciones el color palidece resultando finalmente un azul grisáceo llamado ceniza de ultramar.-

El proceso de levigación retiene un 2-3-% de azul de ultramar fino.-

No hay diferencia en la estabilidad del color tanto como preparado natural o artificialmente, pero el natural tiene la ventaja

ja de no ser atacado tan facilmente por los ácidos diluidos.-

Muchos tratados modernos de pigmentos, afirman que actualmente el ultramar artificial supera en cualidades al natural, pero esta opinión no es compartida por otros autores que aseguran que los tipos de ultramar natural fino pueden ser igualados pero no superados por los artificiales.-

El ultramar artificial e francés, fué mencionado por vez primera en 1814, Vauquelin visitando una planta de porcelana en Saint Gobain, fue informado por el Director del departamento de ácido sulfúrico y bisulfato de sodio, que al desmontar los hornos de soda, se encontraba en ellos una sustancia azul, cuando se empleaba arena de piedra silíceo en la construcción del fondo del horno, Tal formación azul no aparecía si el horno era construido con ladrillos.-

Escuchando esta narración, Vauquelin tomó parte de esta formación azul y comprobó que los ácidos minerales hacíanle perder el color transformandola en una masa blanca silicosa con desprendimientos de SH_2 y encontrando a posteriori su similitud con el azul de lapis lazuli.-

En el año 1828, se preparó por primera vez azul de ultramar en escala comercial. En este año la Sociedad de estímulo de Francia, ofreció un premio de 6000 francos al que produjera azul de ultramar a 90 chelines la libra, premio que fué ganado por Guimet, quién dió su fórmula de obtención del ultramar a Gay Lussac.-

Trabajando en su laboratorio e independientemente, Gmelin de Tubingen, descubrió como preparar ultramar y resultó así el padre de esta industria en Alemania.-

Koltig en 1829, produjo ultramar en la planta de porcelana de Sajonia en Meissen. En 1834 Leberkuz preparó este pigmento en Wermels Kirchen y algo más tarde en Leverkúsen, sobre el Rin. De allí en adelante surgieron muchas fabricas de azul de ultramar artificial y por

mucho tiempo mantuvieron suprenacia en el mercado Francia y Alemania.

b)-IMPORTANCIA DEL ULTRAMAR:

Día a día el pigmento azul de ultramar tiene más importancia como materia imprescindible para ciertas industrias siendo los usos más importantes en fabricas de pinturas y papeleras, en la industria azucarera, en la industria textil (apresto y estampado) y también en fotografía. Puede dar una idea de su importancia, conocer que los países más adelantados del mundo tienen una producción de miles de toneladas anuales.-

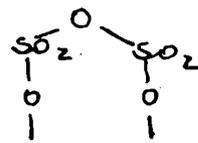
g)-ESTADO DEL PROBLEMA: El obstáculo más serio que se presenta actualmente en la fabricación del ultramar es la obtención de la tierra adecuada (caolín de gran pureza). En este sentido no tienen problemas Inglaterra, Alemania y Francia y EE.UU, que poseen caolines de gran calidad, En nuestro país contamos en Córdoba, Jujuy, Entre Ríos, Mendoza y Pcia de Buenos Aires, con depósitos naturales de caolines muy buenos y aptos para esta industria, no obstante ello la mayor parte del ultramar que consume la República Argentina es de importación.-

Se ha tratado en varias ocasiones, en nuestro país, la producción industrial del ultramar, Unas veces con materias primas importadas y también con materias primas de origen local. Se ha tropezado con inconvenientes de orden técnico y en algunos casos los costos de producción han superado el precio del pigmento importado. Actualmente por lo menos dos plantas de elaboración de ultramar operan en la Pcia de Buenos Aires, siendo su producción inferior al consumo del país.-

2°)-ELECCION DEL METODO DE TRABAJO

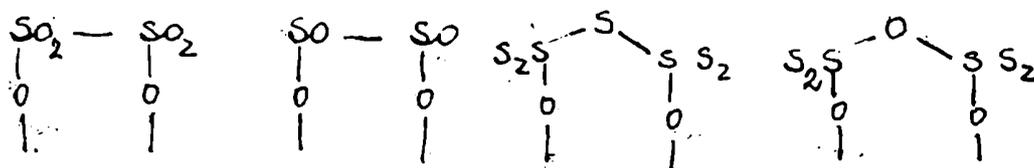
a)-Teoría sobre la formación del pigmento y fórmula

Los dres W. Aschl y Dr. Asch de Berlín, formularon la teoría llamada "Hexite-pentite", sobre la constitución de los silicatos y aplicaron esa teoría al ultramar, según esta teoría el grupo:



juega un papel especial. Este complejo atómico en ciertas condiciones tiene la particularidad de eliminar o desunir las uniones de los átomos de oxígeno, para luego volver a ligarlos o reemplazar al oxígeno por azufre parcial o totalmente.-

De este compuesto pueden derivarse una serie de derivados del azufre como ser:



La combinación de estos grupos hace posible toda la gama de ultramarines.-

Nietzki, lanzó una teoría que relaciona la composición con el matiz del ultramar obtenido. De acuerdo con este concepto los pigmentos de la constitución más simple son amarillos y a medida que aumenta su peso molecular se transforman en rojo, después en violeta y finalmente en azul. Vogel y Koch demostraron que la ley de Nietzki está solo válida en forma general pues existen excepciones donde el incremento del peso molecular ha significado una disminución en el matiz original.-

Adaptado la teoría "Hexite pentite" fue posible predecir teóricamente la composición de diversos ultramarines y la fórmula, como las siguientes dadas por Hoffmann:

FORMULA I

		<u>Teorico</u>	<u>Hallado</u>
Na	20	18.08	17.70
Al	12	12.74	13.80
Si	18	17.61	17.70
S	10	12.58	12.20
O	42	38.99	38.60

FORMULA II

		<u>Teorico</u>	<u>Hallado</u>
Na	12	13.66	14.10
Al	12	13.74	13.80
Si	16	19.00	18.80
S	12	16.28	16.30
O	56	37.32	37.00

Un ultramar de tono intenso ha sido analizado por Henmann, hallando los siguientes resultados:

		<u>Teorico</u>	<u>Hallado</u>
Na	14	16.59	17.06
Al	12	16.68	16.10
Si	12	17.30	17.17
S	5	8.24	8.02
O	50	41.19	41.05

Esto corresponde a la fórmula $Na_{12}(Si_{12}-Al_{12}-O_{46})Na_2S_5O_4$.

Conviene que los ultramares se forman de acuerdo a la teoría "He-xite" y son derivados de arcillas, se deduce a priori que a la temperatura a la cual la arcilla se funde se producirá la total eliminación del hidroxilo con la consiguiente destrucción del color.-

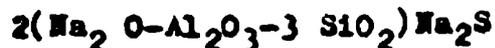
Gmelin demostró que el color del ultramar es destruido por un calenta

niento excesivo. Cuando se lleva el pigmento durante un tiempo, hasta el rojo, el color se extingue gradualmente, quedando finalmente una masa blanca. El cambio al blanco se produce unicamente en el ultramar azul, la variedad verde no es afectada por la temperatura. La separación del grupo derivado del azufre, en la molécula del ultramar trae siempre aparejada como consecuencia, la pérdida del color. Esto está confirmado plenamente al observar la acción de los ácidos sobre el ultramar, Hoffman considera que el color tiene causas definidas, según sus consideraciones el sodio, óxigeno y azufre, pueden ser eliminados e incorporados en distintas proporciones formando los compuestos que dan los diversos colores, sin que ello modifique la estructura fundamental de la molécula. Según Hoffman el sodio agregado como óxido, debe ser más fácilmente combinado con la arcilla que los sulfuros; pero es evidente que en la molécula del ultramar pueden considerarse dos partes casi independientes, una es la "base" o sea el silicato y otra el compuesto sulfurado. - Un excelente trabajo sobre la constitución del ultramar ha sido ejecutado por Laurens Book.

Book estableció una relación entre las zeolitas y los ultramares. Las zeolitas naturales son silicatos alcalinos de aluminio hidratados. Derivan fundamentalmente de feldespatos, son muy fusibles y fácilmente descompuestos por los ácidos. -

En la Zeolita $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con solo cambiar el agua por un compuesto sulfurado, se tendría la fórmula simple de un ultramar. De allí se forma el hipotético compuesto "rico en silicio" o ultramar verde: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}$. -

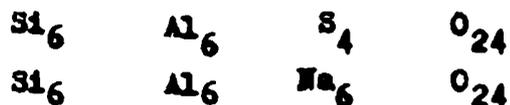
De este deriva el azul ultramarino "rico en silicio"



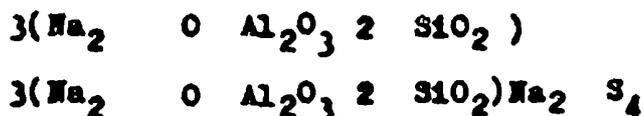
Numerosas han sido las opiniones vertidas con respecto a la posi

ción y formas en que este fijada el agua a las zeolitas, hasta que en 1917 George Stoklossa de Breslau demostró que el agua estaba combinada químicamente. Como de acuerdo a Book debemos considerar los compuestos de azufre en los ultramares como sustitutos del agua en las zeolitas, se justifica la presunción que el azufre en los ultramares debe estar combinado químicamente.-

El ultramar verde pobre en azufre, tiene en este caso la fórmula empírica $Si_6 - Al_6 - Na_8 - S_2 - O_{24}$. De acuerdo a Hoffmann el azufre se encuentra en este caso como una combinación bisulfuro. La Zeolita que actúa como base verde tendría que tener la siguiente fórmula $Na_2O - Al_2O_3 - 2 SiO_2 - 2 H_2O$ y el ultramar verde derivado de esta, pobre en silicio y azufre, tendría la composición $3 (Na O Al_3 O_3 - 2 SiO_2) Na_2 S_2$. El azufre se encuentra en esta combinación mitad ^{como} sulfuros o polisulfuros y mitad como azufre precipitado. En lugar de la combinación bisulfuro como supone Hoffmann, el azufre en el verde puede estar ligado de tal manera que el Al está unido al SNa_2 y el grupo opuesto está conjugado en la molécula del ultramar como Al-Na O S-lo cual es muy probable. En este caso el azufre, también se encuentra mitad como sulfuro y mitad como precipitado, La diferencia entre las variedades como sulfuro y mitad como precipitado. La diferencia entre las variedades verde y azul derivado de ahí, estaría debida a en el contenido más bajo de sodio y el contenido más alto de los de azufre-oxígeno. En el tostado con azufre el verde cambia en azul, teniendo la fórmula $Na_7 - Al_6 - Si_6 - S_2 O_{24}$ y o $Na_{14} Si_{12} - S_4 O_{48}$. De acuerdo a Hoffmann parece muy probable que este ultramarino azul no debe ser considerado como una entidad indivisible sino como una mezcla molecular de una molécula de azul con una molécula del silicatos básico, siendo su fórmula:



O, si tenemos como base las zeolitas:



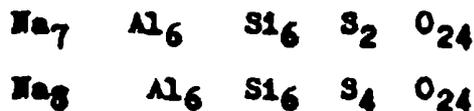
Esta opinión fué confirmada por Bock, según veremos más adelante.-

En este ultramar azul 1/4 del azufre se encuentra combinado y 3/4 como azufre precipitado. De la misma manera Bock llega al ultramar verde pobre en silicio y rico en azufre: $\text{Na}_{10} \text{Al}_6 \text{Si}_6 \text{O}_{24}$, este como el verde rico en silicio debe ser considerado como un estado de transición. Este verde no se puede obtener en estado puro, aislado, pues debido al exceso de azufre la formación de azul contamina muy fácilmente las muestras tomadas del horno.-

De este verde ^{deriva} el ultramar azul pobre en silicio y rico en azufre de fórmula: $\text{Na}_8\text{-Al}_6\text{-S}_4\text{-Si}_6\text{-O}_{24}$ o $3(\text{Na}_2\text{-O Al}_2 \text{O}_3 \quad 2 \text{SiO}_2)\text{Na}_2 \text{S}_4$.-

La proporción de azufre combinado a azufre precipitado es de 1:3.-

La suposición que el azul ultramar de la clase pobre en silicio de contenido intermedio de azufre, $\text{Na}_7 \text{Al}_6 \text{Si}_6 \text{S}_3 \text{O}_{24}$, es una mezcla del pobre en azufre y rico en azufre, puede ser demostrada construyendo la fórmula constitucional, la cual puede ser representada solamente como una mezcla molecular:



Con respecto al contenido de SiO_2 , haciendo un razonamiento analogo las mezclas de pobres en silicio con ricos en silicio en las distintas proporciones, nos darán los medios tonos.-

Los azules pobres en silicio y ricos en azufre y ricos en silicio pobres en azufre debben ser considerados como tipo normal, Bosch demostro que un azul pobre en silicio y de alto contenido en azufre $\text{Na}_8\text{-Al}_6\text{-}$

$Si_6 - S_4 - O_{24}$, análogo al ultramar puro de laís lazuli, se puede obtener formulando la mezcla correspondiente.-

Para comprobar las formulas dadas, se trato a ebullición con una solución de cloruro de plata amoniacal, un ultramar analizado previamente. De esta forma se reemplazó el sodio por Ag, obteniéndose un producto verde grisáceo, que no tenía partícula azul alguna, los analisis dieron los siguientes resultados.-

Análisis del Azul

	<u>Calculado</u>	<u>Hallado</u>
Na ₈	17.88	17.76
Al ₆	15.80	15.95
Si ₆	16.50	16.56
S ₄	12.47	12.36
O ₂₄	37.35	37.37

Después de tratado con cloruro de plata amoniacal, se hallaron los siguientes resultados:

	<u>Calculados</u>	<u>Hallado</u>
Ag ₆	45.41	45.25
Na ₂	3.22	3.41
Si ₆	11.97	11.94
Al ₆	11.40	11.52
O ₂₅	<u>28.00</u>	<u>27.90</u>
	100.00	100.02

o sea $3(Ag_2 O Al_2 O_3 2 SiO_2) Na_2 O$, lo que confirma las fórmulas expuestas.-

PROCESOS DE TRABAJO

0)-En forma simple y después de lo expuesto, podemos decir que la obtención del azul de Ultramar consiste en mezclar los distintos componentes, caolín, sulfato de sodio, carbonato de sodio, azufre, sílice y un reductor

que puede ser carbón vegetal, resina colofonia o brea de hulla y proceder luego a su cocción. Este proceso de cocción podemos dividirlo en tres etapas bien definidas, a saber: a) -el primer paso consiste en un calentamiento suave con el cual el carbón y el azufre actúan sobre el $\text{Co}_3 \text{Na}_2$ y $\text{SO}_4 \text{Na}_2$ que se reducen primero a sulfuros y con el azufre en exceso pasan a polisulfuros de sodio. Es decir que la primera etapa es reductora y en ella se producen los compuestos que actuarán a posteriori sobre la arcilla. Este proceso se produce entre los 150 y 500 °C, aproximadamente.-

La segunda etapa del proceso de cocción, consiste en la reacción propiamente dicha.-

Al llegar a los 500 °C, aproximadamente, comienza la acción de los sulfuros y polisulfuros de Na sobre el caolín y la SiO_2 . No está perfectamente determinado el mecanismo de esta reacción ni el producto formado finalmente. Lo único de cierto es que es una reacción exotérmica y que se produce entre los 500-550°C y los 850-900°C, el producto resultante es el verde de ultramar, cada mezcla en particular tiene sus límites térmicos según veremos más adelante. El tercer paso del proceso, consiste en definitiva en una oxidación, que debe ser llevada muy lentamente y en la cual se forma el color azul puro y brillante a partir del producto que en el paso anterior había llegado a verde de ultramar.-Para ser lenta esta oxidación se apela a métodos de "sellado" de los hornos de cocción.-

Todo este proceso anteriormente descripto puede hacerse a su vez en dos formas: a) -en hornos de crisoles y b) -en hornos de mufla.-

a) -Proceso de Crisoles:

Es indispensable este proceso para las mezclas ricas en SiO_2 y puede emplearse para todas las mezclas.-

Según la bibliografía existente el tamaño de los crisoles no conviene que sea mayor de 40 cm de alto y 30 cm de diámetro. Se realizan en

arcilla que contengan menos del 2% de Fe_2O_3 , en un 50% y chamota 50%. Se amasa con agua y se le dá forma, se dejan sevar bien y se cuecen a 1000-ó 1100°C.-

Los hornos para crisoles afectan tamaños diversos, desde los más pequeños para un centenar de crisoles hasta los de tamaño normal usados en esta industria con una capacidad para 1000-1500 y hasta 2000 crisoles del tamaño máximo recomendable.-

Los crisoles se colocan en estos hornos estibados unos sobre otros para aprovechar al máximo la capacidad de los mismos, con las tapas hacia abajo y estas se toman sobre los crisoles con un preparado de tierra arcillosa y abundante arena. La arena tiene por finalidad hacer porosa esta masa de cierre y evitar contracciones fuertes de las migas. Los crisoles duran de cinco a siete operaciones.-

b)-Proceso de mufla:

Sirve para los azules que no llevan agregados de SiO_2 y en ellos la reacción necesita, para una misma mezcla, de 50 a 100 °C. más de temperatura que en el proceso de crisoles. La operación dura más pues los gases del centro de la masa reaccionante tardan más en salir y también insune mayor tiempo la oxidación.-

En una palabra ambos métodos en lo que respecta al costo de proceso se compensan pues lo que se ahorra en crisoles en el horno de mufla se insune en mayores tiempos de calentamiento.-

La fuente de calor para los hornos de ultramar, conviene que sea la corriente eléctrica pues los combustibles sólidos líquidos o gaseosos, producen gases que dada la porosidad de los crisoles y de las muflas, podrían influir en el proceso. No obstante son muy empleados hornos a gas en esta industria, y también hornos calentados con quemadores de hulla, en este caso es de suma importancia la conducción del hogar, (teniendo en este caso es de suma importancia la conducción del)

(hogar), teniendo que tener los gases de combustión composiciones determinadas en cada etapa del proceso.-

En este trabajo se ha empleado el método de crisoles pías es el que sirve para todas clases de mezclas ya sea ricas o pobres en SiO_2 .-

PARTE EXPERIMENTAL.-

a) -Análisis de las materias primas:

Arcillas(Caolín)

Deben contener entre 35% y 46% de Al_2O_3 y entre 48-55% de SiO_2 .-
El contenido de Fe, Mg, Ca, y Ba, debe ser lo más bajo posible.-El hierro molesta por la formación de SFe . El Mg, Ca y Ba dan durante el proceso los silicatos correspondientes que entorpecen la reacción.-
En este trabajo se utilizaron dos tipos de caolín, uno procedente de la Pcia de Buenos Aires y otro de Córdoba. Los datos de análisis fueron:

<u>1°-Pcia de Buenos Aires</u>			<u>2°-Córdoba</u>		
Al_2O_3	35,8	%	Al_2O_3	41,2	%
SiO_2	47,5	%	SiO_2	48,8	%
Fe_2O_3	1,1	%	Fe_2O_3	0,75	%
OCa	0.4	%	Oca	0,21	%
OMg	0,1	%	OMg	vestigios	
OBa	0.1	%	OBa	0.10	%

SILICE:

Para los ultramares ricos en sílice(resistentes a los ácidos diluidos) se preparan mezclas ricas en este elemento, para ello se agrega tierra de infusorios o cuarzo finamente molido. Debe estar exentos o contener pequeñas cantidades de Fe Ca y Mg por lo dicho anteriormente para el caolín.-

Por lo general la tierra de infusorios contienen de 92 a 96% de SiO_2 y 4-6% de Al_2O_3 .-

El cuarzo es en general casi SiO_2 puro, responde a un contenido de SiO_2 99% o más

Al_2O_3 menos de 1%

Fe_2O_3 vestigios.-

Carbonato de sodio:

Se lo conoce en dos tipos, livianos y pesado o doble calcinado.-

Debe contener siempre más de 98% de $CO_3 Na_2$.-

El tipo ligero o liviano se prefiere para las mezclas a tratar en mufla y el denso o pesado para crisoles.-

La soda empleada en éstos ensayos tenía la siguiente composición:

$CO_3 Na_2$	99,20 %
Cl Na	0.40 %
$SO_4 Na_2$	0.23 %
$CO_3 Ca$	0.03 %
$CO_3 Mg$	0.06 %
$Al_2 O_3$	vestigios
$O_3 Fe_2$	vestigios

AZUFRE:

En panes o canutillos, también como flor de S. Debe estar libre de As. (Industrias de papel empleados para envasar alimentos e Industria del azúcar). Debe dejar un residuo por volatilidad bajo, menor del 1%.

El S empleado respondió al siguiente análisis:

azufre	98,90 %
residuo fijo.	0.43 % ($Si O_2, Al_2 O_3, O_3 Fe_2, OCa, OMg$)
materia organica.	vestigios

REDUCTORES:

Carbón: Debe ser preferentemente, de madera de pino blanda, libre de ramas y presentado como polvo fino.

Colofonia: Se emplean las variedades oscuras que son las de más bajo precio y que dan excelentes resultados.

Pez de Hulla: Se usa en reemplazo del carbón o de la colofonia.

Presenta inconvenientes para efectuar una mezcla homogénea pues su molienda es dificultosa. No obstante ello es muy usada, sobre todo en Inglaterra.-

Soda caústica

Debe ser de alta riqueza y libre de Cl Na.-

Sulfato de Sodio

Suele emplearse el $SO_4 Na_2$ para azules claros y para el verde de ultramar. Aún en los azules ricos en SiO_2 , es conveniente reemplazar un 10% de $CO_3 Na_2$, pues, debido a la reducción del sulfato durante la primera fase de la operación, este ayuda la reacción entre azufre y soda para la formación inicial de los sulfuros.-

Debe tener una pureza superior a 98%, ser libre de bisulfatos y estar muy bien calcinado.-

b)-MEZCLAS:

En forma general, antiguamente se hablaba de tres tipos fundamentales de mezclas, a saber:

1)-Mezclas para azules al sulfato.

2)- " " " de carbonato.

3)- " " " combinados entre 1 y 2.-

El primero da un azul brillante y más resistente al alumbre que el segundo tipo, pero este es de un tono más intenso y puro que el obtenido de la mezcla 1. La combinación de ambas mezclas ofrecía pues toda una gama de variaciones en el tono, intensidad y resistencia a los ácidos diluidos, del ultramar obtenido.-

Hoy en día se prefiere dar una forma más completa a las mezclas y entonces se preparan fórmulas que responden a relaciones estequiométricas y de las cuales las más usadas son:



A la última relación no se llega nunca en la práctica industrial, pues presenta enormes inconvenientes, seguir el proceso con buenos

resultados.-

MEZCLAS A BASE de $Al_2O_3 - 2 SiO_2$

Según esta relación son preparados los azules claros, pobres en azufre. Todos los azules que son utilizados para fines industriales, con excepción de los destinados para fabricas de papel, pueden ser preparados a base de esta relación.-

En este trabajo se ensayaron las siguientes mezclas que corresponde a la fórmula indicada:

<u>M1</u> :	Caolín	100 p artes
	Soda	81 "
	$SO_4 Na_2$	8 "
	S	96 "
	NaOH	2 "
	Resina	15 "
<u>M2</u>	Caolín	100 partes
	$SO_4 Na_2$	60
	$CO_3 Na_2$	50
	HONa	1,5 "
	Azufre	40
	Carbón	20

Mezclas a base de la relación $2 Al_2O_3 - 5 SiO_2$ y $Al_2O_3 - 3 SiO_2$

Estas mezclas solo pueden ser tratadas en crisoles, pues las mezclas ricas en SiO_2 , no reaccionan correctamente en los hornos de mufla.-

<u>M3</u> -	Caolín	100 partes
	tierra fuller	24,1 "
	$CO_3 Na_2$	100, "
	HaNa	2
	$SO_4 Na_2$	10 "
	Azufre	118 "
	Resina	18,5 "

<u>M4</u>	Caolina	100 partes
	CO_3Na_2	78 "
	HONa	1,5
	Tierra de infusorio	17 "
	Azufre	98 "
	Pez de hulla	6
	Carbón	6

Estas cuatro mezclas son las que fundamentalmente se emplearon en el presente trabajo.-

En las grandes fabricas de azul se preparan las mezclas en base húmeda, en molinos a bolas de gran tamaño. La preparación de las mezclas en esta forma, garantiza uniformidad en las mismas; en general el mezclado y molienda dura de 4 a 12 horas, siendo los tiempos de 4 horas para la mezcla pobres en SiO_2 y de 10 a 12 horas para las mezclas ricas en SiO_2 y las que usan pez de hulla como agente reductor. Una vez terminada la mezcla y molienda, la suspensión obtenida es tratada en filtros prensa y los panes obtenidos se desecan y colocan en crisoles o en mufla, según corresponde.-

El tamaño del grano es muy importante, cuanto más finamente molidos los componentes más fácilmente se producen la reacción y el pigmento obtenido presenta un tono más homogéneo y mayor poder cubriente.-

En el presente trabajo las mezclas se efectuaron en seco y utilizando distintos tamaños de grano, según se verá en la parte "influencia del estado de agregación".-

Para el proceso se empleó una mufla de tamaño de laboratorio con pirómetro hasta 1200 °C.-

①	<u>Base</u>	<u>boca</u>	<u>altura</u>
1)-	30 mm	45 mm	55 mm
2)-	60 mm	90 mm	105 mm

El moldeado se efectuó sobre un tipo realizado en madera y con una

① Los crisoles se moldearon en dos tamaños a saber:

mezcla de 50% de arcilla y 50% de chamota, esta última se obtuvo de los primeros crisoles cocidos que fueron realizados con arcilla solamente.- Una vez moldeados se secaron al aire 15 a 20 días y luego fueron cocidos en la mufla durante 4 horas a 1000-1100 °C.-

c)-INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA COCCIÓN DE LAS DISTINTAS MEZCLAS

Todos los ensayos de este capítulo y de todo el trabajo, se realizaron por duplicado, tomando el promedio.-

Para estudiar en principio las formas de comportamiento de las distintas mezclas, se efectuó una cocción en conjunto de las dos mezclas pobres en SiO₂ por una parte y otra de las mezclas ricas en SiO₂.-En realidad se trataron 4 crisoles por vez pues se prepararon las mezclas con caolín de Buenos Aires, y de Córdoba.-

ENSAYO N° 1

Se trataron las dos mezclas pobres en SiO₂ y la operación se condujo como se indica en el cuadro que sigue:

<u>Tiempos</u> (horas)	<u>Temperaturas</u> °C	<u>Observaciones</u>
0	25	Comienza calentamiento
1/2	300	
1	410	Hay combustión de azufre
1 1/2	540	
2	730	
3	750	
4	770	
5	780	Cesa el calentamiento.
6	610	
7	460	
8	380	
9	300	
10	20	Abre el horno

Al abrir los crisoles se observó que el tiempo de oxidación había sido insuficiente pues el centro de ambos crisoles presentaba un color azul violáceo. Por otra parte la temperatura alcanzada para estas mezclas fue demasiado elevada, pues en los bordes, tapa y fondo de los crisoles se observó que el color se había destruido, quedando una masa blanca grisácea. Se ha anotado ya que las temperaturas elevadas transforman el azul en blanco.-

El calentamiento inicial fué demasiado rápido por lo que se perdió mucho azufre como SO_2 . Lo antedicho es válido para las mezclas con caolín Cordobés, pues las mezclas con caolín de Buenos Aires no reaccionaron. Del primer ensayo sacamos pues las siguientes conclusiones:

- 1)-La temperatura de $770-780^{\circ}C$ es muy elevada para tratar las M_1 y M_2 .-
- 2)-Es necesario disminuir la velocidad inicial de calentamiento.-

ENSAYO N° 2

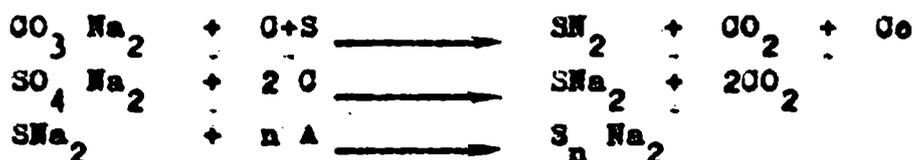
Se trataron las mezclas M_3 y M_4 , ricas en sílice en condiciones similares a las M_1 y M_2 pues este tipo de mezclas requiere más temperatura que las pobres en SiO_2 .-

Los datos de este ensayo se tabulan en el cuadro que sigue:

<u>Tiempos</u> horas	<u>Temperaturas</u> $^{\circ}C$	<u>Observaciones</u>
0	20	Comienza calentamiento
1/2	300	
1	390	Hay combustión de azufre muy abundante
1 1/2	520	
2	720	
3	750	
4	780	Cesa el calentamiento
5	640	
6	490	

<u>Tiempos</u> horas	<u>Temperaturas</u> °C	<u>Observaciones</u>
7	490	
8	400	
9	290	
10	200	Abre el horno

Al abrir los crisoles se observó que el calentamiento inicial fue demasiado rápido, no permitiendo en consecuencia las reacciones de la primera etapa, a saber:



El calentamiento muy rápido, hizo que gran parte del azufre se pierda como SO_2 . Por lo expuesto se deduce que no hubo reacción para la formación del pigmento.-

ENSAYO N° 8

Se repetirá el ensayo anterior, aumentando el período inicial de calentamiento o lo que es lo mismo, elevando la temperatura más lentamente.- Son tratadas la M_3 y M_4 preparadas con caolín de Bs. Aires y de Córdoba. Los detalles de como se llevó la operación se consignan en el cuadro que sigue:

<u>Tiempos</u> horas	<u>Temperaturas</u> °C	<u>Observaciones</u>
6		
0	20	Comienza el calentamiento
1/2	140	
1	280	
1 1/2	370	
2	500	Hay combustión de azufre
3	690	
4	760	

<u>Tiempos</u> horas	<u>Temperaturas</u> °C	<u>Observaciones</u>
5	780	
6	780	Cesa el calentamiento
7	650	
8	520	
9	390	
10	220	abre el horno

Al abrir los crisoles se observó que las mezclas preparadas con caolín de Buenos Aires (35% de Al_2O_3) no habían reaccionado quedando una masa gris. La M_3 preparada con Caolín de Córdoba (41% de Al_2O_3) presentaba un color azul verdoso por falta de oxidación y la M_4 solo había reaccionado en parte, evidentemente por falta de temperatura, y pérdida de azufre por combustión.-

Todavía será necesario llevar en forma más lenta la primera etapa.-

ENSAYO N° 4

Se efectuó nuevamente con las mezclas M_3 y M_4 con caolín de 35% de Al_2O_3 y 41% de Al_2O_3 , prolongando aún más el primer período. Los datos se tabulan a continuación:

<u>Tiempos</u> horas	<u>Temperaturas</u> °C	<u>Observaciones</u>
0	25	Comienza calentamiento
1	160	
2	290	
3	410	Hay combustión de azufre
4	530	
5	650	
6	740	
7	800	
8	800	Cesa el calentamiento

<u>Tiempos</u> horas	<u>Temperaturas</u> °C	<u>Observaciones</u>
9	610	
10	470	
11	340	
12	230	Abre el horno

Al abrir los crisoles se observó que las mezclas preparadas con caolín de 35% de Al_2O_3 no presentaban señales de reacción, En las preparadas con caolín de 41% de Al_2O_3 se observó lo siguiente: la mezcla 3 presentaba 3 zonas estratificadas y definidas, la primera sobre las paredes del crisol blanca grisasea que demostraba exceso de temperatura, luego una zona azul y finalmente al centro de la masa color verdoso que denotaba falta de oxidación.-

La mezcla M_4 presentaba signos de escasa reacción, evidentemente por falta de temperatura.-

Del ensayo efectuado sacamos pues las siguientes conclusiones: La temperatura de cocción de la M_3 debe ser algo menor que la alcanzada (800 °C), en cambio debe ser mayor para la M_4 .-

ENSAYO N° 5

Se tratará la mezcla M_3 a más baja temperatura y prolongando aun mas el tiempo inicial de calentamiento antes de llegar a la temperatura de reacción.-

La mezcla se preparó con ambas clases de caolín en uso.

La forma en que se llevó la operación se detalla a continuación.-

<u>Tiempos</u>	<u>Temperaturas</u>	<u>Observaci</u>
horas	°C	
0	20	Comienzo
1	140	
2	230	
3	360	Hay combusti
4	470	
5	580	
6	680	
7	760-780	
8	760-780	
9	760-780	Cesa el calef
10	600	
11	480	
12	370	
13	250	Abre el horno

Al abrir los crisoles se observo que la mezcla pro con 35% de Al_2O_3 , presentaba pequeñas algas de redos por la formación de un anillo alrededor del o verdoso. En la muestra preparada con caolín del de notó una fuerte reacción, fórmándose un anillo azul la mitad del crisol y quedando en el centro una m que implicaba falta de oxidación.-

De este ensayo sacamos como conclusión, que la tem de cocción de esta mezcla es de 760-780 °C.-

ENSAYO N° 6

Se efectua sobre la mezcla M_4 y tiene por finalidad ratura optima de trabajo para la misma.-

Ya habíamos visto en el ensayo N° 4, que la temper era muy baja para esta mezcla rica en SiO_2 .-Los d

sayo se tabulan en el cuadro que sigue:

<u>Tiempos</u>	<u>Temperaturas</u>	<u>Observaciones</u>
horas	°C	
0	20	Comienza calentamiento
1	180	
2	310	
3	440	Hay combustión de azufre
4	590	
5	700	
6	810	
7	870-900	
8	870-900	
9	870-900	Cesa el calentamiento
10	640	
11	490	
12	360	
13	220	Abre el horno

En el preparado con caolín de 35% de Al_2O_3 se observó una leve reacción en el centro presentado un anillo blanco-grisaseo en los bordes del crisol. La mezcla preparada con caolín de 41% de Al_2O_3 presentó tres anillos definidos, uno al bnde del crisol blanco grisaseo que denotaba que la temperatura alcanzada fué demasiado elevada. Luego un anillo azul y finalmente al centro una masa color verde azulado que significa falta de oxidación.-

ENSAYO N° 7

Se tratará nuevamente la mezcla M_4 a una temperatura intermedia en tre los 800 y 900 °C para tratar de hallar la temperatura óptima de cocción.

Los detalles de como se llevarón las temperaturas con respecto al

tiempo son recopilados en el cuadro que sigue:

<u>Tiempos</u>	<u>Temperaturas</u>	<u>Observaciones</u>
horas	°C	
0	20	Comienza el calentamiento
1	180	
2	290	
3	420	Hay combustión de azufre
4	560	
5	680	
6	800	
7	830-850	
8	830-850	
9	830-850	Cesa el calentamiento
10	610	
11	460	
12	340	
13	210	Abre el horno

En la mezcla preparada con caolín de Bs. Aires, se observó un principio de reacción formándose un pequeño anillo sobre las paredes del crisol azul verdoso, en cambio en la mezcla preparada con caolín de 41% de Al_2O_3 la reacción fué franca, aunque notándose como en todos los casos hasta ahora, falta de oxidación en el centro de la masa del crisol.-

Con este resultado podemos considerar la temperatura de 830-850 °C como la adecuada para tratar la mezcla cuatro.-

ENSAYO N° 8

En este ensayo, volveremos a tomar las mezclas M_1 y M_2 pobres en SiO_2 . Hemos visto en el ensayo N° 1 que la temperatura de 770-780 °C era muy elevada para este tipo de mezclas.-

En el próximo ensayo trataremos la M_1 . Los datos se incluyen en el

ENSAYO N° 8

En este ensayo, volveremos a tomar las mezclas M_1 y M_2 pobres en SiO_2 . Hemos visto en el ensayo N° 1, que la temperatura de 770-780°C era muy elevada para este tipo de mezcla.-

En el proximo ensayo trataremos la M_1 . Los datos se incluyen en el cuadro que sigue:

<u>Tiempos</u> horas	<u>Temperaturas</u> °C	<u>Observaciones</u>
0	20	Comienza el calentamiento
1	180	
2	310	
3	430	Hay combustión de azufre
4	560	
5	680	
6	680-700	
7	680-700	
8	680-700	Cesa el calentamiento
9	570	
10	440	
11	310	
12	220	Abre el horno

Al abrir los crisoles, pudo observarse que tanto la mezcla con caolín de 35% y 41% de alúmina, salieron de color gris azulado, ello se ha debido a falta de temperatura de reacción.-

Así pues debemos buscar para esta mezcla una temperatura entre los 680-700 °C y los 770-780 °C, como ideal.-

ENSAYO N° 9

Trataremos nuevamente la M_1 , para determinar la temperatura óptima

de reacción.-

La operación se conduce como se indica a continuación:

<u>Tiempos</u> horas	<u>Temperaturas</u> °C	<u>Observaciones</u>
0	20	Comienza el calentamiento
1	170	
2	320	
3	450	Hay combustión de azufre
4	550	
5	670	
6	720-740	
7	720-740	
8	720-740	Cesa el calentamiento
9	600	
10	450	
11	360	
12	280	
13	210	Abre el horno

Al abrir los crisoles se observó que el preparado con caolín de 35% de Al_2O_3 prácticamente no había reaccionado. En cambio la mezcla preparada con caolín de 41% de Al_2O_3 presentaba una formación azul sobre la tapa y alrededor del crisol, poco intenso y sin brillo. Hacia el centro la masa presentaba color verdoso, lo que indica al igual que en todos los ensayos efectuados hasta ahora, falta de oxidación.- De este último ensayo podemos sacar como conclusión que la temperatura óptima de cocción para esta mezcla es de 720-740-°C. Habrá que prolongar el primer período de calentamiento, es decir, la reducción para evitar pérdidas de azufre y prolongar el período de oxidación o de enfriamiento.-

ENSAYO N° 10

Trataremos ahora la mezcla M_2 , ya hemos visto que la temperatura de 770-780 °Cera muy elevada para la misma.-

Se prepara la mezcla con los dos tipos de caolín y se le trata según se describe eb el cuadro que sigue:

<u>Tiempos</u>	<u>Temperaturas</u>	<u>Observaciones</u>
horas	°C	
0	20	Comienza el calentamiento
1	180	
2	310	
3	430	Hay combustión de azufre
4	540	
5	680	
6	730-740	
7	730-740	
8	730-740	
9	580	
10	430	
11	330	
12	240	Abre el horno

Al abrir los crisoles se observó escasos puntos de reacción en el preparado con caolín de baja concentración de alúmina.

En la mezcla preparada con caolín de 41% de alúmina se observó una zona blanca-grisasea alrededor del crisol y luego hacia el centro, un anillo de pigmento azul $\frac{7}{8}$ puro y brillante. Hacia el centro falto oxidación pues el color era de tono verdoso.-Es evidente que la M_2 es la mezcla que mejor a reaccionado hasta el presente, pero la temperatura de reacción debe ser inferior a la empleada.-

ENSAYO N° 11

Se tratará nuevamente la M₂ con el objeto de fijar la temperatura op
tima de trabajo.-

Los datos se tabulan a continuación:

<u>Tiempos</u>	<u>Temperaturas</u>	<u>Observaciones</u>
horas	°C	
0	25	
1	190	
2	310	
3	420	Hay combustión de azufre
4	540	
5	680	
6	700-710	
7	700-710	
8	700-710	
9	600	
10	450	
11	300	
12	220	abre el horno

Al abrir los crisoles se observó una mejor reacción de la mezcla con caolín de 35% de Al₂O₃, aunque siempre deficiente, en la mezcla donde se empleara caolín rico en alúmina, la reacción fué franca, dando un azul puro, falta de oxidación en el centro de la masa y levemente "que
nado" en los bordes del crisol. Esto significa que la temperatura opti
na para esta mezcla, debe ser aún más baja.-

ENSAYO N° 12

Se trata de la M₂ para lograr la temperatura adecuada de reacción.-

Los datos se recopilan en el cuadro inserto a continuación:

<u>Tiempos</u> horas	<u>Temperaturas</u> °C	<u>Observaciones</u>
0	25	Comienza el calentamiento
1	160	
2	290	
3	410	Hay combustión de azufre
4	450	
5	540	
5	660	
6	680-690	
7	680-690	
8	680-690	Cesa el calentamiento
9	550	
10	420	
11	290	
12	200	Abre el horno

La mezcla con caolín pobre en aluminio reaccionó pobremente, solamente algunos puntos en la masa total, En cambio la preparación con caolín rico en Al_2O_3 reaccionó muy bien; el pigmento formado, exceptuando la parte central que denotaba falta de oxidación, presentaba un color de buen tono y brillante, Es evidentemente, la mezcla que mejores resultados da dado hasta el momento. Así, pues que da fijada en 680-690 °C. La temperatura óptima de reacción para esta mezcla. Las conclusiones que podemos extraer de los ensayos efectuados son las siguientes:

a) - La temperatura de cocción es más baja para las mezclas pobres en SiO_2 y en azufre o lo que es lo mismo a medida que se enriquecen las mezclas en SiO_2 y en azufre, necesitan mayor temperatura de cocción. -

b)-El caolín con mayor contenido de Al_2O_3 es más reactivo aún para mezclas con agregado de SiO_2 .-

C)-Las temperaturas de cocción para las mezclas formuladas en este trabajo, quedaron definidas en los siguientes valores:

M_1	720-740 °C
M_2	680-690 °C
M_3	760-780 °C
M_4	830-850 °C

d) INFLUENCIA DEL TIEMPO DE ENFRIAMIENTO

Hemos visto en el capítulo anterior que en todas las mezclas se planteo el mismo problema: oxidación incompleta. En los hornos de gran tamaño el periodo de enfriamiento es muy largo por la magnitud de la masa a enfriar (2-4- días para bajar a 500°C y 10 a 15 días para llegar a 200°C), ya hemos dicho que en este periodo es cuando la masa reaccionante pasa del color verde ó azul verdoso al azul puro, y con sigüientemente en estos hornos no hay ningún problema en mantener este periodo de oxidación el tiempo suficiente, pues el periodo de enfriamiento en ellos es lo suficientemente largo. Para demostrar la importancia del tiempo de enfriamiento o periodo de oxidación, en este trabajo recurriremos a mantener un cierto calentamiento en la mufla para que la temperatura descienda más lentamente antes de desconectar definitivamente, se cierran todas las aberturas, juntas de la tapa etc. con una mezcla de arcilla y arena, para ^{que} la temperatura ^{baja} lo más lentamente posible. La mezcla de cierre es muy porosa y permite la salida y entradas de gases.

ENSAYO N° 13

Se tratará la mezcla M_1 a su temperatura de cocción y prolongando el periodo de oxidación.-

La forma en que se llevó el ensayo se tabula en el cuadro que sigue:

<u>g</u>	<u>Tiempos</u> horas	<u>Temperaturas</u> °C	<u>Observaciones</u>
	0	25	Comienza el calentamiento
	1	160	
	2	300	
	3	410	Hay combustión de S
	4	530	
	5	660	
	6	720-740	
	7	720-740	
	8	720-740	Comienza el calentamiento
	9	690	
	10	660	
	11	630	
	12	600	
	13	570	
	14	540	Cierra el horno y deja enfriar hasta el día siguiente

El pigmento obtenido en este ensayo fué superior en intensidad de color que el correspondiente a la misma mezcla, M_1 en el ensayo N° 5 No obstante y según lo visto hasta ahora, la prolongación del tiempo de enfriamiento en por lo menos 3-4 horas mas y tambien ampliar el periodo de calentamiento inicial haciéndolo en forma más lenta mejora aún el pigmento a obtenerse.-

ENSAYO N° 14

En este ensayo trataremos la mezcla M_2 a su temperatura adecuada de cocción y tambien prolongando el período de oxidación.-

La operación fué llevada como se detalla a continuación:

<u>Tiempos</u>	<u>Temperaturas</u>	<u>Observaciones</u>
horas	°C	
0	20	Comienza el calentamiento
1	150	
2	290	
3	400	Hayn combustión de S
4	500	
5	600	
6	680-690	
7	680-690	
8	680-690	Comienza enfriamiento
9	650	
10	620	
11	590	
12	570	
13	560	
14	540	Cierra el horno y deja enfriar hasta el día siguiente

Se obtuvo en este ensayo un azul puro brillante que después de lavado demostro, como se preveia despues del estudio térmico, ser la mezcla que más facilmente podía llevarse a un tono puro.-

ENSAYO N° 15

En el ^{ensayo} ~~que~~ se detallará en el cuadro que sigue, se trata la mezcla M₃ prolongando también el tiempo de enfriamiento.-

<u>Tiempos</u>	<u>Temperaturas</u>	<u>Observaciones</u>
horas	°C	
0	20	Comienza el calentamiento
1	150	
2	260	

<u>Tiempos</u> horas	<u>Temperaturas</u> °C	<u>Observaciones</u>
3	360	Quema Asufre
4	460	
5	580	
6	690	
7	760-780	
8	760-780	
9	760-780	Comienza enfriamiento
10	750	
11	720	
12	690	
13	660	
14	640	Cierra el horno y deja enfriar hasta el día siguiente.

Se observó al abrir el crisol que la reacción había sido practicamente total en toda la masa, pero el tono del pigmento formado variada desde el borde del crisol hasta el centro siendo cada vez menos intenso. Haciendo más lento el calentamiento inicial y prolongando aún más el tiempo de enfriamiento, puede asegurarse que el tono será perfecto y uniforme.

ENSAYO N° 16

Al igual que las otras mezclas la M_4 será tratada en este ensayo prolongando el tiempo de enfriamiento, según se detalla en el cuadro que sigue:

<u>Tiempos</u> horas	<u>Temperaturas</u> °C	<u>Observaciones</u>
0	25	Comienza el calentamiento
1	170	
2	270	
3	390	Hay combustion de azufre
4	480	
5	570	

<u>Tiempos</u> horas	<u>Temperaturas</u> °C	<u>Observaciones</u>
6	690	
7	810	
8	830-850	
9	830-850	
10	830-850	Comienza el enfriamiento
11	810	
12	790	
13	760	
14	740	
15	710	Cierra el horno y deja enfriar hasta el día siguiente.

reacción fue completa prácticamente en toda la masa pero notando diferencia de tono en los bordes con respecto al centro de la ma reaccionante.-

continuación repetiremos el ensayo de aumentar el período de oxidación aún más. Lo haremos con una de las mezclas pobres en SiO_2 , la M_2 es la que más fácilmente ha reaccionado de las dos pobres en SiO_2 este trabajo, y la M_3 que de las dos ricas en SiO_2 es la que evidenció mayor facilidad de reacción.-

SAYO N° 17

trata la M_2 , según se indica en el cuadro que sigue:

<u>Tiempos</u> horas	<u>Temperaturas</u> °C	<u>Observaciones</u>
0	20	Comienza
1	140	
2	270	
3	370	
4	480	• Hay combustión de azufre

<u>Tiempos</u>	<u>Temperaturas</u>	<u>Observaciones</u>
horas	°C	
5	590	
6	680-690	
7	680-690	
8	690-690	Comienza el enfriamiento
9	650	
10	620	
11	580	
12	560	
13	550	
14	540	
15	520	
16	520	
17	500	Cierra el horno y deja enfriar hasta el día siguiente.-

Se obtuvo una reacción completa en toda la masa, después de lavado el pigmento presentó un aspecto homogéneo y tono puro y brillante.-

ENSAYO N° 18

En ese ensayo se trató la M_3 . Los datos de como se condujo la operación se recopilan en la tabla de valores que sigue:

<u>Tiempos</u>	<u>Temperaturas</u>	<u>Observaciones</u>
horas	°C	
0	25	Comienza el calentamiento
1	140	
2	250	
3	340	Hay combustión de azufre
4	450	
5	550	
6	670	

<u>Tiempos</u> horas	<u>Temperaturas</u> °C	<u>Observaciones</u>
7	760-780	
8	760-780	
9	760-780	Comienza el enfriamiento
10	750	
11	730	
12	700	
13	680	
14	670	
15	660	
16	650	
17	650	Cierra el horno y deja enfriar hasta el día siguiente.-

brir el crisol se observó que la reacción había sido más completa en el ensayo N°15, aunque sin llegar a producirse el pigmento completamente homogéneo.-

mos pues decir, después de lo visto en estos últimos ensayos, que el período de enfriamiento ó período de oxidación tiene fundamental importancia en la formación del pigmento. En cada caso particular y según el tamaño del horno deberá fijarse el tiempo de oxidación necesario.-

INFLUENCIA DE LOS DISTINTOS COMPONENTES

se visto ya que cada mezcla hay una determinada temperatura óptima de oxidación y que es necesario fijar el período de oxidación para cada una de ellas.-

En el capítulo "influencia de las temperaturas" se habla ya de las mezclas preparadas con distintos tipos de caolines y se constató que son reactivas los caolines en mayor contenido en Al_2O_3 .- Para tratar de demostrar esto se preparó una mezcla M₂ (por ser la de más fácil cocción)

oión y la única que reaccionó totalmente dando un azul muy puro en tono) con caolín de la Pcia de Buenos Aires, de 35,5% de Al_2O_3 , al que se le agregó previamente $(SO_4)_3Al_2$ para elevar el contenido en Al_2O_3 a 42 %.-

Esta mezcla se trató conjuntamente con otra preparación con caolín de 41,2% Al_2O_3 para comparar y según la técnica empleada en el ensayo N° 17, es decir con tiempo de enfriamiento prolongado, Los datos se consignan en el cuadro que sigue:

ENSAYO N° 19

<u>Tiempos</u> horas	<u>Temperaturas</u> °C	<u>Observaciones</u>
0	20	Comienza el calentamiento
1	170	
2	280	
3	390	Hay combustión de azufre
4	480	
5	590	
6	680	
7	680-690	
8	680-690	
9	680-690	Comienza enfriamiento
10	660	
11	640	
12	610	
13	590	
14	570	
15	560	
16	550	Cierra el horno y deja en friar hasta el día siguiente

<u>Tiempos</u>	<u>Temperaturas</u>	<u>Observaciones</u>
horas	°C	
11	640	
12	610	
13	580	
14	570	
15	560	
16	550	Cierra el horno y deja enfriar hasta el día siguiente.

Al abrir los crisoles se observó que el caolín de la Poja de Bs. Aires que nunca había dado más que pequeñas muestras de reacción, en esta ocasión reaccionó en toda la masa, pero el tono no fué tan puro como el logrado en el caolín que por naturaleza tiene más de 40% de alúmina, asimismo el pigmento obtenido no poseía brillo en general presentaba un aspecto como de "sucio" aún después de haber sido lavado.-

No obstante lo expuesto, este ensayo demostró fehacientemente que el grado de facilidad de reacción del caolín empleado depende en gran parte, de su contenido en alúmina.-

Siempre con la muestra M_2 se intentaron las siguientes variaciones en los componentes de su fórmula:

1°) Se agregó un 10 y un 20%, más de azufre que el correspondiente a la fórmula y que llamamos M_2-1 y M_2-2 respectivamente.

2°) Se empleó un CO_3Na_2 de 94% cuya impureza principal era un 4.4% de $JlNa$, a esta mezcla la llamamos M_2-3 .-

3°)-Se agregó al caolín 1% de hierro que sumado al 0,74 que contenía de un tenor de 1,74% de Fe expresado como O_3Fe_2 , llamamos a esta mezcla M_2-4 .-

Estas 4 mezclas fueron tratadas en una sola operación, con un tipo

es decir la mezcla M2 sin ninguna modificación, para comparar y verificar si hubiere alguna falla en el proceso, La marcha de la operación se indica en el cuadro siguiente:

ENSAYO N° 20

<u>Tiempos</u> horas	<u>Temperaturas</u> °C	<u>Observaciones</u>
0	25	Comienza calentamiento
1	180	
2	280	
3	390	Hay combustión de S
4	490	
5	580	
6	670	
7	680-690	
8	680-690	
9	680-690	Comienza el enfriamiento
10	650	
11	620	
12	600	
13	580	
14	570	
15	560	
16	550	Cierre el horno y deja enfriar hasta el día siguiente.

Los resultados comparados con el tipo fueron:

<u>MUESTRA</u>	<u>MODIFICACION EN LA FORMULA</u>	<u>RESULTADO OBTENIDO</u>
M2-1	10% más de S	tono algo más intenso que el tipo.-

MUESTRA	MODIFICACION EN LA FORMULA	RESULTADO OBTENIDO
M2-2	20% más de S	sin variación con respecto al resultado del M2-1, es decir tono algo más intenso que el tipo.-
M2-3	CO_3Na_2 de 94%	No se notó practicamente diferencia con el tipo.
M2-4	agregado de 1% Fe.	Se notó aumento en los puntos negros por formación de Sfe. Se notaron en esta mezcla a simple vista cosa que no ocurre en el tipo.

El ensayo con caolín de 35% de Al_2O_3 , llevado a 42% de Al_2O_3 , para el agregado de $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$, se realizó también con la M₃, para mostrar que en las muestras ricas en SiO_2 es importante la composición del caolín empleado, con respecto a su contenido en alúmina. Para comparar se preparó también un crisol con caolín de 41% de alumina. Los datos se recopilan en el cuadro que sigue:

<u>Tiempos</u>	<u>Temperaturas</u>	<u>Observaciones</u>
0	20	Comienza el calentamiento
1	150	
2	250	
3	340	Hay combustión de azufre
4	440	
5	550	
6	680	

<u>Tiempos</u> horas	<u>Temperaturas</u> °C	<u>Observaciones</u>
7	760-780	
8	760-780	
9	760-780	Comienza el enfriamiento
10	740	
11	720	
12	700	
13	680	
14	670	
15	660	
16	650	Sierra el horno y deja enfriar hasta el día siguiente.-

Como en el caso de la M₂, el preparado con caolín de 35% de alúmina con agregados de $(SO_4)_3Al_2$, reaccionó aunque dando un pigmento con aspecto "sucio" y tonalidad grisasea, sin brillo. Así pues planteadas las cosas, vemos que lo principal en la fabricación del pigmento, es hallar el caolín apropiado, de suficiente pureza y contenidos en Al_2O_3 y SiO_2 . El resto de los componentes si responden a las especificaciones dadas no representan problema alguno.-

f)-INFLUENCIA DEL ESTADO DE AGREGACION .-

Todas las citas bibliograficas hacen incapié en la importancia que tiene el estado de agragación de los distintos componentes en las mezclas. En el presente trabajo, en que las mezclas se efectua en seco, tienen aún una mayor importanvia por cuanto la mezcla será más homogenea cuanto más fino el grano de los distintos elementos que la componen.-

En el ensayo siguiente preparamos dos mezclas M2, una con los componentes molidos hasta pasar, por malla 100 y otra por malla 200.-

La cocción se lleva a cabo según datos que a continuación se detallan:

ENSAYO Nº 22

<u>Tiempos</u> horas	<u>Temperaturas</u> °C	<u>Observaciones</u>
0	20	Comienza el calentamiento
1	190	
2	300	
3	410	Hay combustión de azufre
4	500	
5	600	
6	680	
7	680-690	
8	680-690	
9	680-690	Comienza enfriamiento
10	660	
11	640	
12	610	
13	580	
14	560	
15	550	
16	540	Cierra el horno y deja enfriar hasta el día siguiente.

Al abrir los crisoles ya a simple vista se apreciaba el tono más intenso de la mezcla pasada por malla 200, pero, cuando se hizo netamente evidente la diferencia fué al preparar las extensiones de los plenos reducidos, respectivamente.-

Para efectuar las extensiones se empasta 1 gr. del pigmento con aceite de lino, sobre un cristal grueso y valiéndose de una espátula de acero o un pilón de vidrio de base plana.-

Luego con un dispositivo que permite dar uniformidad a las capas, se extiende sobre papel manteca y compara los tonos?—Las reducciones se

preparan de igual manera, pero mezclando 1 gr. de pigmento con 4 gr. de Zn o blanco titanio. Para hacer comparaciones hay que usar en cada comparación, el mismo aceite, el mismo Zn y el mismo papel.-

En los plenos la diferencia fué escasa en favor de la mezcla pasada por malla 200. En las reducciones fué más evidente, mientras que la mezcla pasada por malla 100 presentaba color blanco apenas celeste, la la pasada por malla 200 tenía un color celeste cielo.-

A continuación someteremos al mismo ensayo a la mezcla M₃.-

ENSAYO Nº 23

<u>Tiempos</u> horas	<u>Temperaturas</u> °C	<u>Observaciones</u>
0	25	Comienza el calentamiento
1	150	
2	250	
3	350	Hay combustión de azufre
4	450	
5	550	
6	670	
7	760-780	
8	760-780	
9	760-780	Comienza enfriamiento
10	750	
11	730	
12	710	
13	690	
14	670	
15	650	
16	640	Aperra el horno y deja enfriar hasta el día siguiente.-

La reacción ~~se~~ no fue homogénea en toda la masa se notó disminución en intensidad del tono desde el borde al centro del crisol. Esta diferencia fué significativamente menos apreciable en el crisol cuyos componentes se habían pasado por malla 200. En los extendidos de plenos y reducidos se evidenció netamente que el pigmento proveniente de la mezcla que fué pasada por malla 200 tiene mayor poder cubriente y tintoreo que el de la mezcla pasada por malla 100.-

Para finalizar con este capítulo trataremos nuevamente la mezcla M₂ con sus componentes tamizados por malla 100, 200 y 325.-

ENSAYO N° 24

Se procura llevar las temperaturas en la forma más cercana al ensayo N° 22/Los datos se tabulan en el cuadro que sigue:

<u>Tiempos</u>	<u>Temperaturas</u>	<u>Observaciones</u>
Horas	°C	
0	20	Comienza calentamiento
1	180	
2	280	
3	390	Hay combustión de azufre
4	500	
5	600	
6	670	
7	680-690	
8	680-690	
9	680-690	Comienza el enfriamiento
10	660	
11	640	
12	620	
13	600	
14	580	
15	560	
16	540	Sierra el horno y deja enfriar hasta el día siguiente.

Al abrir los crisoles se notó diferencia ya a simple vista entre el preparado pasado por malla 100 y los pasados por malla 200 y 325.- Entre estos dos últimos a simple vista no había diferencias.-

Al realizar los extendidos de los plenos se notó, al igual que en la simple observación óptica del pigmento, diferencia entre el obtenido pasando los componentes por malla 100 y malla 200 y 325, pero no se notó diferencia entre estos. Recién en los extendidos de los reducidos se notó diferencia entre los tres preparados. El pasado por malla 100 dió un color blanco apenas celeste, el pasado por malla 200 dió un celeste cielo y el pasado por malla 325 también dió un color celeste pero algo más intenso.-

De estos ensayos sacamos como conclusiones las siguientes:

a)-Con el menor tamaño de partículas de los componentes, se obtiene mayor poder cubriente en el pigmento obtenido.-

b)-Con el menor tamaño de partículas de los componentes, se obtiene mayor poder cubriente en el pigmento obtenido.-

c)-El mayor poder cubriente o el mejor tono del pigmento, no es directamente proporcional al tamaño de las partículas de los componentes de las mezclas. Es solamente necesario llegar a una molienda adecuada para cada caso.-

G)-INFLUENCIAS DE LAS MASAS.-

Según dijo en el capítulo correspondiente, se habían construido dos tamaños de crisoles, unos de 55 mm y otros de 105 mm, de altura. Hasta aquí todos los ensayos se efectuaron en los crisoles más pequeños.- En este capítulo, trataremos de verificar que influencia tiene el aumento de la masa reaccionante, Para ello trataremos las mezclas M₂ y M₃, efectuando la operación en crisol pequeño y grande y comparando los resultados obtenidos.-

ENSAYO N° 25

Trataremos la mezcla M₂ con sus componentes tamizados sobre malla

325, una parte en crisol pequeño y otra en uno de los crisoles más grandes. el ensayo procurará llevarse semejante al N° 24, en lo que respecta a tiempos y temperaturas. Los datos se recopilan en el cuadro siguiente.

<u>Tiempos</u> horas	<u>Temperaturas</u> °C	<u>Observaciones</u>
0	25	Comienza calentamiento
1	180	
2	270	
3	390	Hay combustión de azufre
4	480	
5	590	
6	680	
7	680-690	
8	680-690	
9	680-690	Comienza el enfriamiento
10	660	
11	650	
12	620	
13	610	
14	590	
15	570	
16	540	Cierra el horno y deja enfriar hasta el día siguiente.-

Al abrir los crisoles, a simple vista no se observó diferencia entre el pigmento desarrollado en uno u otro crisol. Después del lavado, al efectuar las extensiones de los reducidos se observó tono más intenso y mayor poder cubriente en el ultramar proveniente del crisol de mayor tamaño.-

ENSAYO N° 26

En este se tratará la mezola M₃, con sus componentes tamizados por malla 325 y también en crisol grande y chico, Los datos del ensayo, son como se indica a continuación:

<u>Tiempos</u> horas	<u>Temperaturas</u> °C	<u>Observaciones</u>
0	20	Comienza el calentamiento
1	150	
2	260	
3	360	Hay combustión de azufre
4	460	
5	570	
6	670	
7	760-780	
8	760-780	
9	760-780	Comienza el enfriamiento
10	740	
11	720	
12	700	
13	680	
14	670	
15	650	
16	630	Cierra el horno y deja enfriar hasta el día siguiente.-

También en este caso, se observó mejor tono y mayor poder cubriente del pigmento proveniente del crisol de mayor tamaño.-

Esto tiene una razón explicable, en los crisoles pequeños las pérdidas de azufre traen aparejadas la disminución de productos intermedios como son los polisulfuros que en definitiva son los que reaccionan con

la alúmina y sílice del caolín para formar el pigmento.-

Cuanto mayor la masa del crisol la difusión del calor es más lenta y uniforme permitiendo una reacción más completa.

Ahora bien, tampoco se puede aumentar el tamaño de los crisoles en forma indefinida, pues hay que pensar en el período de oxidación, si el crisol es muy grande, como los poros de sus paredes son relativamente pequeños, esta fase oxidativa insuñiría mucho tiempo. Habría que mantener las temperaturas cercanas a la temperatura de reacción durante un período prolongado con el consiguiente consumo de energía y corriendo el riesgo que lo que se gana en oxidación hacia el centro de la masa reaccionante, se pierde por un exceso de calentamiento sobre las paredes del crisol. Manteniendo el pigmento en forma prolongada cercano a la temperatura de reacción el color se destruye, se "quema" es el término que emplearía un practico en esta industria.-

b)-En este capítulo trataremos la parte correspondiente a la Purificación de el producto obtenido que consiste en un lavado y molienda y analisis del producto obtenido.-

1)-PURIFICACION DEL PRODUCTO OBTENIDO

a)-Lavado y Molienda:

El ultramar, así como sale de los crisoles contiene de 20 a 25% de sales solubles, principalmente $SO_4 Na_2$, las cuales son eliminadas mediante lavado, desminuzado previamente, en forma suave, con pisón o elemento similar.-

Los lavados se efectúan hasta eliminación total de $SO_4 Na_2$, los primeros lavados pueden hacerse con cualquier tipo de agua aunque tenga dureza alta, pero los últimos lavados conviene hacerlos con aguas blandas, ya sean tratadas o de condensación.-

En la industria del ultramar se utilizan dos formas de lavado, una sin recuperación de $SO_4 Na_2$ y la otra recuperandolo.-

En el primer caso se utilizan cubas de doble fondo, el falso a 10-12 cm del primero, cribado y cubierto con lona de filtro, se coloca el ultramar bruto sobre la lona se carga el agua por arriba y por la parte inferior se manda al desagüe.-

En el segundo método con recuperación de $\text{SO}_4 \text{Na}_2$, se utilizan las mismas cubas y en la misma forma pero conectadas en serie, pasando el agua de unas a otras para obtener una sol saturada de $\text{SO}_4 \text{Na}_2$ que va a un evaporador y posteriormente a un cristizador.-

Después de eliminado el $\text{SO}_4 \text{Na}_2$ se efectúa la molienda en fase húmeda que se realiza en molinos a muelas o a bolas. Luego de esta molienda en fase húmeda se lleva a ebullición en agua, separándolo previamente en agua blanda.-

En esta ebullición se separan impurezas en forma de espuma que es separada con cucharas adecuadas. Esta espuma está constituida por partículas de azufre y silicatos de hierro y aluminio que desmejoran el producto y algo de azul de ultramar.-

Luego el azul así molido y espumado pasa por varios decantadores en el primero queda por espacio de 2-3 horas y en el se separan partículas gruesas y de S sin reaccionar, en el segundo decantador permanece 15-20 horas, el sedimento que queda aquí es ultramar utilizable. El resto pasa a un tercer decantador donde queda 4-5 días y el sedimento es ultramar muy bueno.- El resto pasa a un cuarto decantador o tina, aquí no sedimenta más ultramar, las partículas en suspensión deben ser separadas en filtros prensa, por centrifugación o precipitando lo con $\text{Cl}_2 \text{Ca}$ o $\text{Cl}_2 \text{K}$.-

La fracción obtenida en la sedimentación de 15-20 horas es la más oscura y sirve para la mayoría de las aplicaciones (papel) pinturas etc. La fracción de 4-5 días es de buen color y apto para la industria del papel, textil, azucarero ect. El azul retirado de la cuarta tina satisface en grado máximo las más variadas exigencias técnicas e industria

les.-En el presente trabajo se lavó el producto obtenido con agua destilada hasta reacción negativa de sulfatos, luego fué molido en húmedo en un mortero de porcelana, después sefado en estufa y desmenuzados luego si sufrió apelmazamientos, esta última operación se efectuó por tamizado simplemente.-

ANALISIS.-

Se ha seguido en general el método de analisis para azul de Ultramar dado en Scott's fifth edición, vo.2 pag.1872.-

Se introdujeron ligeras modificaciones que a continuación se detallan:

1)-En las determinaciones de sílice no se efectuó la volatilización final.-

2)-En la determinación de OCa, se siguió el método indicado por Garner, Paints Varnishes, Laquers Colors, 9 th, edición 1939, pag 387 y 399.-

3)-En la determinación de azufre total, la oxidación de la masa fundida que proviene del tratamiento con SO_3 , Na_2 y NO_3 K. se hizo con NO_3 H de 99,6 método que dió excelentes resultados en la practica.-

Se analizarón una muestra de azul procedencia Norte Americana y dos de azul procedente de la mezcla M2. Los resultados fueron:

	<u>Muestra N. Americana</u>	<u>M2-1</u>	<u>M2-2</u>
Humedad	1.17	1.40	0.84
Sílice como SiO_2	40.5	47.3	46.8
aluminio como Al_2O_3	25.3	22.3	22.5
sodio como Na_2O	20.2	19.1	19.9
calcio como OCa	vestigios	vestigios	0.10
S combinado como S	11.4	8.43	8.87
S libre como S	1.35	0.20	0.36
S soluble como S	<u>1.10</u>	<u>0.57</u>	<u>0.57</u>
	100.02	99.30	99.94

c) ENSAYO DE APLICACION.-

Los ensayos de aplicación se efectuaron en forma comparativa, haciendo lo frente a muestras del pigmento precedentes de Norte America.-

Las comparaciones se efectuaron en la forma que se realizan en las fábricas de pinturas cotejando las extensiones de los plenos y reducidos Ya explicamos en forma somera lo que se entiende por extensiones de plenos y reducidos, en este capítulo corresponde ahora dar los detalles sobre el metodo.-

Se denomina extendido de un pleno a la máxima capacidad tintorea poder cubriente que de un pigmento empastado con aceite de lino. Para las comparaciones se extiende la pasta sobre papel manteca con un dispositivo especial que da las capas a comparar un espesor uniforme. Como es de prever los plenos en general y en un mismo tipo de pigmentos, son tan intensos que a veces resulta difícil una diferenciación neta. Por esta causa es que se recurre al extendido de los reducidos, que como se denominación lo indica, consiste en disminuir el poder tintoreo del pigmento por el agregado de óxido de zinc o blanco de titanio, empastarlo luego con aceite de lino y proceder a su extensión sobre papel manteca, Por lo general se mezclan una parte de pigmento con cuatro de blanco.-

En este trabajo se comparó, como ya se ha dicho, la mejor muestra obtenida con la mezcla M2, con un azul de ultramar de procedencia Norte Americana. Como era de prever ya en la extensión de los plenos el ultramar Norte Americano se mostraba de tono más ingenuo, en cuanto a los reducidos fué necesario una parte y media de pigmento obtenido en este trabajo para igualar el tono del de comparación.-

CONCLUSIONES :

A pesar de que no se contó, para este trabajo, con elementos de control y regulación automática de tiempos y temperaturas que hubieran sido necesarios y que por ello no pudieron organizarse ensayos de más de 15 a 17 horas de duración en una sola operación, teniendo en cuenta

las observaciones efectuadas después de cada ensayo, podemos afirmar en forma concluyente, las siguientes conclusiones.-

- a)-Contemos en nuestro suelo con caolines de excelentes calidad para la obtención del pigmento mineral "azul de ultramar".-
- b)-La construcción de crisoles para esta industria, con arcillas argentinas, no ofrece ninguna dificultad.-
- c)-Es posible la obtención de todos los tipos de ultramar, pobres en SiO_2 y azufre, pobres en SiO_2 y ricos en azufre y ricos en ambos componentes, con caolín nacional.-
- d)-Una vez logradas las temperaturas adecuadas de cocción para cualquier mezcla, es suficiente regular el tiempo de calentamiento inicial y el período de enfriamiento para obtener un buen pigmento.-
- e)-Es fundamental para obtener el ultramar, con buen poder tintoreo, y cubriente, la buena molienda y homogeneidad de las mezclas preparadas
- f)-Son más fácilmente reactivos y dan mejores resultados los caolines con alto contenido en alúmina, aún en el caso de mezclas ricas de sílice.-

Handwritten signature

-5BIBLIOGRAFIA

1)-PIGMENTS

Their Manufacture-Proprietbers and use John S. Remington an
Dr Wilfrid Francis. Sección VII

2)-ENCICLOPEDIA QUIMICA INDUSTRIAL.

Fritz Ullman-tomo 13-pag.647

3)-ENCICLOPEDIA DE QUIMICA INDUSTRIAL.

Thorpe-tomo q pag 615

4)-ENCICLOPEDIA DE QUIMICA INDUSTRIAL.

Wargner-Fisher y Gautier-Tomo 1º pag 1083

5)-FARBEN ZEITG.30 (1925) 2139 L.Bosok

6)-FARBEN S ztg 38 (1932/33) 457

7)-CHEMICAL ABSTRACTS 1921 ,15 ,1633(1)

8)-CHEM. ABST 1921 15 ,951,(Patente Británica)

9)-CHEM, ABST 1921 15,2002 (4)

10)-CHEM. ABST.1928. 22.3713-

11)-CHEM. ABST.1931 25,830.-

12)-CHEM ABST.1934, 28.5663,(5)

13)-AM. DE CHEMIA 199,263.HUMAUN.

14)-ANALES DE GUCKELBERGEN SZILASI.1889.251,97

15)-ZEIT.FÜR ANGEWANDTE CHEMIA N° 6-JAN.20-1920.-

LAURENZ BOCK.-