

24-6

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**



**SEGURIDAD EN EL PROCESO Y MANEJO DEL  
PIGMENTO VERDE B**



**EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA**

**T E S I S**  
**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE**  
**INGENIERO QUIMICO**  
**P R E S E N T A :**  
**JUAN CARLOS ARREDONDO CASTRO**

**México, D. F.**

**1987**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## CONTEXTO

### INTRODUCCION.

#### 1 GENERALIDADES.

- 1.1 Bosquejo histórico.
- 1.2 Teoría del color.
- 1.3 Química del color.
- 1.4 Características de los pigmentos.
- 1.5 Métodos de ensayo.

#### 2 PIGMENTO VERDE B

- 2.1 Pigmentos verdes.
- 2.2 Materias primas.
- 2.3 Propiedades físicas y químicas.
- 2.4 Usos.

#### 3 OBTENCION INDUSTRIAL.

- 3.1 Proceso inicial.
- 3.2 Manufactura actual.
- 3.3 Otros procesos

#### 4 SEGURIDAD EN PROCESO Y MANEJO.

- 4.1 Origen de siniestros y técnicas de combate.
- 4.2 Repercusión económica.
- 4.3 Evaluación de riesgos.
- 4.4 Protección personal.
- 4.5 Manejo de materiales.

4.6 Sistema de transporte.

4.7 Seguridad en el proceso.

4.8 Control de riesgos de operación.

4.9 Medidas preventivas.

5 DISCUSION

6 RESUMEN

7 CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA

## INTRODUCCION

La industria de los pigmentos en México es joven, existen pocos productores que no son capaces de abastecer el mercado en algunos de estos pigmentos, se fabrican los productos que dejan las mayores ganancias y que son menos riesgosos en su proceso de manufactura y manejo, características ambas que reúne el pigmento verde B.

Con este antecedente se inició la idea de hacer una tesis relacionada con este pigmento, los objetivos de la misma son: Presentar sus propiedades, usos y proceso industrial de obtención.

Evaluar los riesgos de siniestro en su proceso.

Proponer recomendaciones para minimizar actos inseguros en el manejo industrial del mismo.

## 1 GENERALIDADES.

Los pigmentos son sólidos orgánicos o inorgánicos finamente divididos que son parcial o totalmente insolubles en el medio en el cual se aplican y se utilizan para proporcionar color, poder cubriente, consistencia, cuerpo y otras propiedades a cementos, plásticos, pinturas, tintas y recubrimientos de superficie. Esta definición excluye casos como el teñido de las fibras textiles o coloración de los vidrios, en los cuales las materias colorantes son solubles en los vehículos empleados (1).

Los pigmentos son insolubles en agua y en el medio en que se aplican, se incorporan a las sustancias o materiales que quieren ser pigmentados por medio de dispersión.

Los colorantes son compuestos orgánicos solubles en el medio en que se aplican (idealmente en agua) y son capaces de impartir color.

Una gran cantidad de colorantes ácidos pueden pasar a formar parte de los pigmentos, agregando cierta cantidad de tierras alcalinas o sales de metales pesados ( $\text{Al(OH)}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$  y otros), obteniendo así los pigmentos llamados lacas. En la misma forma un pigmento puede pasar a formar parte de los colorantes solubilizándolo ya sea en un medio o con una reacción apropiada, sin pérdida de sus propiedades. Uno de los métodos más conocidos es la sulfonación y un ejemplo de éste es el azul de ftalocianina (2,3).

### 1.1 Bosquejo histórico

Existen indicios del uso de los pigmentos desde la más remota antigüedad, prácticamente desde la aparición del hombre.

Los egipcios sobresalieron en el arte pictórico, en Asiria y Lydia desde el siglo VIII A.C. se practicaba habilmente la pintura. Apeles de Colofón, Zeuxis de Heraclea y varios de los primeros pintores trabajaban principalmente en frescos y al temple con una escala limitada de pigmentos, casi todos minerales, los principales pigmentos eran los ocres, rojo de plomo, cinabrio, oropimente, greda, yeso, añil, carbón y ciertos colores especiales tales como el azul egipcio, la púrpura de Tiro y el plomo rojo o minio. Los colores de origen vegetal que pudieron haberse empleado en la antigüedad en su mayor parte han desaparecido (1).

Se cree que desde épocas antiguas los artistas o pintores tuvieron la necesidad de completar sus colores con pigmentos extraídos de plantas o animales tales como el indigo (planta "Isatis tinctoria" del género "Indigofera"), originaria de la India y un pigmento de un insecto llamado Tachardia o Coccus Lacca del cual se obtienen dos sustancias, la goma lacca que se usa como recubrimiento y el colorante rojo que ha sido usado para teñir y pintar. Este colorante al ser absorbido

en un sustrato inorgánico dió origen al primer pigmento llamado "Laca".

La síntesis de los pigmentos orgánicos comenzó a tener importancia a fines del siglo XIX. La inició el Sr. William Henry Perkin, quien, en 1856, descubrió el primer colorante de anilina sintético con aplicación práctica, asentando las bases para una compañía dirigida por la familia Perkin, para la manufactura de colorantes sintéticos. Años más tarde habiendo establecido con éxito la industria de los pigmentos y colorantes orgánicos, Perkin regresó al laboratorio. Mientras tanto los alemanes habían sido atraídos por esta industria y se mantuvieron a la cabeza en este ramo hasta el principio de la primera Guerra Mundial.

El primer pigmento orgánico registrado apareció en 1899 bajo el nombre: rojo litol, en 1902 se comenzó a producir el rojo laca C y en 1903 el Litol Rubí. En 1905 surgió el Rojo p-clorado, en 1907 el Naranja Dinitroanilina y un poco después el Violeta de Metilo, el Azul Victoria y el Verde Brillante.

En 1921 apareció un pigmento verde derivado del 1-nitroso-2-naftol, posteriormente en 1935 aparece el azul de ftalocianina y en 1939 el verde ftalocianina, estos pigmentos, tienen en la actualidad un estupendo desarrollo comercial.

En 1945 se comercializó el Rojo Permanente 2B como sales



de calcio y bario (Rojos Watchung) y más tarde el Rojo Bon que es una sal de manganeso. En 1954 se lanzaron al mercado las quinacridonas.

El pigmento Verde B con excepción del "Alzarine Lake", es el pigmento quelatado de importancia comercial más antiguo. Este pigmento fué preparado por Hoffman en 1885 mediante la adición de sulfato ferroso a una solución alcohólico-acuosa de 1-nitroso-2-naftol, sin embargo él no previó la posibilidad de utilizar el precipitado verde que obtuvo, no patentó este producto y fue hasta 1921 que apareció un procedimiento por el cual se obtuvo este producto en una forma adecuada para usarse como pigmento.

Las primeras aplicaciones a gran escala del pigmento verde de B fueron para empapelar y en productos de hule, no siendo raro que muchos de los esfuerzos en investigación durante los 30's fueron directamente enfocados hacia el mejoramiento de la textura y particularmente para la coloración del caucho.

En 1940 se comenzaron a emplear cantidades considerables de pigmento Verde B en pigmentos textiles y con el crecimiento de pinturas acuosas internas, se encontró otra importante aplicación para este pigmento, la producción alcanzó un pico en 1950 antes que la ftalocianina verde comenzara a repercutir en el mercado.(4)

Desde la década de los 60's han aparecido gran cantidad de pigmentos, en general se puede decir que el desarrollo de

pigmentos orgánicos ha sido más lento que el de los colorantes para textiles.

A diferencia de los pigmentos orgánicos, los inorgánicos empezaron a desarrollarse en 1704 con el descubrimiento de un azul llamado Azul de Prusia, en 1800 aparece el Azul de Cobalto. El amarillo cromo, amarillo de cadmio, ultramarino, los óxidos de cromo verde y de fierro ( amarillo, rojo, café y negro) aparecieron a principios del siglo XIX y más tarde surgió el amarillo de zinc.

Después siguieron apareciendo pigmentos inorgánicos como el rojo cadmio (1910), el naranja molibdato (1935) y el amarillo de titanio (1960). La mayoría de estos pigmentos presenta excelente durabilidad o resistencia y alto poder cubriente en pinturas. Los pigmentos orgánicos son más transparentes pero su intensidad de color es superior en fuerza. (1,2)

## 1.2 Teoría del color.

Los pigmentos y colorantes orgánicos son compuestos que absorben la luz precisamente dentro del espectro visible, por lo que aparecen coloreados al ojo humano. Cuando la absorción es completa el objeto que absorbe en esta forma aparece negro o gris, si la absorción es selectiva, es decir si absorbe unas radiaciones y otras no, entonces el color que se observa es el complementario de la luz absorbida. Así por ejemplo, un

compuesto que absorbe la luz azul se ve amarillo y uno que absorbe la luz roja y azul; verde. El color del pigmento o más exactamente, la longitud de onda de la luz absorbida, está íntimamente relacionada con la estructura molecular del pigmento o colorante. Los grupos químicos específicos que se encuentran presentes en el compuesto contribuyen individualmente, pero el color real es el resultado de la estructura total. Además de la estructura, el estado de agregación y el medio son también importantes.

El color aparece cuando una molécula es excitada por la luz visible. La excitación se pone de manifiesto por un incremento de la energía electrónica de la molécula, con el cambio correspondiente de las energías, rotatorias y vibratorias las moléculas son excitadas a niveles discretos de energía por la absorción de la luz. La diferencia de energía entre estos diversos niveles determina la longitud de onda de la luz que puede ser absorbida, en consecuencia la diferencia de nivel energético determina el color que puede ser absorbido.

Una molécula saturada, como por ejemplo la del ciclohexano no contiene electrones que ligan átomos, firmemente estabilizados y no son excitados por la luz visible. A fin de poder excitarlos es necesario recurrir a radiaciones de mucho mayor energía, tal como la del ultravioleta extremo. Otros tipos de moléculas tienen electrones móviles, tales como los electrones  $\pi$  asociados a los dobles enlaces. Los pares de electrones, que no intervienen en enlaces, asociados con el azufre,

oxígeno, nitrógeno y los electrones de los radicales libres son excelentes ejemplos de electrones móviles. Estos electrones más móviles son más excitables. Las estructuras que contienen este tipo de electrones son, desde el punto de vista electrónico, más aptas para dar color.

Cuando en una molécula se hallan presentes electrones móviles que actúen fuertemente entre si, como en el caso de un sistema de doble enlace conjugado, la excitación es aun más fácil. Así pues, el color va asociado frecuentemente con estructuras en que pueden actuar entre si electrones que no intervengan en enlaces (2,3).

### 1.3 Química del color

Un pigmento orgánico se compone, de uno o más cromógenos y de uno o más auxócromos. Un cromógeno es una molécula que contiene uno o más grupos cromofóricos. Un grupo cromofórico, como su nombre lo indica, es un grupo que da el color y que contiene electrones ligados flojamente capaces de ser excitados por la luz visible. Entre los grupos cromofóricos más importantes se citan los siguientes:

1 el grupo nitroso

- NO

2 el grupo nitro

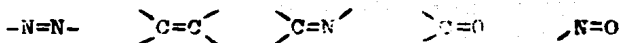
- NO<sub>2</sub>

- 3 el grupo azo  $-N=N-$
- 4 el grupo etileno  $>C=C<$
- 5 el grupo carbonilo  $>C=O$
- 6 los enlaces carbono-nitrógeno  $>C=NH$  y  $>CH=N-$
- 7 los enlaces carbono-azufre  $>C=S$  y  $>C-S-S-C<$

Estos grupos cromofóricos son tan importantes que la clasificación química de los colorantes depende con frecuencia del principal grupo cromofórico presente.

Los grupos auxócromos que tienen importancia en la industria de los pigmentos y colorantes orgánicos son los que forman sales dando carácter polar a las moléculas colorantes. Son estos grupos los que hacen que la molécula del colorante se adhiera o fije, especialmente a las fibras textiles. Las propiedades adhesivas de los pigmentos orgánicos son también importantes. Los auxócromos son aquellos grupos que hacen posible la afinidad química del colorante o del pigmento con un sustrato.

Las moléculas que contribuyen al color contienen estructuras con dobles enlaces tales como:

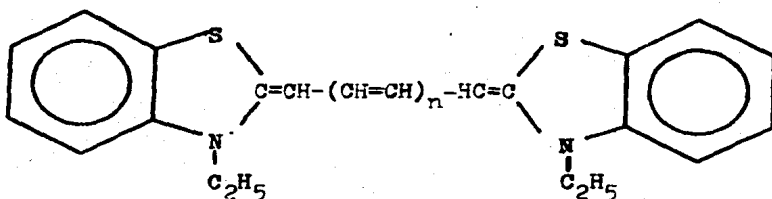


Si bien la presencia de tales grupos es necesaria para el color, no es siempre suficiente ella sola. A menos que haya otros grupos portadores de electrones que hagan la acción mutua y el descenso del nivel energético indispensable para la excitación, la absorción puede caer fuera del espectro visible y no habrá color. Hay que designar a estos grupos como cromógenos que engendran color y como grupos cromofóricos a las unidades conjugadas completas en las que existen suficientes electrones actuando mutuamente entre si, electrones móviles que pueden ser excitados por la luz visible (2).

Al ser absorbida la luz generalmente ocurre la polarización de los electrones y una separación de cargas. Normalmente, los compuestos cuyas estructuras pueden escribirse en forma polar tienen niveles de energía superiores a los de las moléculas no polares y la mayor parte de los colorantes comerciales tienen moléculas de la forma polar.

Las estructuras conjugadas sencillas tales como los polienos tienen formas de resonancia polares.

Quando en una molécula lineal hay suficiente conjugación aparece el color, el efecto de aumentar la conjugación es por lo común batocrómico (el tono se oscurece o hace más profundo) y la  $\lambda_{\text{máx}}$  aumenta (longitud de onda de la banda de absorción) lo opuesto a batocrómico es lo hipsocrómico: disminución del tono y de la  $\lambda_{\text{máx}}$ . Las diaminas simétricas con conjugación lineal extendida (cianinas) Son ejemplos de este tipo de moléculas:



El doble enlace carbono-nitrógeno es interesante debido a que el átomo de nitrógeno con su par de electrones no compartidos puede entrar fácilmente en conjugación. El efecto de sustituir un átomo de nitrógeno por un grupo CH en una molécula conjugada es hipsocrómico, el color baja, por ejemplo en la cianina citada se observa un efecto hipsocrómico con la disminución de la  $\lambda_{\text{máx}}$ . Si la estructura del colorante es tal que el nitrógeno puede tener una carga positiva, entonces el efecto es batocromico.

Este efecto ha quedado demostrado no solo en estructuras complejas sino aún en las aromáticas más sencillas. Mientras el benceno tiene una  $\lambda_{\text{máx.}} = 2600\text{Å}$ , la piridina (en la cual un grupo CH ha sido reemplazado por un átomo de nitrógeno) tiene una  $\lambda_{\text{máx.}}$  de  $2650\text{Å}$ . El nitrógeno de la piridina, naturalmente es capaz de desarrollar una carga positiva.

La hiperconjugación es importante en la aparición del color, se identifica con el movimiento de los electrones PI. Las unidades conjugadas tienen mayor número o un carácter más elevado de electrones PI. Sin embargo, el enlace entre un susti-

tuyente alquilico (normalmente con cero o poco carácter  $\pi$ ) y un sistema conjugado adquiere un fuerte carácter  $\pi$  y se conoce con el nombre de hiperconjugación. Está concentrado en el enlace entre la unidad conjugada y el primer carbón alifático.

La hiperconjugación puede lograrse dentro de un sistema conjugado mediante la introducción de un metilo u otro sustituyente alquilico en los átomos de carbono que contribuyen a la estructura conjugada. La introducción de un metilo produce generalmente un efecto batocrómico, como éste involucra una mayor interacción de los electrones, se explica mediante la estabilización selectiva por resonancia de ciertas formas iónicas. Por lo común el efecto no es muy grande y el aumento de la  $\lambda_{\text{máx}}$ . en la mayor parte de los casos es 500  $\text{\AA}$ .

Este efecto no es general, la introducción de grupos metílicos en el azuleno puede tener un efecto bato o hipsocrómico; además el efecto es siempre hipsocrómico en ciertos compuestos lineales en los que la adición de grupos metílicos abre una vía más corta para la conjugación y una excitación electrónica menor.

Los grupos auxocrómicos aumentan el efecto mordente sobre los textiles, debido a que contribuyen al carácter polar, afectan el poder tintóreo del colorante y su poder mordente. Así ciertos grupos auxómeros son capaces de participar en una conjugación y son batocrómicos. Los colores subidos son favorecidos por cualquier condición que contribuye a la concentración de la carga con la subsiguiente excitación del auxómero.



Dos grupos auxocrómicos pueden actuar conjuntamente y producir un efecto mayor que la suma de los efectos que producen individualmente c/u de ellos, la p-nitroanilina es un ejemplo típico:

	benceno	anilina	nitrobenceno	p-nitroanilina
$\lambda_{\text{máx.}} (\text{Å}) :$	2600	2865	3250	4375
$\Delta\lambda_{\text{máx.}} :$	0	265	650	1775

individualmente los dos grupos contribuirían con 915 unidades y la  $\Delta\lambda_{\text{máx.}}$  observada es mayor. Cuando se afirman los enlaces en la molécula de un colorante, el resultado es una disminución del color.(2)

El medio afecta el color. La adición de coloides lipofílicos a soluciones acuosas de colorantes ocasiona cambios de color y modifica la  $\lambda_{\text{máx.}}$ , debido probablemente a la tendencia del colorante a polimerizarse en solución acuosa. La oxifenazina es de color rojo oscuro en ácido acético, rojo claro en metanol y de color amarillo en acetato de etilo. Una merocianina que está fuertemente polarizada, tiene una  $\lambda_{\text{máx.}}$  que se desplaza a una longitud de onda más corta con el aumento de polaridad del disolvente. La absorción en sales tiende a aumentar el color del pigmento, por ejemplo: un haluro trifenilmetílico puede ser incoloro por si mismo, pero absorbido, puede mostrar el color del correspondiente catión.(3)

#### 1.4 Características de los pigmentos.

Las propiedades distintivas de los pigmentos son: Color básico, color secundario, intensidad, poder cubriente, dispersabilidad, textura, brillo, sangrado, fluidez, homogeneidad, forma de las partículas, tamaño de las mismas, efecto del pigmento en la viscosidad del vehículo, índice volumétrico o de abultamiento. Estabilidad: al calor, luz, humedad, reactivos químicos y agentes atmosféricos (5,6).

##### COLOR BASICO

El color básico pone de manifiesto el color de los pigmentos, es una propiedad esencial ya que el requisito de cualquier pigmento es que produzca un acabado de tono deseado.

##### COLOR SECUNDARIO

El tono secundario es una propiedad de gran importancia, principalmente en los pigmentos coloreados y concierne a los tonos que se obtienen con otros pigmentos en grandes cantidades, a menudo es muy diferente del que se espera obtener en relación con su color básico.

##### INTENSIDAD

Esta propiedad se refiere al poder colorante cuando se mezclan con otros pigmentos de tono secundario muy diferentes. Se determina en los pigmentos coloreados, mezclándolos con

blanco en ciertas proporciones fijas y en los pigmentos blancos con negro.

#### PODER CUBRIENTE

El poder cubriente se refiere a la capacidad de un pigmento para cubrir los sustratos cuando se incorpora a un medio adecuado y se extiende sobre la superficie en una película de grosor uniforme.

Cuando se hace incidir luz sobre una película de un pigmento y la mayor parte de ésta es absorbida, la película aparecerá negra u oscura, se dice entonces que la película de pigmento cubre muy bien. Si gran parte de la luz incidente es reflejada y el sustrato no se oscurece, entonces la película no cubre.(5)

#### DISPERSABILIDAD

El tamaño de la partícula no es el único factor que interviene para producir acabados suaves y brillantes con los modernos métodos de dispersión de pigmentos. Estas partículas se aglomeran como racimos a causa de ciertas fuerzas de cohesión. Por ello, el tamaño efectivo es a menudo mucho más grande. Algunos tipos de pigmentos tienden a aglomerarse más que otros. Esta aglomeración puede disminuir la intensidad y el poder cubriente. Los fabricantes de pinturas por lo general no disminuyen mucho el tamaño de partícula, lo que hacen en la mayoría de los casos es romper las aglomeraciones de modo

que cada partícula se moje totalmente con el vehículo y se separe de las demás. La distribución del tamaño efectivo de las partículas en una buena dispersión se aproxima al de las partículas primarias "cristallites". Estos cristales son unidades donde los átomos (moléculas en el caso de los pigmentos orgánicos), en una emulsión perfecta están regularmente orientados.(7)

La facilidad con que los aglomerados de pigmentos se pueden separar mediante la dispersión en vehículos se llama dispersabilidad. Algunos vehículos proporcionan mejor dispersabilidad que otros.(5,7,8)

#### TEXTURA

La palabra textura se usa a menudo para describir los efectos combinados del tamaño de las partículas, su aglomeración y de la dispersabilidad. Se dice que un pigmento tiene buena textura cuando contiene solamente partículas primarias pequeñas o aglomerados que se separan rápidamente mediante un esfuerzo moderado de molienda y se obtiene: intensidad, brillo poder cubriente y tersura de película protectora, aceptables.

Una dispersión puede ser satisfactoria en intensidad y en poder cubriente debido a que dentro de la distribución de tamaño de partículas, las más pequeñas ( que son las que contribuyen a estas propiedades) tienen un tamaño normal, pero pueden ser pobres en brillo y tersura porque contienen partículas grandes que no han sido trituradas.

La facilidad con que los aglomerados de pigmentos se pueden separar mediante la dispersión en vehículos se llama dispersabilidad. Algunos vehículos proporcionan mejor dispersabilidad que otros.

#### BRILLO

Todos los pigmentos, aún los que tienen buena textura y que se dispersan adecuadamente, tienden a reducir el brillo de los vehículos a los que se incorporan. Algunos pigmentos son mejores que otros en relación a esta propiedad. Se puede obtener un gran brillo cuando el vehículo moja muy bien el pigmento, pero si el brillo es bajo, la humectación del vehículo será probablemente mala. Cuando un acabado es satisfactorio en todas sus propiedades excepto en brillo, éste se logra con una molienda prolongada o el uso de agentes humectantes y dispersantes.

#### SANGRADO

La mayoría de los pigmentos son completamente insolubles en todos los aceites, resinas y disolventes. Sin embargo, ciertos pigmentos orgánicos tienen una solubilidad limitada en alguno de estos materiales y se conocen como pigmentos que sangran.

#### FLUIDEZ Y HOMOGENEIDAD

El pigmento, el vehículo y la técnica de aplicación pue-

den afectar a la fluidez debiendo ser todos adecuados para obtener un resultado satisfactorio. En el caso de una pintura cuando ésta se aplica a pistola o brocha, aparece una superficie rugosa o las marcas de las brochas.

Es más probable obtener mala fluidez y homogeneidad empleando pigmentos que tengan: forma laminar o acicular, un tamaño de partícula pequeño, gran influencia sobre la viscosidad o la reactividad.

#### FORMA DE LAS PARTICULAS

La mayoría de las partículas de los pigmentos son amorfas tendiendo a redondeadas de una manera tosca, ya que en la trituration en húmedo y en seco a la que han sido sometidas pierden las esquinas y los bordes. Algunos pigmentos tales como los polvos metálicos, la mica manchada y los talcos son de forma plana con una dimensión mucho más pequeña, esta forma se denomina también: laminar, en placas o escamas. Otros pigmentos como los talcos aciculares tienen forma de aguja con dos dimensiones pequeñas y una considerablemente más larga.(9)

#### TAMAÑO DE PARTICULA

El tamaño de partícula es una propiedad importante ya que afecta el poder cubriente, el brillo y la tersura de la película de los recubrimientos. Como la mayoría de las partículas de los pigmentos son más o menos redondeadas, normalmente su tamaño se establece en función del diámetro medio.

El tamaño de las partículas de los pigmentos comerciales varía en una amplia escala cuyo límite superior está próximo a 44 $\mu$ m. Las partículas de este diámetro pasan a través de un tamiz de 325 mallas. Muchas de las especificaciones de los pigmentos estipulan una retención máxima de 1 a 2% en un tamiz de 325 mallas, siendo un porcentaje permitido teniendo en cuenta que puede existir algo de suciedad u otras sustancias extrañas. (10).

#### EFFECTO DEL PIGMENTO EN LA VISCOSIDAD DEL VEHICULO

Los pigmentos que se dispersan en un vehículo aumentan la viscosidad, de la misma forma que el cemento y la arena mezclados con agua, forma una pasta.

Los pigmentos influyen enormemente sobre la viscosidad de los recubrimientos, con algunos pigmentos se necesita 10 a 20 veces más cantidad para producir el mismo aumento de viscosidad en un vehículo determinado que con otros pigmentos. Se pueden hacer las siguientes generalizaciones:

- Cuanto más grande el tamaño de las partículas normalmente se obtiene menor aumento de viscosidad.

- Los pigmentos de partículas redondeadas producen generalmente menor viscosidad que las partículas laminares y aciculares.

- Los pigmentos básicos tienden a producir un mayor espesamiento que los pigmentos neutros, debido a que se neutralizan con vehículos ácidos. En algunos vehículos muy ácidos los

pigmentos básicos producen un aumento progresivo de la viscosidad hasta que el material del recubrimiento líquido se solidifica en el envase (se polimeriza).

- Existen pigmentos inorgánicos y orgánicos de tamaño de partícula fina que causan un considerable problema por el incremento de la viscosidad de los vehículos que los contienen cuando están recién dispersados y también por el espesamiento producido al estar almacenados. Se cree que tiene lugar algún tipo de reacción química o de cambios físicos.

#### INDICE VOLUMETRICO O DE ABULTAMIENTO

En condiciones normales de almacenamiento los pigmentos contienen aire entre sus partículas. El volumen específico en seco de los pigmentos es el volumen del pigmento más el del aire por unidad de peso, en condiciones normales de envasado. Este valor es útil para el fabricante ya que permite calcular el tamaño de los recipientes de transporte, al consumidor le interesa el espacio ocupado por el pigmento cuando se ha reemplazado el aire por el vehículo. Este volumen específico en húmedo se conoce como Índice Volumétrico o de Abultamiento y está directamente relacionado con el peso específico.

El índice volumétrico de los pigmentos es la relación entre el volumen que ocupan éstos en un vehículo y su peso.

El peso específico de cualquier sustancia es el peso en gramos de un centímetro cúbico. En las partículas discontinuas tales como los pigmentos secos, el peso específico se puede determinar sobre las partículas reales del pigmento, eliminan



do el efecto de los huecos. (7)

El índice volumétrico de los pigmentos es expresado en Kg por litro o litros por Kg. tomando como base el peso específico del agua:

$$\text{litros por Kilogramo} = \frac{1}{\text{Kilogramos por litro}}$$

### ESTABILIDAD

#### a) AL CALOR

Ciertos tipos de pigmentos se alteran con el calor dando lugar a oscurecimiento, decoloración, pérdida de brillo, pérdida del poder cubriente y otros cambios que perjudican seriamente los acabados en los cuales se aplican. El único método seguro para determinar si un pigmento es estable al calor en un acabado determinado y bajo condiciones específicas de cocción es realizar una prueba en las condiciones reales de uso.

#### b) LUZ

Los pigmentos se alteran en mayor o menor grado con la luz. Pudiendo aparecer oscurecimiento, decoloración y pérdida de brillo o del poder cubriente.

Los pigmentos que están en el límite de alteración por la luz son generalmente más inalterables en concentraciones elevadas que en concentraciones bajas. Por ejemplo, los recubrimientos que contienen grandes proporciones de estos pigmentos, pueden ser en la práctica suficientemente estables, los

tonos pálidos que contienen pequeñas proporciones, para colorear una cantidad grande de blanco, se pueden decolorar rápidamente.

c) HUMEDAD

Los pigmentos tienen una utilidad muy limitada cuando son solubles en agua, hidrolizables, sensibles a las gotas de agua o afectados de alguna forma por la humedad aunque sea muy ligeramente.

d) REACTIVOS QUIMICOS

Los pigmentos deben ser resistentes a los ácidos, álcalis y reactivos químicos, deber seleccionarse con cuidado ya que muchos de ellos pueden destruirse o cambiar de color en estas condiciones.

e) AGENTES ATMOSFERICOS

Tanto el pigmento como el vehículo influyen sobre la resistencia al medio ambiente. Ambos deben tener una elevada resistencia para mejor brillo del acabado, alteración de color mínima y máxima resistencia a la formación de grietas, requiebrazamientos y escamas.

La duración de los pigmentos se determina en el producto terminado, esta propiedad varía en función del vehículo, por lo cual éste siempre se debe especificar.

### 1.5 Métodos de ensayo

Son técnicas de control estandarizadas y aceptadas internacionalmente como marco de referencia analítico. Todas son confiables y seguras en los aspectos de: precisión y exactitud en equipos de medición y procedimiento, condiciones y parámetros de prueba, minimización de errores y análisis comparativos contra un patrón de referencia.

Los métodos más comunes son los descritos en el ASTM (American Standards for Testing Materials). Los relacionados a pigmentos se indican en la tabla 1.1 a manera de resumen tentativo, haciendo resaltar la prueba, medición, fundamento y su código numérico ASTM para fines de consulta exhaustiva en dicha fuente, (6).

Tabla 1.1 Métodos de ensayo para pigmentos.

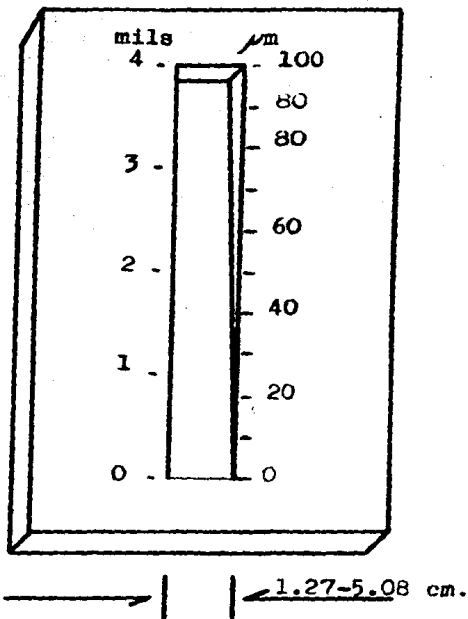
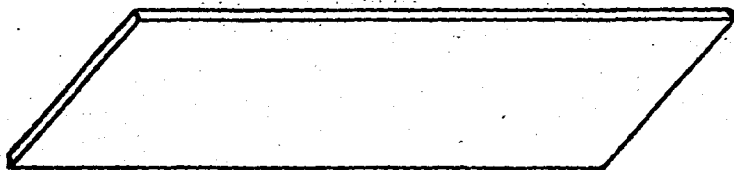
PRUEBA	MEDICION	CODIGO ASTM
Color básico	color dominante de una dispersión coloreada en un vehículo estándar contra la pasta patrón.	D387-52T Secc.1-5
Poder colorante	intensidad de color impartida a un patrón de color blanco. %en peso patrón /muestra, para igualación.	D387-52T Secc. 6
Tonos secundarios	coloración de pigmentos en mezcla para tonos pastel y semitonos.	FSPT 2-32
Poder colorante de pigm. blancos	similares a pigmentos coloreados. Patrón: negro de humo o azul ultramar.	D332-36
Peso y volumen específicos	picnómetro. Vehículo: keroseno. Vol. específico l/peso específico.	D153-54
Resistencia a disolventes	color del frente del disolvente por difusión en papel filtro de una gota de la dispersión, previa ebullición.	_____
Resistencia a ácidos y bases	color en solución (ácida o básica) contra una solución dispersada en agua.	_____
Resistencia a la temperatura	cambios en muestra patrón en: 1h/100°C o 8min/180°C.	_____
Resistencia a la luz	cambios por exposición directa a la intemperie o luz UV en una cámara.	_____
Absorción de aceite	g de aceite de linaza por 100g de pigmento para formar una pasta de parámetros específicos	D281-31

1/3 CONTINUA

PRUEBA	MEDICION	CODIGO ASTM
Grado de dispersión	finura de molienda de una pasta pigmento-aceite contra estándar, en un medidor de molienda convencional (arrastre por una ranura de 100 a 0,1 mm de profundidad). Fig: 1.1.	D1210-64
Velocidad de sedimentación	dimensión de partículas, Dp. Ley de Stokes: vel. de sedimentación $\propto Dp^2$ . Se pesa el residuo que en un tiempo dado cae una distancia fija en un líquido y temperatura constantes, para una dispersión y pipeta de parámetros constantes.	E20-51T
Cuento microfotográfico	forma y dimensión de partículas, microscopio. Cuento dentro de cada escala de tamaños.	_____
Rayos X	estructura cristalina, forma y dimensión de partículas. Analisis sobre la forma de los rayos difractados (ecuaciones de Bragg y Scherrer, ángulos pequeños de dispersión)	(11)
Volumen electrónico	volumen de partículas. Distribución de impulsos eléctricos causados por las partículas fluyendo en una suspensión de volumen crítico	(12)
Tamizado	granulometría y Dp. % en peso retenido en c/malla. Equipo y procedimiento estándar.	(8)
Sangrado de pigmentos	extracción directa del solvente u observación de la película	D279

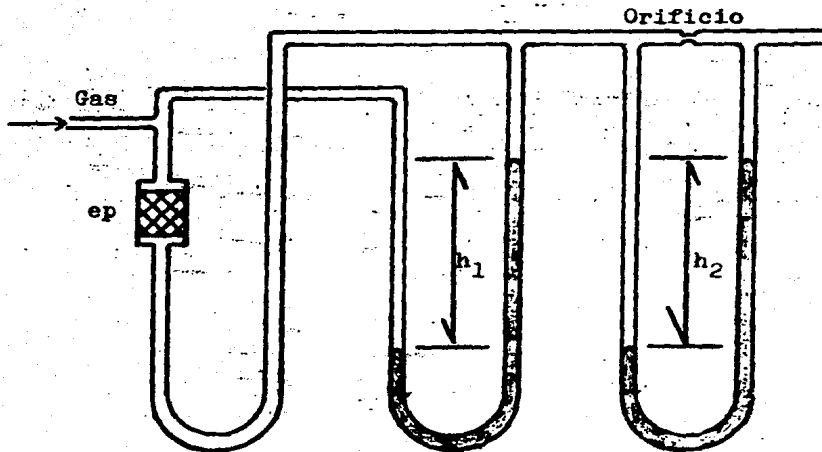
2/3 CONTINUA

Fig: 1.1 Medidor de molienda convencional (grindrómetro)  
método ASTM D1210 - 64



PRUEBA	MEDICION	CODIGO ASTM
Permeabilidad	Dp promedio entre 0.1 y 50 $\mu$ m. Base: relación entre la superficie específica de las partículas, resistencia al flujo de un gas a través de un empaque comprimido del pigmento. Técnica simple, medidor de orificio y manómetros en U (permeámetro), fig: 1.2.	(10,13)
Adsorción	dimensión de partículas, porosidad y % de dispersión en función del área superficial. Base: isoterma de Langmuir y teoría de Branauer, Emmett y Teller (BET). Metodos volumétrico y gravimetría. Fig: 1.3. Porosidad: llenado de poros con un líquido o con gas para el adsorbato.	(14,15)
Textura	dureza y forma de las partículas S/Y<1-textura, $\infty$ dispersión, molienda y fluidez; e inversamente proporcional al Dp, dureza y sedimentación. S=área sup. específica. Y=absorción de aceite. S/Y=1=disgregación y dispersión completos, textura normal contra negro de humo de ref. (Dp 0.1 $\mu$ m). S/Y>1 no disgregación, textura dura. S/Y<1 fractura, textura suave	(16)
Humedad	humedad higroscópica y de otros materiales volátiles bajo las condiciones de prueba en pigmentos.	D280-75

Fig: 1.2 Permeámetro

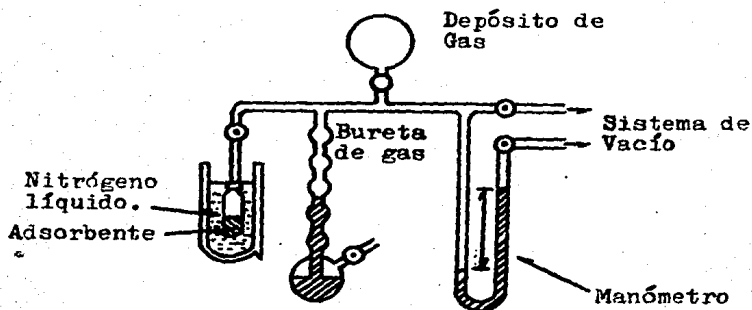


Los manómetros de agua ( $h_1$ ) y de mercurio ( $h_2$ ) miden la presión del gas a través del pigmento (ep) y en el ducto libre, respectivamente. Con el medidor de orificio se obtiene la velocidad del fluido.

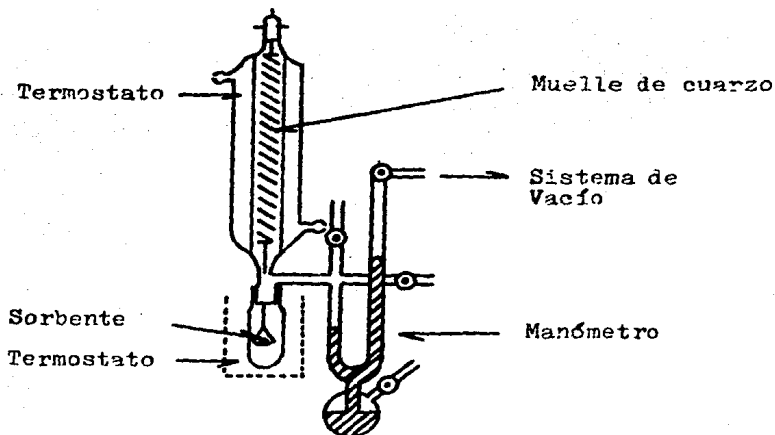
El balance de energía en los puntos inicial y final del sistema; el flujo de fluido a través del medio poroso, libre y medidores, lleva finalmente a establecer una ecuación en términos de la masa, área superficial y densidad del pigmento.



Fig: 1.3 Determinación de área superficial.



Aparato volumétrico para la medida de la adsorción de gas a  $-196^{\circ}\text{C}$



Balanza de sorción McBain-Baker.

## 2 PIGMENTO VERDE B

### 2.1 Pigmentos verdes.

#### 2.1.1 Inorgánicos.

Entre los pigmentos inorgánicos más importantes están los verdes cromo, estos verdes ocupan el mayor volumen en ventas. Son mezclas de azul de hierro de tono rojizo con buena textura y amarillos cromo. Se pueden obtener verdes cromo en una amplia escala de tonos que va desde el verde amarillo claro XX hasta el verde casi negro denominado oscuro XXX.(17)

Los verdes cromo varían en adsorción de aceite dependiendo del contenido de azul de hierro ya que el amarillo cromo tiene una adsorción de aceite relativamente baja, no sangran con ningún disolvente y son estables hasta 150°C, los verdes cromo tienen un excelente brillo y resistencia a desprendimientos en acabados de exteriores.

Los verdes de cromo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (óxidos de cromo) no deben confundirse con los verdes cromo anteriores debido a que los óxidos tienen un matiz brillante y con una resistencia menor que la de los verdes cromo. Su textura es buena y su estabilidad al envasado excelente, teniendo una absorción muy baja de aceite, no sangran con ningún disolvente y son resistentes a ácidos, álcalis y la luz. Su propiedad más destacada es su resistencia al calor sin decoloración, por lo cual se utilizan para procesos a temperatura elevada.

### 2.1.2 Orgánicos

Entre los pigmentos orgánicos está el verde de ftalocianina que ocupa el primer lugar en ventas. Este pigmento se prepara por cloración del azul de ftalocianina, sustituyendo por cloro los átomos de hidrógeno en la molécula. La ftalocianina verde comercial contiene de 14 a 16 átomos de cloro (para la saturación se requiere 16 átomos).

El tóno es un color azul verdoso que casi parece negro, el pigmento es fuerte y tiene un matiz azul verdoso. Su dispersabilidad es similar al azul de ftalocianina, tiene una alta adsorción de aceite, no se flocula tanto como el azul, proporciona alta resistencia a: ácidos, álcalis, agentes químicos y color.

Hay verdes de ftalocianina bromados y estos proporcionan matices más amarillos que el tipo clorado. (18)

Pigmento verde B, que se produce a partir del nitroso beta naftol mediante un tratamiento con una sal ferrosa.

Pigmento verde naftol, que se produce a partir del 1-nitroso-2-naftol-6-sulfónico, que se precipita con una sal de bario.

## 2:2 Materias primas.

### 2.2.1 Pigmentos orgánicos.

La industria de pigmentos y colorantes orgánicos utiliza gran variedad de materias primas, las más importantes para los pigmentos son: el petróleo y el alquitran de hulla.

Cuando el carbón mineral (carbón de piedra o hulla) se convierte en gas o coque (carbón procedente de la combustión incompleta o de la destilación de la hulla) se obtiene el alquitrán de hulla. Por cada tonelada de carbón tratado se obtiene de 30 a 45 litros de alquitrán de los cuales aproximadamente un 65% es alquitrán y 28% es aceite de cresota. El 7% restante consiste de benceno, tolueno, otros aceites ligeros, fenol, cresol, naftaleno y antraceno. Los hidrocarburos de interés a la industria de los colorantes son: benceno, tolueno, xileno, naftaleno y antraceno, que suministran los productos intermedios en este campo.

Debido a la producción de hidrocarburos aromáticos en las últimas décadas, la industria de los colorantes obtiene sus materias primas principalmente del petróleo.

Para obtener las sustancias colorantes entran en juego gran variedad de reacciones y sustancias químicas, entre las más importantes para la industria de colorantes y pigmentos se encuentran: ácido nítrico, sulfúrico y clorhídrico, también se usan los ácidos acético y fórmico; de la misma forma se usan álcalis como el amoníaco, sosa y potasa cáusticas.

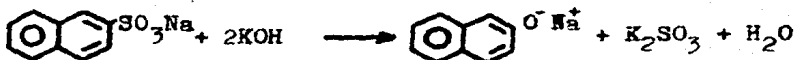
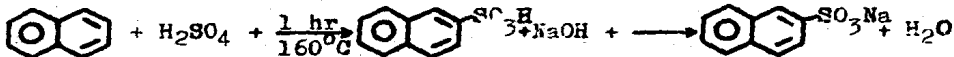
Son de importancia algunos álcalis orgánicos tales como álquil-aminas. Se emplean también diversas sales como: cloruro de sodio, sulfato de sodio, nitrato de sodio, nitrito de sodio, sulfuro de sodio, cianuro de sodio, sulfato de cobre, cloruro de potasio, bisulfito de sodio y otras sustancias como el bromo, cloro, yodo, hidrógeno, hierro, así como alcohol, metanol y formol.

### 2.2.2 Pigmento verde B

#### $\beta$ -NAFTOL

Peso molecular 144.16 g/gmol, gravedad específica 1.217 a 4°C, punto de fusión 122-3°C, punto de ebullición 285-6°C. Solubilidad: 0.074 en 100 partes de agua a 25°C (insoluble), muy soluble en alcohol y éter.

Se prepara a partir de naftaleno, sulfonándolo entre 160 y 165°C, el ácido naftalen sulfónico se trata a 300°C con sosa o potasa fundida y se obtiene naftóxido de sodio, la sal del naftol el cual se libera por adición de un ácido fuerte.



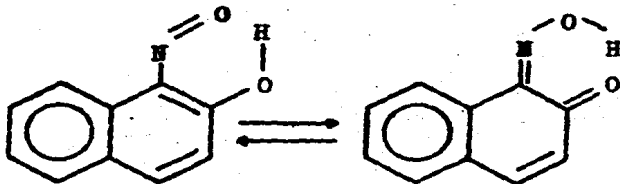
Entre las reacciones del beta naftol, estan:



El 2-naftol copula con sales de diazonio solo en la posición uno adyacente al hidroxilo, si está ocupada no hay copulación. (19,20,21)

### 1-NITROSO-2-NAFTOL

Peso molecular 173.16 g/gmol,  $C_{10}H_7NO_2$ , 69.36% de carbono, 8.09% de nitrógeno y 18.48% de oxígeno. Se obtiene por adición de ácido sulfúrico a una mezcla de 2-naftol disuelto en sosa y nitrito de sodio o por adición de 2-naftol a una mezcla de nitrito de sodio y ácido clorhídrico. Punto de fusión 109-110°C. Soluble en 100 partes de agua, 35 partes de alcohol, en alcohol caliente, benceno, éter, disulfuro de carbono, sosa cáustica y ácido acético glacial. Se usa en la formulación de gasolinas y para la determinación analítica de cobalto. El 1-nitroso-2-naftol sufre el siguiente equilibrio tautomérico:



### SULFATO DE SODIO ( $Na_2SO_4$ ).

Sólido blanco soluble, que se forma calentando una mezcla de cloruro de sodio y ácido sulfúrico concentrado. Forma dos hidratos: el decahidrato ( $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ) y heptahidrato ( $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ ). El decahidrato se utiliza en la manufactura del vidrio, en medicina se utiliza como purgante. A temperatura ambiente cristaliza en el sistema ortorrómbico, al rededor de 250°C hay una transición al sistema hexagonal. El heptahidrato cristaliza en el sistema monoclinico (19).

### SULFITO DE SODIO ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ).

Sólido blanco formado por la reacción de dióxido de azufre con carbonato de sodio o hidróxido de sodio. Soluble en agua, cristaliza formando cristales incoloros del heptahidrato ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Al tratarlo con ácidos minerales diluidos se desprende dióxido de azufre. A temperatura elevada sufre descomposición térmica para formar sulfato de sodio y sulfuro de sodio.(19)

### ACIDO NITROSO ( $\text{HNO}_2$ ).

Acido débil conocido solamente en solución se obtiene acidificando una solución de nitrito. Al calentarse o agitarlo se descompone rapidamente en monóxido de nitrógeno y ácido nítrico. Es muy importante en diazoaciones para la industria de los colorantes.(19)

Generalmente el ácido nitroso y los nitritos son agentes reductores, pero en ciertas circunstancias se pueden comportar como agentes oxidantes, por ejemplo con dióxido de azufre y sulfuro de hidrógeno.

### BISULFITO DE SODIO ( $\text{NaHSO}_3$ ).

Polvo blanco que se prepara saturando una solución de carbonato de sodio con dióxido de azufre, se aísla de la solución acuosa por precipitación con alcohol. Al calentarse se

descompone dando sulfato de sodio, dióxido de azufre y azufre. Se utiliza para esterilizar casquetes de vino y como antiséptico en medicina. (19)

#### SULFATO FERROSO ( $\text{FeSO}_4$ ).

Peso molecular 151.91, 36.77% de fierro, 41.13% de oxígeno y 21.10% de azufre. Ocurre en la naturaleza como mineral, seco o hidratado, el monohidratado pierde el agua alrededor de  $300^\circ\text{C}$  y el heptahidratado (verde vitriol) es de color verde azulado, cristales monoclinicos, soluble en agua y practicamente soluble en alcohol. (19)

#### NITRITO DE SODIO ( $\text{NaNO}_2$ )

P.M. 69.01, 33.32% de Na y 66.67% de  $\text{NO}_2$ , gránulos de color blanco o ligeramente amarillentos, higroscópico, P.F.  $271^\circ\text{C}$ , se descompone arriba de  $320^\circ\text{C}$ . Soluble en 1.5 partes de agua fría, en 0.6 partes de agua caliente y ligeramente en alcohol, se descompone con ácidos diluidos desprendiendo  $\text{N}_2\text{O}_3$ . Su solución acuosa es alcalina (pH 9). Se debe conservar bien cerrado. Incompatible con: acetanilida, cloratos, hipofosfitos, yoduros, sales de mercurio, permanganato, sulfitos y ácido tánico.

Usos: manufactura de colores diazo, compuestos nitrosos, procesos orgánicos, sales de diazonio, azocompuestos, etc. (19)



### CARBONATO DE SODIO ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

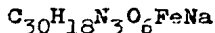
P.M 106.00 (soda ash) P.F 851°C, comienza a perder  $\text{CO}_2$  a los 400°C expuesto al aire absorbe agua (15%). 1 parte se solubiliza en 14 partes de agua fría (pH=11.6) y en 2.1 de agua caliente, insoluble en alcohol y éter etílico.

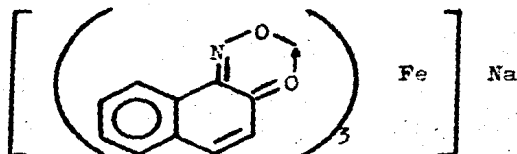
El  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  monohidratado sólido se convierte a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  anhidro a 100°C, es soluble en tres partes de agua, en 1.8 partes de agua caliente, en 7 partes de glicerol e insoluble en alcohol. El  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  se presenta en forma de pequeños cristales transparentes a condiciones ambientales, soluble en dos partes de agua fría y en 0.25 partes de agua caliente, soluble en glicerol e insoluble en alcohol. La solución acuosa es alcalina.(19)

### 2.3 Propiedades físicas y químicas.

Nombres: pigmento verde B, pigmento verde 8, C.I. No. (10006), sal ferrosa de gambine, sal ferrosa del color index No 2, sal ferrosa de Schultz No 2, sal de sodio del quelato ferroso del 1-nitroso-2-naftol.(4,22,23)

Fórmulas condensada y desarrollada:





Peso molecular: 595.3

Composición elemental:

	CALCULO TEORICO	INTERVALO COMERCIAL
C	60.53	55.3 - 59.3
H	3.05	3.4 - 3.7
N	7.05	6.0 - 6.6
O	16.13	16.8 - 19.0
Fe	9.38	7.9 - 9.7
Na	3.86	2.7 - 3.2

Apariencia:	Polvo verde oscuro
Densidad (g/cm <sup>3</sup> ):	1.4 - 1.58
(lb/gal):	11.6 - 13.10
Adsorción de aceite (%):	75.0 - 100.00

Propiedades ópticas.

Claridad:	Regular - Pobre
Fuerza tintórea:	Buena - Regular
Poder cubriente:	Bueno - Regular

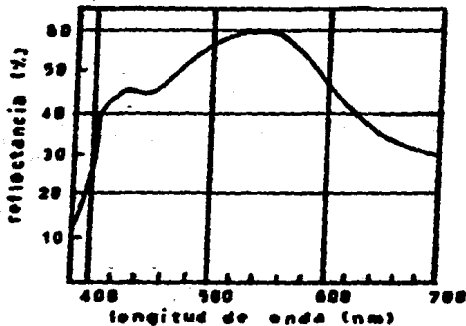
Dispersión (prueba de adsorción, fig: 1.3).

PASTA FORMULADA	AREA SUPERFICIAL ( $m^2/g$ )		DISPERSION (%)
	EFFECTIVA ( $S_E$ )	NITROGENO ( $S_N$ )	
Verde DBN	51.5	89.3	57.67
Verde DBN solución	41.7	89.3	46.69
Verde DBN comprimido	16.7	89.3	18.70

Dispersabilidad: Buena

Espectro de reflectancia.

Longitud de onda máx (nm): 554



Formulación: Pigmento/ $TiO_2$ : 50/1

Referencia sulfato de bario

Uso: Identificación y pureza

Resistencia al calor : Buena

**Resistencia a sangrado.**

Agua:	Excelente - Buena
Etanol:	Buena
Metil-etil-cetona:	Pobre
Xileno:	Buena - Regular
Ptalato de dioctilo:	Excelente
Aceite de linaza:	Excelente - Buena

**Resistencia química:**

Alcalis	Excelente
Acidos	Buena - Regular

**Estabilidad.**

Interiores:	Buena
Exteriores:	Pobre
Al curado del caucho:	Excelente - Buena

**Fuerza llena.**

Interiores:	Buena
Exteriores:	Regular

**Intervalo de toxicidad:**

DL<sub>50</sub>

>

Excelente - Buena

10,000 mg/kg

## 2.4 USOS

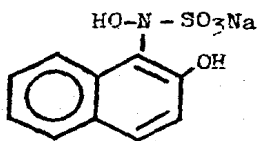
El uso inicial de este compuesto férrico del nitroso beta naftol era restringido a aquellas aplicaciones en las cuales es necesario un pigmento seco, por ejemplo: pinturas y esmaltes. Este pigmento en un principio era duro en textura, a medida que se desarrolló una buena textura fué posible utilizarlo ya sea seco o en solución acuosa.

A la fecha es bastante fácil de dispersar, tiene buena estabilidad de envasado y puede calentarse hasta una temperatura de 150°C sin cambio de color, pero no es lo suficientemente inalterable para ser usado en acabados de alta calidad, sin embargo sí lo es para ser usado en interiores y para papel tapiz donde la poca disminución del color no es importante. En pinturas acuosas y en combinación con el hule este pigmento se torna más resistente y con mejores propiedades. Algunas veces este pigmento es reemplazado por óxido de cromo que es muy resistente a superficies alcalinas y más claro, pero económicamente más caro.

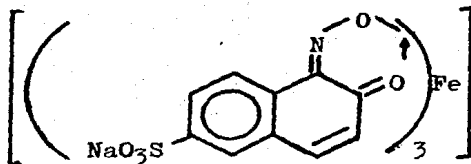
El pigmento verde B por lo regular no se usa solo debido a su tono oscuro, combina bien con otros pigmentos para lino--leos y pinturas de interiores, especialmente los tipos diluidos en agua, en los cuales ofrece ventajas debido a su resistencia a la alcalinidad.(4)

La buena estabilidad a álcalis, ácidos, en interiores, su combinación mejorada con el hule y costos bajos son los principales factores para usar este pigmento.

El alfa-nitroso-beta-naftol fue vendido bajo el nombre de Gambioza y se han utilizado los complejos que forma con metales como el fierro (verde), cromo (café), níquel (café-amarillo), cobalto (rojo-café) y cobre (café). La formación de estos complejos es más fácil si se pasa por la combinación bisulfítica del alfa-nitroso-beta-naftol (descubierta por Boniger en 1894), a la cual se le atribuye la formula (I), (23,24)



(I)



(II)

El pigmento verde B (sal ferrosa de sodio del 1-nitroso-2-naftol) es completamente insoluble en agua y en los hidrocarburos alifáticos (23-24).

También se forma un complejo férrico muy conocido bajo el nombre de verde naftol (II). Este compuesto fue descrito por Hoffman en 1883 y comercializado poco después en forma de derivados sulfonados. El ácido verde C.I. 10 020 es muy soluble por lo cual se precipita formando su sal de bario que se conoce como pigmento verde 12, con la ayuda del cloruro de bario sobre un soporte mineral que es generalmente el nitrato de aluminio, éste es indispensable debido a que el pigmento es tan soluble que es muy difícil precipitarlo totalmente.

Los productos comerciales generalmente contienen de 2 a 5% de humedad y de sulfatos.

### 3 OBTENCION INDUSTRIAL

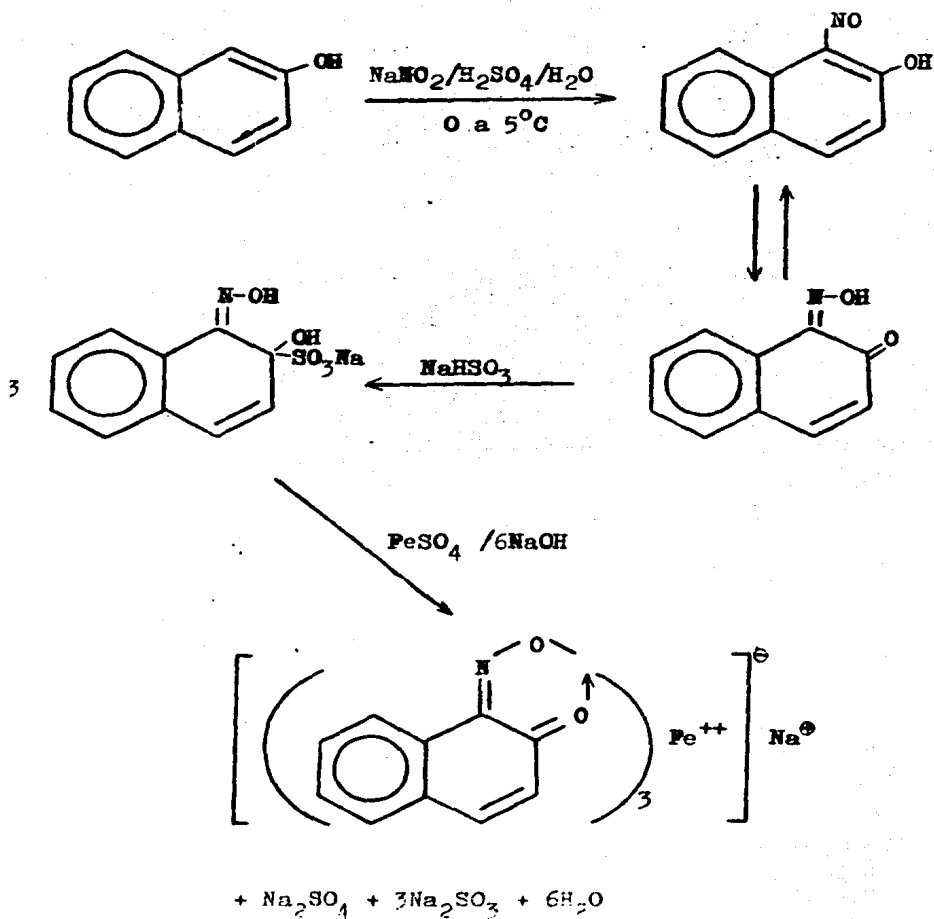
Como en la mayoría de los pigmentos; se ha puesto gran atención en mejorar las propiedades del pigmento verde B, han aparecido varias formas de prepararlo, todas ellas parten del beta-naftol con nitrito de sodio en medio ácido para dar el 1-nitroso-2-naftol y tratamiento de éste con bisulfito de sodio para después agregar la sal ferrosa y la base (hidróxido de sodio o carbonato de sodio), fig: 3.1.

La mayoría de los procesos varían en las proporciones de 1-nitroso-2-naftol y algunos productos adicionales para proporcionarle al pigmento verde mejores propiedades, entre ellos se citan: grasas, aceites de cártamo y de linaza, ácidos: oléico, linoléico, láctico, ftálico, cítrico, tartárico e hidroxinaftalen-carboxílico, jabón de ácidos grasos, resinas ácidas, hidrocarburos sulfonados, glicéridos, alcoholes superiores sulfonados, sales insolubles de agentes dispersantes, aminas y amidas orgánicas incoloras como: laurilamina, urea, dicianamida, trifetil guanidina, dicianamida, toluidina, piridina, etc.

#### 3.1 Proceso inicial.

Este proceso de origen alemán queda ejemplificado por sus etapas y estequiometría, cuya secuencia y operaciones son:

Fig: 3.1 Esquema de reacciones involucradas en la producción del pigmento verde B





4 gmol de 1-nitroso-2-naftol se mezclan con 26 Kg de bisulfito de sodio de 37-38<sup>o</sup>Be y 100 litros de agua. Se agita la mezcla completamente y se filtra, el sólido se disuelve a un volumen de 200 litros y se adicionan 1.95 Kg de cloruro ferroso cristalizado (12 gmol), en 39 l de agua. Se agita por un período de 5 minutos y se adicionan 10 Kg de carbonato de sodio disueltos en 90 litros de agua formando el pigmento verde B, la mezcla se disuelve en el mismo volumen de agua permitiendo asentarse y decantar, en seguida se filtra y se seca para moler el pigmento.(25)

### 3.2 Manufactura actual.

Esta variante surgió a finales de preguerra (1938), en ella se combina una relación estequiométrica de un átomo de fierro con tres moléculas de 1-nitroso-2-naftol obteniéndose un pigmento de color verde brillante.

Este proceso consiste en hacer reaccionar 1-nitroso-2-naftol de preferencia en su forma de bisulfito (soluble en agua) sobre la sal ferrosa de un ácido policarboxílico o hidroxicarboxílico en la proporción indicada o 1/3 como mínimo.

El compuesto ferroso se combina primero con un ácido carboxílico orgánico que proporcione un grupo carboxilo (-COOH) y/o que contenga al menos un grupo -OH unido al carbón. Dicho compuesto corresponde a la fórmula general:  $R(\text{COOH})_n$ . Donde n es un número entero 1, 2 ó 3 y R representa el residuo de un ácido hidroxicarboxílico o policarboxílico.(26)

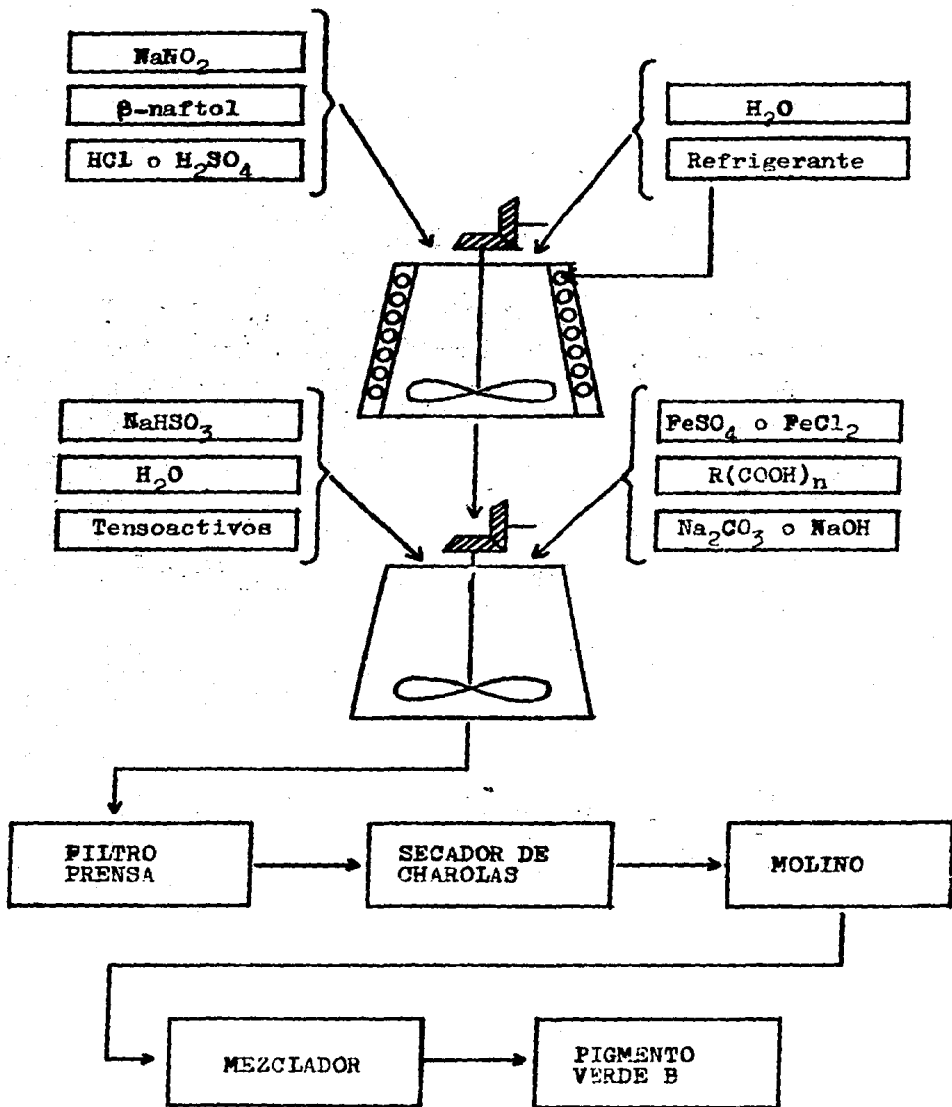
Por ejemplo:

Acido oxálico	$\text{HOCOCOOH}$
Acido ftálico	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$
Acido láctico	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$
Acido cítrico	$\text{HOCOCH}_2\text{COH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$
Acido tartárico	$\text{HOGOCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$
Acido salicílico	$o\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$
Acido hidroxinaf talen carboxílico	$\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{COOH}$

Las sales ferrosas de éstos ácidos orgánicos son muy importantes resaltando aquellos en los cuales los grupos carboxilo y/o OH se encuentran en carbonos próximos, por ejemplo: ácido orto salicílico y o-ftálico. En proceso la sal férrica anteriormente formada se adiciona a la solución acuosa del compuesto bisulfítico, evitando la presencia de ácido mineral libre. La mezcla es gradualmente neutralizada de preferencia con un álcali carbonatado, con el cual el pigmento verde es formado y separado. Este es filtrado y lavado con agua para eliminar las impurezas solubles.

El diagrama de flujo esquemático es practicamente idéntico al resto de procesos que se mencionan en este capítulo y subsecuentes, fig. 3.2

Fig: 3.2 Diagrama de flujo esquemático para la obtención del pigmento verde B.



### 3.3 Otros procesos.

#### 3.3.1 Control de dispersión.

Este procedimiento consiste en hacer reaccionar 1-nitroso-2-naftol (en su forma bisulfítica) con sal férrica de un ácido policarboxílico o hidroxicarboxílico (un átomo de hierro por dos moléculas de 1-nitroso-2-naftol) en presencia de un agente dispersante metálico e incoloro (27). Si éste no se incluye se obtiene un pigmento que puede usarse en suspensión o en pasta acuosa, que por secado se vuelve duro, áspero y por ende menos útil para incorporarse en medios orgánicos tales como: tintas de impresión, pinturas, hule y linoleos, los agentes de dispersión para este propósito son: jabón de ácidos grasos, resinas ácidas, ácidos nafténicos, hidrocarburos sulfonados, glicéridos sulfonados, alcoholes superiores sulfonados, alquil naftaleno sulfonados y otras sustancias que tienen la propiedad de disminuir la tensión superficial de soluciones acuosas.

Es importante que el compuesto insoluble permanezca asociado con el pigmento precipitado después de la separación del medio de reacción. Este compuesto (reductor de la tensión superficial) es insoluble debido a que no se usa su sal soluble en agua, sino únicamente su sal insoluble, normalmente de metales alcalino terrecos tales como calcio, magnesio, estroncio, bario, sales de metales pesados tales como: cadmio, cinc, aluminio, etc.(27)

Las sales insolubles de los agentes dispersantes pueden

incorporarse antes del secado.

Cuando se usa una sal insoluble de un aceite sulfonado o pequeñas cantidades de otros agentes dispersantes, éste permanece unido al pigmento y tales sustancias son efectivas en el mejoramiento de textura, de uso en aplicaciones donde se desea el pigmento seco.

Se puede obtener un mejoramiento de textura adicional, si antes de separar la mezcla de reacción se acidifica por medio de un ácido débil tal como: acético, fórmico, alifático en general o mineral diluido.

### 3.3.2 Uso de aceites y alcoholes

Una variante del proceso de manufactura es la de utilizar un aceite o alcohol. El cloruro ferroso se hace reaccionar con el 1-nitroso-2-naftol en su forma bisulfítica. El producto resultante proporciona buena resistencia a la luz y a la alcalinidad pero es relativamente duro en textura y difícil de dispersar.

De acuerdo con los usos del pigmento estos serían muy restringidos si no se pudiera obtener con una excelente textura. Esta y una mayor fuerza tintoria se obtiene agregando 1 - 13 % (mejores resultados de 2 a 6%) de un líquido inmiscible en agua

a la solución de 1-nitroso-2-naftol, de preferencia en su forma bisulfítica. Se obtiene una mezcla acuosa que se trata con sales ferrosas y al final con una solución de carbonato de sodio.

Algunos líquidos para llevar a cabo este método son: alcohol oléico, octadecílico y mezclas de tales alcoholes, mezclas comerciales de alcoholes insaturados  $C_{16}$  y  $C_{18}$  ("ocenal") y varios aceites alifáticos tales como aceite de linaza, cártamo, oléico y similares (28).

### 3.3.3 Uso de aminas orgánicas.

Otra variante para obtener el pigmento verde B consiste en usar una sal ferrosa (proporción Fe/Sustrato 1/3) con una solución de una amina orgánica incolora. Esta debe estar presente en una proporción de 1 a 10% y de preferencia adicionarse en forma de solución acuosa de una sal tal como: nitrato, yoduro o clorato. La mezcla resultante se agita completamente se procesa y se seca, obteniendo un producto bastante mejorado en textura, de excelente firmeza hacia la luz, a álcalis y rápida adaptación para todos los medios de aplicación de pigmentos comerciales (29).

Parece ser que la amina orgánica empleada en esta variante reemplaza al sodio presente en la molécula del pigmento verde B

pero no existen estudios confirmatorios al respecto.

Ejemplo: El 2-naftol previamente disuelto en álcali diluido es nitrosado por adición de nitrito de sodio y un ácido mineral. El exceso de ácido se elimina por neutralización y el 1-nitroso-2-naftol se convierte al éster bisulfítico por la adición de  $\text{NaHSO}_3$ . el éster es hidrosoluble, por lo cual en este punto es posible eliminar impurezas insolubles por filtración. Se adiciona una pequeña cantidad de aceite rojo "Turkey" y el pigmento se forma por la adición de  $\text{FeSO}_4$ . La precipitación se lleva a cabo por la adición de álcali o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  diluidos. Se aísla y se lava. 400 partes de pasta que equivalen a 100 partes de pigmento, éstas se disuelven en 600 partes de agua, hasta dar una suspensión de aproximadamente 10% de contenidos sólidos, a la que se adicionan cinco partes de difenil guanidina y la mezcla se agita, se filtra y se seca, como operaciones previas a las de acabado final: molienda y homogenización.

#### 4 SEGURIDAD EN PROCESO Y MANEJO.

La seguridad tiene como objetivo prevenir accidentes, lesiones o enfermedades profesionales, minimizando altos costos por daños a inmuebles propios y ajenos, pérdidas de material en proceso y una mala calidad; a causa de los mismos (30).

##### 4.1 Origen de siniestros y técnicas de combate.

En la mayoría de los procesos industriales se producen polvos, gases o humos, que dependiendo de su concentración pueden causar molestias, enfermedades temporales o de efectos no reversibles, explosiones, incapacidades más o menos severas e incluso la muerte. Como no es posible definir exactamente la concentración máxima permisible (CMP) en cada uno de los puntos de trabajo para todas las sustancias empleadas, debido a que además de las características propias de cada una (composición, toxicidad, estado, propiedades, etc.) influyen: el tiempo de exposición, el régimen alimenticio, la higiene personal, la forma de vida, etc. En diferentes países la CMP varía. La aparición constante en el mercado de nuevos productos implica necesariamente prever su influencia en el organismo.

Cuando se encuentran dos sustancias en el ambiente se considera que sus efectos serán aditivos en función de sus concentraciones respecto a las permisibles, de esta manera:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{C_{m1}}{C_{ad1}} + \frac{C_{m2}}{C_{ad2}} + \dots \\ \phantom{\frac{C_{m1}}{C_{ad1}} + \frac{C_{m2}}{C_{ad2}} + \dots} \end{array} \right\} \begin{array}{l} > 1 \quad \text{Se considera trabajo tóxico} \\ < 1 \quad \text{Se considera trabajo no tóxico} \end{array}$$



Donde: Cm Concentraciones medidas.

Cad Concentración admisible.

Si las sustancias mezcladas afectan otra parte del cuerpo entonces sus efectos no serán aditivos.

La introducción de las sustancias tóxicas al cuerpo humano se produce por tres vías: ingestión, inhalación y por contacto (cutanea), se clasifican en dos grupos:

1 Polvos

2 Gases, vapores, niebla y humos

Las partículas menores de  $5\mu\text{m}$  son retenidas en los alvéolos pulmonares provocando silicosis, la gravedad es función de la concentración de  $\text{SiO}_2$  en el polvo. El índice pulvígeno (i) se define como:

$$i = 3.32 \log C * t - k$$

Donde: C=número de partículas/cm<sup>3</sup> menores de  $5\mu\text{m}$ .

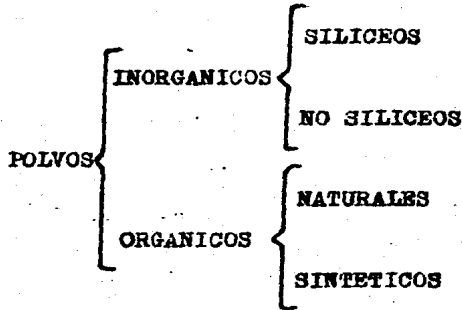
t=% de sílice libre de polvo.

k=coeficiente dependiente del aparato de muestreo empleado.

El polvo es una dispersión de pequeñas partículas sólidas en aire, que se dirigen a la atmósfera por elementos naturales o por procesos mecánicos tales como: molinos, trituradoras, hornos, cribas, mezcladoras, secadores, etc. (31).

El tamaño de las partículas varía desde el submicroscópico

hasta el visible ( 1 a 150 $\mu$ m) Estos se clasifican en polvos inorgánicos y orgánicos:



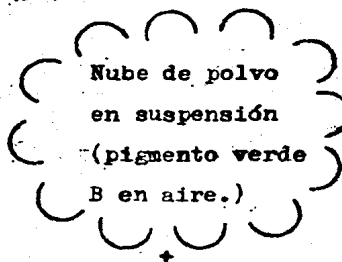
Los polvos orgánicos naturales provienen de la madera, algodón, azúcar, polen, bacterias y hongos. Entre los polvos sintéticos se encuentran: el pigmento verde B, plásticos, sustancias orgánicas de síntesis, etc.

Los estudios de estos polvos han demostrado que la peligrosidad explosiva está constituida por partículas que tienen un tamaño menor de 0.9 $\mu$ m o en algunos casos menos de 5.0 $\mu$ m. Las partículas de mayor tamaño por efecto de fuerzas electrostáticas y por gravedad tienden a sedimentarse.

#### 4.1.1 Explosiones.

Cualquier sustancia que se inflame o incendie puede provocar una explosión de polvo si se encuentra en un lugar cerrado y a la proporción adecuada para que ésta ocurra, debido a la liberación de energía que ocurre por la oxidación tan rápida en presencia de aire.

Los polvos muy finos arden rápidamente debido a que el calor producido por la ignición no lo pueden dispersar muy fácilmente a los alrededores y como las partículas tienen gran área de superficie, se favorece la formación de vapores combustibles y una reacción de oxidación más rápida llegando al punto de explosión del polvo (32).



Cualquier fuente de ignición  
(llama, arco eléctrico, etc.)

Una explosión de polvo se acompaña de presión cuya magnitud depende de la concentración y del tamaño de partícula del mismo.

Los polvos deben ser controlados en su origen y esto se consigue a través del estudio y tratamiento de las operaciones industriales de: molienda, homogeneización, transportación, secado, etc. en este tipo de operaciones se pueden liberar polvos sin control.

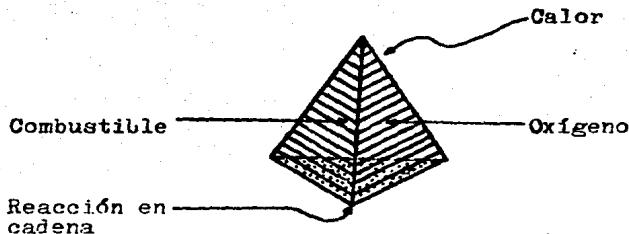
Los objetivos son mantener baja la concentración de polvo y que se eliminen las causas de inflamación de la nube de polvo,

tales como llamas descubiertas, aparatos eléctricos en mal estado y electricidad estática (33).

Como prevención secundaria deben existir medios adecuados para apagar las llamas en caso de incendio y que el personal utilice el equipo de seguridad individual (34).

#### 4.1.2 Fuego

El fuego es la resultante de una relación entre: material combustible, calor, reacción en cadena y presencia de oxígeno. En caso de que alguno de éstos esté ausente el fuego no se puede presentar.



#### Calor

Para eliminar el calor en un incendio se puede usar agua o espuma. Las formas más comunes de aplicar el agua son con un carrete o gabinete de manguera de 3.8 cm (1 1/2 pul) con un flujo de 473.1 l/min (125 GPM) y una presión de 17 atm (250 lb/in<sup>2</sup>) o 6.35 cm (2 1/2") con un flujo de 946.2 l/min (250 GPM).

Procurando que la longitud no sea mayor de 45 m. También se puede proveer de agua contra incendio por medio de hidrantes (tubos con dos tomas laterales de 3.8 ó 6.35 cm cada una).

Otro tipo es el monitor o cañón, que dirige el agua a donde es necesario sin necesidad de acercarse (se usa para enfriar o atacar el incendio), la velocidad del viento afecta la distancia a la que debe colocarse (30).

Se puede suministrar agua contra incendio por medio del sistema de tuberías o peine, este sistema solo descarga en el área o departamento donde existe el problema, conteniendo un detector de tipo cuarzoide que detecta la presencia del calor.

También se puede proporcionar por medio de inundación con agua total, operando manual o automáticamente desde un punto fuera de riesgo, a esta forma de atacar el fuego se le llama diluvio.

La espuma se obtiene con una mezcla de agua y una solución especial para provocarla (sustancia que afecta la tensión superficial). Se forma una capa que elimina oxígeno y provoca sofocamiento. Existen varios tipos: para disolventes polares, de alta expansión, para lograr gran cantidad de espuma, para formar una capa polimérica y las que forman una película acuosa que una vez formada, el agua se suelta y enfría el combustible.

#### Oxígeno.

Para eliminar oxígeno se agrega agua (ésta al evaporarse impide el contacto con el combustible) o se agrega bióxido de

carbono a fin de desplazar el oxígeno que se desea eliminar, es barato pero tiene el problema de no ser útil donde hay personas, a menos que se instale un sistema de alarma de 30 segundos para evacuar, se necesita 34% de CO<sub>2</sub> para eliminar el fuego.

Otra forma de impedir el contacto del combustible con el oxígeno es por medio de espuma, ya que ésta desplaza el oxígeno y forma una superficie protectora.

#### Combustible y reacción en cadena.

En algunas ocasiones la sustancia combustible puede ser eliminada, si esto sucede el incendio o fuego no ocurre.

Igualmente si se agrega una sustancia que rompa la reacción en cadena, el fuego desaparece.

#### CLASIFICACION

Los fuegos se clasifican en las siguientes categorías:

- A- SOLIDOS COMBUSTIBLES
- B- LIQUIDOS Y GASES COMBUSTIBLES
- C- ELECTRICOS
- D- METALES COMBUSTIBLES AUTOINFLAMABLES

#### Sólidos combustibles.

Los sólidos combustibles se pueden controlar con enfriamiento por agua, pero hay que tener cuidado con el tipo de material que se desea combatir; por ejemplo: en una biblioteca no

se utilizaría agua, se usaría eliminación de oxígeno con bióxido de carbono, tomando las precauciones debidas para este método. También se pueden usar polvos químicos (sales de sodio y potasio) pero tienen el inconveniente de dejar mucho residuo.

#### B- Líquidos y gases combustibles.

Se pueden controlar por medio de eliminación de oxígeno, espuma, vapor o reacción en cadena.

#### C- Eléctricos.

Para controlar los fuegos eléctricos es necesario buscar un elemento que no sea conductor (nunca usar agua), por ejemplo: bióxido de carbono, "Halon" y polvos químicos (inconveniente de dejar residuo). El Halon es un sistema fácil de instalar y con una concentración de 6 a 10% elimina el fuego, pero tiene el inconveniente económico de ser de importación. Dentro del recipiente a presión es líquido, pero a presión atmosférica es gas. Halon es uno de los nombres comerciales del dicloro-difluorometano ( $CF_2Cl_2$ ), más conocido como freon 12.

#### D- Metales combustibles autoinflamables.

Por ejemplo sodio y magnesio, son facilmente oxidables y reaccionan violentamente con agua, estos fuegos de metales combustibles se controlan eliminando el calor con elementos que no sean reactivos, con estos metales (35).

**TERMINOLOGIA:**

**Combustión.**

Proceso de oxidación en el cual se llevan a cabo una o varias reacciones en las que puede presentarse desprendimiento de calor y luz, así como la producción de flama. No en todas las oxidaciones existe desprendimiento de luz.

**Flama o llama.**

Elemento de la combustión, en ella se pueden estudiar las principales características del fuego.

**Rapidez de difusión.**

Tendencia que tiene un gas o vapor para dispersarse en otros gases.

**Volatilidad.**

Tendencia de un líquido para pasar al estado gaseoso.

**Deficiencia de oxígeno.**

Porcentaje de oxígeno menor del que se encuentra en el aire normal. Si existe 16% de oxígeno en vez de 21% se provocan accidentes presentando los siguientes síntomas: mareos, zumbidos en los oídos y fuertes latidos en el corazón. Los lugares



más frecuentes son los tanques, reactores, depósitos y cisternas. (31).

#### Punto de inflamabilidad.

Es la temperatura más baja en la cual se desprende la suficiente cantidad de vapor de una sustancia, como para que en presencia de aire se inflame o explote.

#### Límite de inflamabilidad.

Es la temperatura a la cual aparecen vapores que en presencia de aire se mantienen en ignición (límite inferior de inflamabilidad). Si la concentración de vapores aumenta, éstos desplazan al oxígeno y no hay ignición (límite superior de inflamabilidad).

#### Temperatura de ignición.

Temperatura a la cual empieza a incendiarse una sustancia.

#### Gravedad específica.

Densidad referida a la del agua a la misma temperatura. Si es necesario apagar una sustancia con gravedad específica mayor que la del agua, puede extinguirse con agua debido a que la sustancia con mayor gravedad específica se va al fondo y el agua menos pesada permanece en la superficie, impidiendo el contacto

con el oxígeno y apagando el fuego (36).

#### **Solubilidad.**

La existencia de un líquido inflamable soluble en otro líquido no inflamable trae como consecuencia el aumento del punto de inflamabilidad disminuyendo su peligrosidad.

#### **4.1.3 Electricidad estática.**

Se genera por el contacto y separación de dos materiales distintos o iguales. La electricidad estática se forma al separarse subitamente las partículas que se habían manejado juntas, generando cargas electrostáticas de ambos signos.

También se genera debido a cargas eléctricas separadas en una tubería por manejo inapropiado de carga y descarga de líquido inflamable, o como resultado de procesos de mezclado, agitación y molienda (separación de cuerpos del mismo o distinto material que generan cargas de ambos signos positivo y negativo), así como por fricción en bandas y transmisiones.

Las cargas electrostáticas pueden acumularse únicamente sobre cuerpos bien aislados de otra forma esta carga se disipa.

La cantidad de carga electrostática que puede acumularse sobre una partícula aislada, depende de la velocidad con que se genera y de la resistencia del medio en el cual se disipa. La descarga entre dos cuerpos depende de la diferencia de potencial,

de la distancia que los separa y del medio ambiente existente.

Cuando un cuerpo o sustancia tiene alta conductividad la carga estática se disipa fácilmente (33).

Una bomba, el flujo de un fluido por una tubería, un filtro, una reducción, salpicaduras, pulverización y turbulencia, generan electricidad estática.

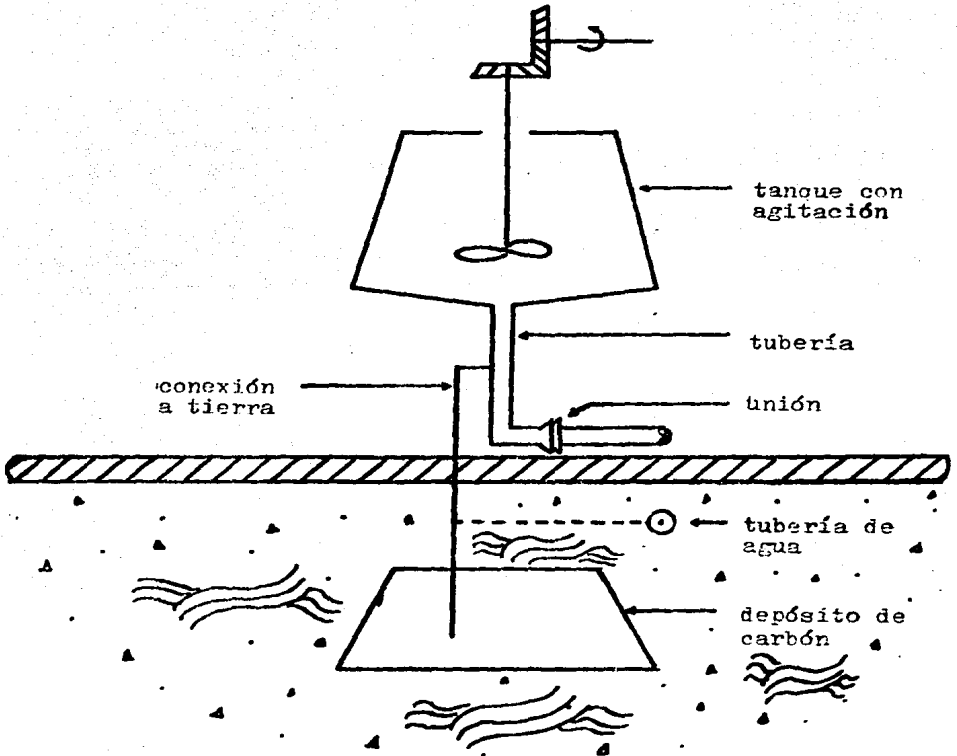
Para evitarla o minimizarla se recomienda:

- a) Reducirla hasta donde sea posible por medio de  $\text{CO}_2$ , disminuyendo turbulencia, velocidad en molinos, etc.
- b) Evitar que se acumule carga estática mediante conexiones a tierra.
- c) Evitar cuando sea posible mezclas de líquidos inflamables.
- d) Evitar una fuente de ignición cercana.
- e) Aumentar la conductividad en el medio con el propósito de que la conexión a tierra descargue más fácilmente (humedad relativa de 60 a 70%).

La línea a tierra se coloca de una unión soldada dirigida a tierra (un depósito de carbón enterrado). Fig: 4.1.

#### 4.2 Repercusión económica.

Desde el punto de vista económico los accidentes cuestan dinero y calidad a la empresa. Las pérdidas directas son fácilmente calculables puesto que incluyen el costo de los equipos, edificios y materiales perdidos en el accidente. Los costos



Fig; 4.1 Derivación a tierra.

Causan generación de estática:  
pulverización, chapoteo, accesorios  
filtro, molino, mezclador, etc.

indirectos son los que resultan como consecuencia de un accidente: pago de indemnización, pérdida de producción y de mercado, entrenamiento de nuevo personal para sustituir al anterior, etc. en la mayoría de los casos estos costos son los costos directos.

Las pérdidas económicas como resultado de un accidente son las siguientes:

- Pérdida de equipo, edificio y/o materiales que afectan a la empresa y a la producción.

- El pago de indemnización y gastos médicos hasta la recuperación total del lesionado (el patrón paga una cuota al IMSS para proteger al trabajador, que está en función del tipo de empresa, riesgo y número de accidentes frecuentes en la empresa).

- Las sanciones legales que se imponen (multas y clausuras) cuando se viola el reglamento de seguridad.

- Un mantenimiento inadecuado provoca que otras piezas que no debieran reponerse se tengan que reemplazar.

- Equipo y material de rescate (que representa costos extras).

- Posterior al accidente se requiere determinar cual fue la causa del accidente, para evitar la repetición, ocasionando pagos de honorarios, modificaciones al equipo, nuevas formas de control, etc.

- Todos los accidentes reducen eficiencia y efectividad ya que un operador bien capacitado debe ser sustituido por otro igual, lo cual trae como consecuencia gastos de capacitación y un equipo dañado detiene la producción.

- La mayoría de las empresas protegen sus edificios y maquinaria con seguros mediante el pago de cuotas fijas y en caso de accidentes hay que pagar las primas de los seguros. Las cuotas estarán en función de la frecuencia de accidentes, de los programas de seguridad y de las instalaciones que se dispongan para éste fin.

- Cuando los obreros observan que hay muchos accidentes en la empresa se desmoralizan, pierden la confianza y el interés por obtener alta productividad y buena calidad. Por el contrario una fabrica segura repercute en buenas relaciones y deseos de trabajar.

- Un accidente detiene la productividad y probablemente la calidad del producto (pérdida demercado).

- Un accidente puede causar mala imagen y prestigio de la empresa (retraso de pedidos y mala calidad).

La estadística proporciona tablas y gráficas que ayudan a identificar donde esta el problema, el tipo de accidente, las características de seguridad, el origen, el número de personas que resultan afectadas, la naturaleza del daño, la hora en que se presentan, la consecuencia que se origina, etc. En base a ella se elaboran los programas de seguridad e higiene (37).

El mayor número de accidentes se registra a las 9, 10, y 2 de la tarde, teniendo el máximo a las 10 hrs. con un valor de 13%; a las 9 hrs. con un 12.5% y a las 2 hrs. un 11.5%.

Las lesiones según la parte afectada del cuerpo son las

siguientes: lesiones en la cabeza 15%, en los ojos 8%, en la caja torácica 10%, en antebrazos 3%, en manos 15%, en piernas 15% y 34% en los pies, fig: 4.2. Estos valores varían en función del trabajo desarrollado (IMSS).

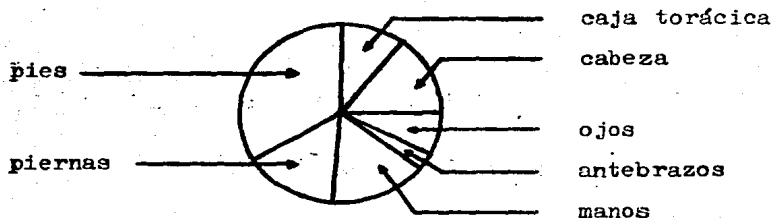


Fig: 4.2 lesiones según la parte afectada del cuerpo humano.

#### 4.3 Evaluación de riesgos.

El IMSS usa tres índices para evaluar el grado de riesgo de acuerdo a sus programas de higiene y seguridad en la Industria.

##### 4.3.1 Índice de frecuencia (If).

Relaciona el número de accidentes incapacitantes (por los que el trabajador pierde días laborales) con el número de días laborales en un año y el número de trabajadores de la empresa:

$$If = \frac{D}{N \cdot 300}$$

n número de accidentes incapacitantes.

N número de trabajadores en la empresa.

300 número de días laborales en el año

El índice de frecuencia evalúa la probabilidad de tener un accidente incapacitante en un día laboral.

#### 4.3.2 Índice de gravedad (I<sub>g</sub>).

El índice de gravedad relaciona el número de días laborales perdidos debido a accidentes incapacitantes, con el número de accidentes incapacitantes ocurridos:

$$I_g = \frac{\frac{S * 300}{365} + \left(\frac{I}{100} * 25 * 300\right) + (D * 25 * 300)}{n}$$

S suma de todos los días perdidos por accidentes incapacitantes.

I suma del % de incapacidades permanentes, parciales y totales.

D número de defunciones.

n número de accidentes incapacitantes.

300 número de días laborales estimados al año.

365 número de días naturales al año.

25 duración promedio de vida activa de personas que no tienen accidentes mortales.

#### 4.3.3 Índice de siniestros (I<sub>s</sub>)

Es el producto de I<sub>f</sub> por I<sub>g</sub> y por un factor de  $1 \times 10^6$ .



Tiene importancia para el IMSS debido a que con este índice de siniestralidad se cubren las cuotas de seguro por concepto de riesgos de trabajo. (37).

$$I_s = I_f * I_g + 1x10^6$$

#### 4.4 Protección personal.

Desde el punto de vista humano no existe ninguna justificación para arriesgar la vida de las personas. Por otra parte existen leyes y reglamentos que las empresas deben cumplir. El incumplimiento de las mismas origina multas, clausuras temporales o definitivas y penalización para los propietarios.

Los equipos de protección personal únicamente protegen a los obreros de riesgos ordinarios. Sin embargo, no descartan la posibilidad de que ocurran accidentes. Estos equipos protegen cara, ojos, oídos, cabeza, manos, brazos, pies, pulmones y cuerpo en general.

Para la protección de cabeza y ojos deben usarse accesorios tales como anteojos, pantallas, cascos, capuchas, caretas y sombreros, en lugares como talleres, laboratorios, áreas de envase, plantas químicas y zonas donde haya desprendimiento de calor y se trabaje con ácidos o corrosivos. Para protegerse de aspiración de gases, polvos o vapores, se utiliza equipo adecuado para la respiración, máscaras antigases, aparatos respiratorios de oxígeno por medio de un cilindro a presión, respiradores contra gases con cambio de cartucho, etc.

Los colores normalizados para los recipientes filtrantes de máscaras antigas son:

GASES, VAPORES Y HUMOS	COLOR
Acidos . . . . .	Blanco
Vapores orgánicos . . . . .	Negro
Amoníaco . . . . .	Verde
Vapores ácidos y orgánicos . . . . .	Amarillo
Acido cianhídrico . . . . .	Blanco con linea verde en el fondo
Vapores ácidos orgánicos y de amoníaco . . . . .	Pardo
Universal (para todos los gases) . . .	Rojo

Estos no deben usarse cuando se desea proteger de gases extremadamente tóxicos en bajas concentraciones o sustancias que no pueden ser detectadas por el olfato o que sean irritantes para los ojos y para los gases que no se retengan en los rellenos químicos. (38).

Existen dos peligros respiratorios basicos:

Falta de oxígeno

Contaminación del aire

Las manos, los brazos, las piernas y los pies se protegen con guantes de caucho o lana, botas especiales para el tipo de trabajo, delantales de caucho, polainas, zapatos y otra vestimenta adecuada.

Existen cascos y pañoletas para proteger la cabeza, las mu

jerés usan pañoleta para contener la cabellera y cuando el riego es excesivo, cascos. Los cascos son contra impactos de objetos que resbalan de las alturas, contra electricidad y contra otros riesgos comunes en el trabajo. Tienen un peso de alrededor de 450 g. Los suspensores del casco deben estar separados por 2 cm. y no deben causar irritación. En el caso de mujeres que usan cascos, éstos deben ser ligeros y de polietileno rígido o policarbonatos (37).

Dentro de la industria existe gran cantidad de ruido que llega de diferentes procedencias y si este sobrepasa el nivel de 90 decibeles en un período de 8 hrs, el trabajador puede perder la capacidad auditiva en poco tiempo, fig: 4.3.

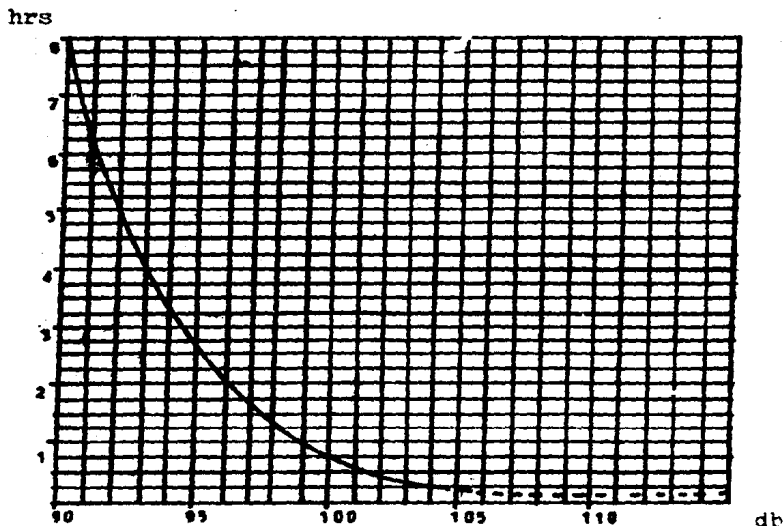


Fig: 4.3 TIEMPO MAXIMO PERMISIBLE DE EXIPOSICION

Se recomienda eliminar el ruido en su origen, evitar maquinaria con exceso del mismo, vibraciones o velocidades altas; aislar las fuentes de ruido, al personal y como último recurso recurrir a los tapones que se insertan en el oído y las copas o amortiguadores de ruido. Estos equipos son adecuados para ambientes que sobrepasan en 25 a 30 decibeles los valores permitidos. (38).

El equipo de protección personal no debe pasarse de un trabajador a otro a menos que se esterilice previamente, deben revisarse para evitar accidentes por mal estado del mismo.

#### 4.5 Manejo de materiales.

El manejo de los materiales es de gran importancia en la producción del pigmento verde B, incluye el almacenamiento de materias primas, productos intermedios, de desecho y producto terminado. Las estadísticas muestran que más del 25% de los daños indemnizables en la industria son a causa del manejo de materiales y objetos (33).

La necesidad de disminuir la cantidad de accidentes, el precio unitario y manejar mayores volúmenes, llevó a disminuir el manejo de materiales manualmente prefiriéndose hacerlo por medios mecánicos; sin embargo, en la mayoría de las industrias de pigmentos, gran parte del material es manejado manualmente.

Los métodos generales para el manejo de materiales son:

- Manejo a mano
- Mediante vehículos de levantamiento a mano.

- Arrastrando o deslizando sobre deslizadores o rodillos
- Vehículos de manejo manual, eléctricos y tractores.
- Mecanismos izadores.
- Grúas de traslación elevada.
- Transportadores de banda.
- Palas mecánicas.
- Elevadores y escaladores.
- Caída por gravedad o presión.
- Bombas para líquidos.

Los equipos mecánicos deben ser seguros y adecuados para el manejo de material o trabajo a efectuar, bien protegidos y con mantenimiento adecuado.

Los riesgos más comunes de dichos equipos son los siguientes: equipos sobrecargados, operar a velocidades excesivas, operación inadecuada, falta de habilidad por parte de operadores, actitud inadecuada del operador (exceso de confianza) y falta de mantenimiento.

Algunas medidas que se sugieren para evitar accidentes en la producción del pigmento verde B son:

- El trabajador debe levantar pesos empleando los músculos de las piernas, manteniendo la espalda recta y las rodillas flexionadas. Si el peso es demasiado para un solo trabajador se debe hacer entre dos o más personas.
- Cuando se transporten objetos muy largos o pesados por más de dos personas, es necesario que haya coordinación

- Una persona debe dirigir la maniobra de preferencia con un silbato para ordenar levantar, caminar y depositar.
- Cuando se maneje material de gran longitud, el extremo delantero debe mantenerse más alto que el posterior con el propósito de que el objeto quede por encima de la estatura de una persona al torcer una esquina.
  - Si se dispone de un mecanismo de transporte, el objeto no debe transportarse a mano, sobre todo si son voluminosos y difíciles de controlar.
  - Cuando se rueden objetos cilíndricos pesados como tanques se deben controlar mediante cuerdas o atajadores y vigilar que no haya hombres al final de la pendiente.
  - Todo estibado se debe hacer en forma segura; se debe contar con espacios destinados para éste fin, bien delimitados y ventilados o iluminados si es requerido. Las estibas de los materiales que se manejan en la producción del pigmento verde B deben efectuarse sobre cimentaciones sólidas, no se les cargará contra muros o paredes cuya resistencia sea insuficiente, también se evitará que llegue a alturas que puedan causar inestabilidad provocando que estos resbalen o vuelquen. La seguridad de los trabajadores al estibar y desestibar debe ser máxima junto con los elementos de protección personal.
  - Las herramientas se deben mantener en buen estado de funcionamiento (mantenimiento adecuado).
  - Es necesario utilizar los equipos personales de seguri-

- dad cuando éstos se requieran, como son: cascos, guantes lentes, mascarillas, calzado de seguridad etc.
- Evitar los agujeros en un vehículo, puesto que estos provocan que el material a bordo sea sacudido y caiga al suelo.
  - Los pasillos deben estar limpios y con el suficiente espacio para ser utilizados, a veces el tránsito debe ser desviado por otra ruta.
  - Cuando se usen carretillas, la carga se debe colocar adelante con el propósito de que se necesite menos esfuerzo para levantarla, el piso debe ser parejo y se deben colocar protectores para el paso por puertas estrechas.
  - Cuando se usen montacargas es importante usar el tipo adecuado para la carga. Tanto montacargas como carretillas y tractores deberán llevar marcado en un lugar perfectamente visible, la carga máxima permisible y deberán limitar su velocidad a 10 Km por hora. Estos se deben conservar en buenas condiciones de funcionamiento. Hay que cuidar que el centro de gravedad esté tan abajo como sea posible y los brazos del montacargas se deben mantener en forma vertical cuando este no se usa.

Existen varios tipos de acarreadores, pesos y capacidades para el manejo de materiales, permitiendo adquirir el que mejor se adapte a las necesidades.

El acarreador de plataforma requiere de ésta para colocar

la carga, el acarreador la toma por debajo de la misma, la alza y la lleva a otro sitio.

El transporte de material es una labor que debe ser hecha con gran cuidado y seguridad, permitiendo al material fluir en una forma lineal, sin tener que adelantar o retrasar el material. Este flujo de material debe controlarse mediante tarjetones de tarea que indican donde se colocará el material (35).

Alguno de los métodos para el manejo de materiales dentro de la producción del pigmento verde B, son:

- Colocar una asa en las cajas que contienen material para poder controlarla.
- Utilizar acarreadores, montacargas de uña y del tipo tractor, etc.
- Utilizar cuerdas para ser usadas como retenedores o freno cuando se descarguen tambores o cuñetes (recipientes cilíndricos de cartón) pesados, de los acarreadores.
- Cuando sea necesario, usar rodaderas para el material pesado o voluminoso.
- Cuando sea necesario, utilizar montacargas especiales de manejo manual para tambores y garrafones.

En muchos casos para eliminar el trabajo manual se utilizan transportadores especiales, sistemas de monorriel, rodillos y tornillos sin fin. Cuando se usen éstos, el pigmento verde B debe ser previamente refrigerado durante 24 horas o transportarlo en atmósfera de CO<sub>2</sub>.

Si se hace una revisión constante de como se está trabajan



do en la fábrica y se trata de eliminar las fallas adquiriendo sistemas más modernos, eliminando el elemento humano; se pueden disminuir considerablemente los riesgos.

#### 4.6 Sistemas de transporte.

Existen varios criterios para saber si un sistema de transporte ya no es el adecuado. P. ej:

- Cuando se observe falta de orden, una secuencia indebida de la operación y distribución de las máquinas.
- Material perdido, por momentos no se sabe donde está el material.
- Levantamiento a mano excesivo, mucho personal para este fin.
- Ausencia de pasillos o espacio de almacenamiento provocando desorganización.
- Cajas y plataformas provisionales que se llenan con exceso o descuido (inspección deficiente).
- Equipo en mal estado, mantenimiento deficiente, que comprende ruedas flojas en los transportadores, carrócerías rotas, cables desgastados, herramienta muy usada o rota. Todo lo cual señala un servicio de mantenimiento deficiente.

Si se procede de acuerdo a estos conceptos, en la producción del pigmento verde B se obtienen dos puntos importantes dentro del proceso: un mejoramiento de la seguridad y la eficiencia en el manejo de material (37).

Algunas medidas de prevención para el manejo de materiales en la producción del pigmento verde B son:

- Manejo de garrafones con ácido. Usar transportes especiales proyectados para los mismos, prever equipo de seguridad apropiado, disponer de una forma especial de acceso a los andenes, dar entrenamiento e instrucciones especiales, así como informar de los riesgos que haya. Entre los equipos de seguridad personal se citan: gafas, mascarilla, mandiles, guantes y botas de goma. Instalar regaderas para ser usadas en caso de accidente.
- Vaciado, limpieza de tanques y carros. Los riesgos que pueden ocurrir son: asfixia o envenenamiento al penetrar en los tanques, quemaduras por ácido, caídas desde el error y choques eléctricos por alambre de extensiones. Las medidas preventivas para estos riesgos son: Probar el aire en los carros, facilitar la evaporación previa, ventilar el carro tanque, uso de mascarillas que proporcionen aire fresco, emplear cuerdas de control que se aten al obrero para extraerlo en caso de urgencia y un observador por fuera, mantener siempre los alambres o cables eléctricos protegidos y usar ropa de seguridad (33,37).
- Transporte de material y artículos durante el proceso: debe haber un tránsito bien planeado, pasillos desocupados, operadores de los vehículos bien entrenados, transportes manuales del tipo adecuado, espacios correctos para colocar material momentaneamente junto a las maquinas.

#### 4.7 Seguridad en el proceso.

En las empresas productoras del pigmento verde B existía el problema de que éste se incendiaba en la operación unitaria de molienda y el incendio se dispersaba hasta el mezclador perdiendo el pigmento en proceso, por esta razón se investigaron las propiedades explosivas, inflamables y la resistencia al impacto de este pigmento.

Los análisis mostraron que no había razón lógica para pensar que este pigmento se inflamaba debido a la presencia de impurezas del naftol o del agente dispersante que se agrega (39).

##### 4.7.1 Inflamabilidad.

La inflamabilidad de la sustancia se evalúa en base a la observación del transcurso de la reacción mediante un número BZ determinado según los siguientes principios:

Tabla 4.1

#### NUMEROS ESTIMATIVOS DE FLAMABILIDAD

- Si la sustancia no se incendia.	BZ = 1
- Encendido corto pero la sustancia se apaga pronto	BZ = 2
- Un encendido local o incandescencia con un desplazamiento pequeño.	BZ = 3
- Incandescencia total sin que la chispa se propague o una descomposición lenta sin flama.	BZ = 4
- Se incendia en forma de luces artificiales o una flama lenta.	BZ = 5
- El material se quema muy rápido con flama presente o una descomposición rápida sin flama.	BZ = 6

La temperatura de inflamabilidad (TzIPO) se determina mediante el método modificado en el Instituto de Industria Orgánica (IPO): PN-69/c-89022 y mediante el método de Marcuson (TzM) adaptado: PN-65/c-04008. El método TzIPO consiste en el calentamiento de muestras de un gramo en probetas metálicas cerradas con tapa, las probetas están colocadas en un bloque metálico calentado con electricidad a velocidad de  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  mediante un programador electrónico de temperatura. La modificación citada consiste en un cambio en el método de calentamiento de las probetas y en el método de incendiar los gases que se desprenden de la muestra. En el método IPO la llama del quemador se mueve por encima de la probeta descubierta y en caso de falla o incendio se vuelve a tapar. (40).

La temperatura de autoincendio (Ts) se determina mediante el método elaborado por Zyto en el Instituto de Industria Orgánica (Polonia). El esquema del aparato se muestra en la figura 4.4.

El análisis termogravimétrico se ha elaborado aplicando un derivatógrafo. Para cada una de las muestras examinadas del pigmento verde B (PGB), se obtuvieron en los diagramas las siguientes funciones simultáneamente: cambio de temperatura (t), cambio de peso (TG), velocidad de cambio de peso (DTG), la velocidad de cambio de calor (DTA). Figuras 4.5 a 4.8. Las condiciones del aparato fueron 100mg, T  $150^{\circ}\text{C}$ , DTA 1/5, TG 100mg, velocidad de calentamiento  $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta  $500^{\circ}\text{C}$ , la velocidad de decaimiento de la cinta fue de 1 mm/min (40).

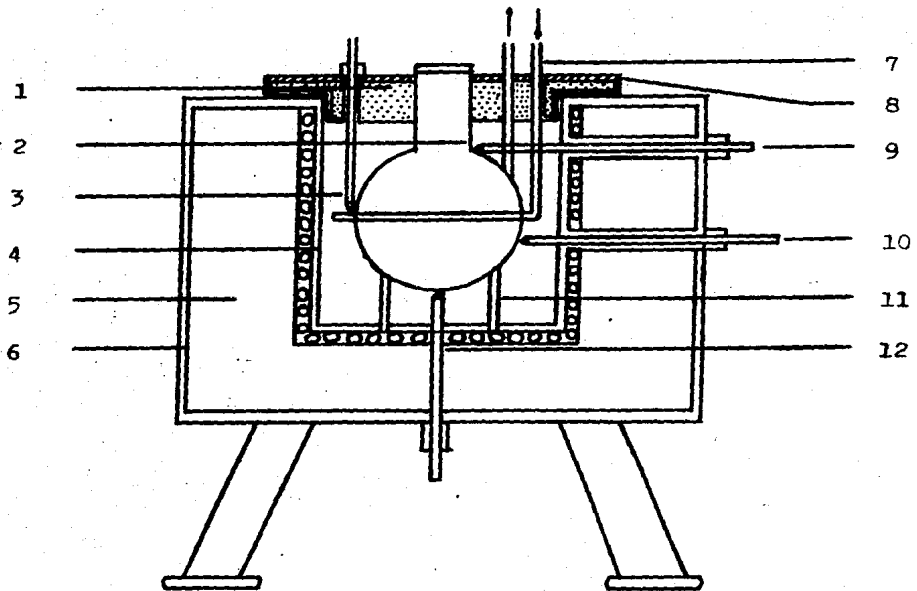


Fig: 4.4 Horno electrico. 1.-Tapa de horno, 2.-Cámara de quemador, 3.-Termopar de dirección, 4.-Cámara interior, 5.-Aislador térmico, 6.-Cubierta exterior 7.-Estufa de aire, 8.-Tabla de asbesto, 9,10.y 12 Termopares de medición, 11.- Soporte

Los resultados típicos de estas pruebas se indican resumidas en la tabla 4.2 mismos que se derivan de las gráficas correspondientes (fig: 4.5 a 4.8).

Analizando los resultados y las cualidades incendiarias del pigmento verde B se observa que este pigmento es susceptible al calentamiento. A temperaturas de 20 a 100°C se evapora entre 2.5 y 5% de los elementos volátiles, incluyendo agua. La primera reacción exotérmica aparece a temperaturas de 220 a 230°C y para la muestra proveniente de la URRS desde una temperatura de 205°C. Esta reacción se desarrolla en un lapso de tiempo bastante corto y ocasiona una descomposición violenta del pigmento, que se efectúa a 270-280°C. Durante la reacción exotérmica la masa del pigmento se reduce en 16 a 20% como resultado del desdoblamiento del grupo NO.

Entre 290 y 430°C se realiza la pérdida de masa como resultado de la oxidación y destrucción de la molécula. A temperaturas mayores a 430°C se quema el resto de la muestra, esto está en relación con la cantidad de masa que se pierde. En total hasta la temperatura de 480°C se consume el 60% de la masa de la muestra examinada.

Las observaciones revelan que la descomposición se realiza muy rápido, el pigmento se carboniza, se desprende gran cantidad de humo inflamable y gases verdosos. Durante la descomposición del pigmento verde B aparece una fuente de encendido en forma de fuego de chispa o de brasa, en este momento se enciende y el sistema completo se vuelve en llamas.

Tabla 4.2  
 CUALIDADES INCENDIARIAS DEL PIGMENTO VERDE B

Nombre de la prueba	T de des- composi- ción (°C)	T de in- cendio TzIPO (°C)	T de in- cendio Marcouson (°C)	T de auto- incendio (°C)
PGB 45	275	278	188	580
PGB 76/81	265	268	190	570
PGB comercial	260	260	193	560
PGB URSS	270	276	201	580

Nombre de la prueba	DTG/DTA			% de cam- bio de pe- so (TG)
	Inicial (°C)	Max (°C)	Fin (°C)	
PGB 45	230	280	290	16
PGB 76/81	220	270	280	16
PGB comercial	220	270	285	19
PGB URSS	205	270	280	20

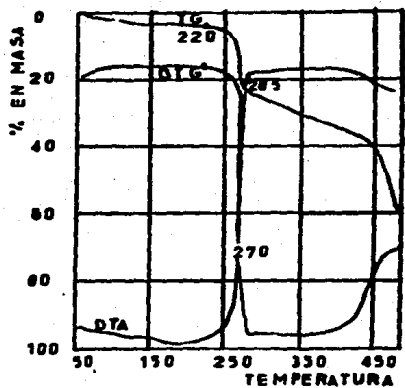


Fig: 4.5 PGB comercial

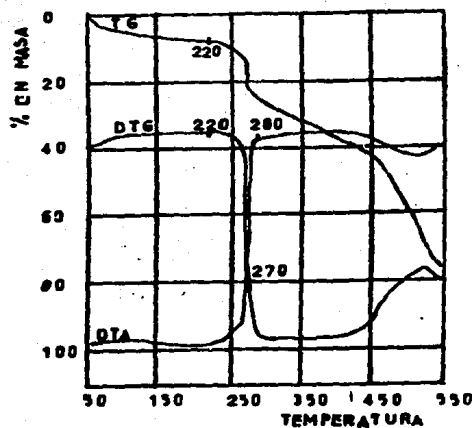


Fig: 4.6 PGB de paquete 76/81

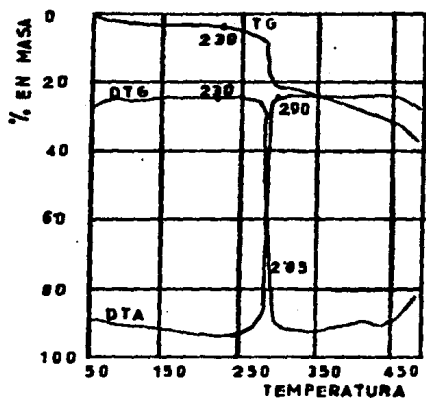


Fig: 4.7 PGB 45

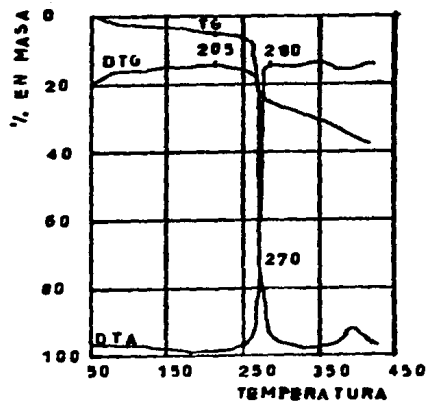


Fig: 4.8 PGB de la URSS



#### 4.7.2 Explosividad.

El análisis de las cualidades explosivas del pigmento verde B se ha desarrollado mediante el método y equipo elaborado en el Instituto de Industria Orgánica. El esquema del aparato se muestra en la figura 4.9.

El límite de explosividad (superior e inferior) abarca el intervalo de concentraciones de ingredientes inflamables en la mezcla homogénea con el oxidante, donde la reacción iniciada por la fuente de incendio puede extenderse en forma de llamas progresivas. El límite superior de la explosividad para polvos, prácticamente no es determinado pues no es posible asegurar la formación de una nube homogénea de polvo con una concentración mayor de  $10 \text{ Kg/m}^3$  de aire. Para analizar el límite inferior de explosividad (DGW) se ha aumentado la presión en la cámara hasta 50 Kpa.

El pigmento analizado es una sustancia flamable y cuando una parte se prende ésta se expande y se quema toda su masa, el incendio se acompaña de un humo espeso y abundante con un ruido característico. También se ha comprobado la susceptibilidad del pigmento a los golpes. De 10 muestras sometidas a prueba, 6 de las que correspondían al pigmento verde B-45 se carbonizaron (40).

La resistencia a los golpes se ha analizado mediante la prueba de acuerdo a la norma de Polonia BN-62/6091-01, la cual consiste en dejar caer un peso de 10Kg desde una altura de un metro. El comportamiento de la prueba se evalúa como positiva

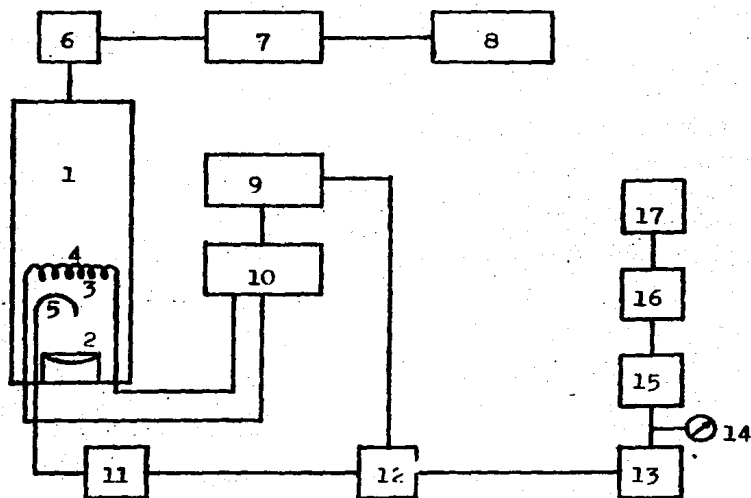


Fig: 4.9

Esquema del equipo para examinar la explosividad de los polvos: 1.- Cámara de combustión, 2.- Depósito de polvos, 3.- Electrodo, 4.- Fuente de encendido, 5.- Tobera pulverizadora, 6.- Tensómetro de presión, 7.- Amplificador, 8.- Registrador, 9.- Aparato electrónico de mando de sistema productor de la nube y puesta de funcionamiento de la fuente de encendido, 10.- Generador de chispa o transformador, 11.- Válvula de retención, 12.- Válvula electrónica de cierre, 13.- Filtro de aire, 14.- Manómetro, 15.- Estabilizador de presión, 16.- Depósito de aire, 17.- Compresor.

si después de haber caído la pesa, la sustancia explota, se incendia, chispea, ahuma o se carboniza; es decir, se descompone. La susceptibilidad a los golpes del pigmento verde B se caracteriza en base a los resultados positivos de las pruebas, mediante el número estimativo BZ según las siguientes bases:

Tabla 4.3

SUSCEPTIBILIDAD A LOS GOLPES

<u>RESULTADO</u>	<u>(BZ)</u>
De 0 a 1 pruebas positivas	1
De 2 a 5 pruebas positivas	2
De 6 a 10 pruebas positivas	3
Al menos una prueba con detonación	4

Tablas 4.4

CUALIDADES EXPLOSIVAS DE LAS MUESTRAS DEL PIGMENTO

VERDE B

Nombre de la muestra	<u>FUENTE DE ENCENDIDO</u>						<u>Susceptibilidad</u> (BZ)
	<u>Resistencia espiral de filamento</u>			<u>Encendido de cabeza</u>			
	DGW (g/m <sup>3</sup> )	SW (g/m <sup>3</sup> )	Pmax (kPa)	DGW (g/m <sup>3</sup> )	SW (g/m <sup>3</sup> )	Pmax (kPa)	
PGB (45)	60	650	420	60	900	580	3
PGB 76/81	60	500	540	40	750	615	1
PGB Comercial	55	650	560	40	800	580	1
PGB URSS	55	750	560	40	550	590	1

Las muestras examinadas tienen capacidades explosivas. Los límites inferiores de explosividad (DGW) se miden en el intervalo de 40 a 60  $\text{g/m}^3$ , dependiendo del tipo de fuente de encendido que se utilice. Cuando se usa la cabeza explosiva se obtienen valores menores de los límites inferiores de explosividad como se observa en la tabla; valores mayores de la concentración explosiva (SW) y presiones explosivas menores que al utilizar el filamento de espiral incandescente. Esto se explica porque la cabeza explosiva crea varios puntos activos de encendido en la nube de polvo de pigmento. (33,40)

#### 4.8 Control de riesgos de operación.

Los resultados mencionados indican que el pigmento verde B es un producto peligroso, tanto desde el punto de vista de la amenaza de incendio como de explosión, por tal motivo hay que tomar precauciones en el proceso y su operación.

El grado de peligrosidad en el secado (Tr) involucra la suma de los números estimativos (BZ) obtenidos mediante las pruebas de flamabilidad (tabla 4.1) y encendido (tabla 4.5), éstos se estiman de la siguiente forma:

Tabla 4.5

<u>NUMEROS ESTIMATIVOS DE ENCENDIDO</u>	
<u>RESULTADOS DE LA PRUEBA</u>	<u>(BZ)</u>
Ausencia de encendido a 360°C	1
Encendido a 360°C	2
Encendido a 330°C	3
Encendido a 300°C	4
Encendido a 270°C	5
Encendido a 240°C	6

La estimación global proporciona el grado de peligrosidad en el secado: BZ de encendido + BZ de flamabilidad = Estimación global.

ESTIMACION GLOBAL	GRADO DE PELIGROSIDAD EN EL SECADO
2 a 4	Tr 0 no flamable en el secado
5 a 7	Tr 1 poco flamable en el secado
8 a 10	Tr 2 flamable en el secado
11 a 12	Tr 3 muy flamable en el secado

La suma de los números estimativos para el pigmento verde B da un valor de estimación global de 10, lo cual clasifica a este pigmento como peligroso con Tr 2, es decir como una sustancia flamable en el secado.

El grado de peligrosidad para la operación de molienda (Ma) también se calcula en base a los números estimativos

obtenidos de las pruebas de flamabilidad (tabla 4.1) y susceptibilidad a los golpes (tabla 4.3) la correlación es definida en la tabla 4.6. En base a la misma el pigmento verde B se define como peligroso en la molienda, Ma=2, flamable (40).

Tabla 4.6  
PELIGRO DE INCENDIO EN EL PROCESO DE MOLIENDA

PRUEBA DE INCENDIO (BZ)	PRUEBA DE SUSCEPTIBILIDAD A GOLPES (BZ)	GRADO DE PELIGROSIDAD
1 - 2 3	1 - 2 1	Ma=0 No flamable en molienda
1 - 2 3	3 2	Ma=1 Poco flamable en molienda
4 - 5 3	1 3	Ma=2 Flamable en molienda
4 - 5 1 - 6 6	2 - 3 4 1 - 3	Ma=3 Muy flamable en la molienda

En base a la información presentada se infiere que en los equipos de molienda y secado es necesario tener un buen control de temperatura de alimentación. Los molinos de alta velocidad deben contener redes de protección en las alimentaciones para impedir la entrada de hilos o fajas provenientes de las telas de filtración, éstos pueden causar un calentamiento local del

pigmento asentado en ellos por la gran fricción e imposibilidad de la libre circulación del pigmento molido. Provocando descomposición térmica y en la fase posterior, su incendio (41).

Todos los equipos en los que el pigmento verde B esté en movimiento, deben estar protegidos contra electricidad estática por medio de una conexión a tierra como ya se detalló anteriormente.

En 1972 se hicieron análisis sobre electrificación de pigmentos y se estableció que de los 11 pigmentos sometidos a prueba el pigmento verde B destaca por su gran resistencia al corte que es aproximadamente  $1 \times 10^{12}$   $\mu\text{m}$ . También tiene una mayor electricidad comparada con otros pigmentos en las condiciones de molienda 10 c/Kg y se caracteriza por su gran acumulación de carga electrostática. Los cálculos han demostrado que la energía electrostática de la carga del sistema de producción en el proceso de molienda puede sobrepasar el valor de la energía mínima de encendido y crear una amenaza de incendio y explosión a partir de las descargas disruptivas (42,43).

Se propone eliminar el peligro de descomposición, incendio y explosión en la producción del pigmento verde B, mediante las siguientes medidas de control:

- Enfriar el pigmento por lo menos a  $40^{\circ}\text{C}$  después del secado.
- Antes de alimentar el pigmento al molino, enfriarlo a temperatura ambiente (la temperatura ha de ser vigilada y controlada en toda la masa del pigmento).

- Todos los sistemas que contengan pigmentos en movimiento deben estar conectados a tierra: molinos, secadores, tuberías, etc.
- Revisar si las redes de los molinos no han sido dañadas o que haya acumulación de suciedad mecánica en tolvas, molino, mantas, etc.
- Mantener la velocidad del molino por debajo de 10000 rpm.
- Mantener el pigmento en una atmósfera de gas neutro o inerte:  $N_2$  o  $CO_2$ . Con el objeto de tener una concentración de oxígeno baja (menos del 8%).
- No permitir que se acumulen sedimentos de polvo en: el equipo, instalaciones eléctricas o en el ambiente de trabajo.

La atmósfera protectora de gas neutro se puede lograr de la siguiente manera:

- Conduciendo al molino gas de combustión frío.
- Conduciendo gas apropiado desde el depósito.
- Añadiendo al pigmento  $CO_2$  sólido durante su carga al molino, el cual al evaporarse forma una atmósfera protectora y al mismo tiempo refrigera intensamente al pigmento molido; sin embargo, esto altera el costo del producto.

#### 4.9 Medidas preventivas.

A fin de minimizar riesgos y eliminar en lo posible accidentes, se sugieren como medidas preventivas adicionales de actos inseguros, los requerimientos considerados como básicos en



una planta de pigmento verde B, desde su etapa de planeación hasta el envío del producto final a los usuarios:

- Facilidad para recibir, inspeccionar y distribuir todo material que se recibe o sale de la empresa:  $\beta$ -naftol, ácido sulfurico, nitrito de sodio, carbonato de sodio, ácido clorhídrico, sulfato de fierro, bisulfito de sodio e hidróxido de sodio.
- Rutas cortas y directas de las áreas de almacenamiento y hacia éstas, para proporcionar un movimiento y almacenamiento eficiente.
- Buena planeación de maquinaria y equipos para colocar el material al alcance de los obreros.
- Libre acceso a los equipos que necesitan una adecuada entrega, salida de material y desperdicios: filtro, reactor, molino, etc.
- Un agrupamiento de operaciones unitarias para que el movimiento de material sea tan corto como sea posible con un mínimo de retroceso. Tomando en cuenta que es necesario un libre movimiento de este, (espacios y pasillos bién delimitados por donde el material se transporta).
- Facilidad de almacenamiento para el material en proceso entre las operaciones.
- Cuartos de depósito para herramientas con facilidad de recibir, entregar, inventariar y dar mantenimiento.
- Facilidad para empacar el producto terminado en bolsas de papel de cuatro hojas, en tambores de fierro y cuñetas

de cartón. Todos ellos con una bolsa de polietileno en el interior.

- Sustituir en lo posible el transporte manual por el transporte mecánico (menor: número de accidentes, costos unitarios y tiempo de operación).

## 5 DISCUSION

Los pigmentos son sólidos que imparten color e insolubles en el medio que se aplican. Es necesaria una dispersión o molienda para incorporarlos.

El primer pigmento orgánico surgió en 1899 (rojo litol), en 1902 aparece el rojo laca C y hasta 1921 aparece registrado el pigmento verde B; sin embargo, se tiene conocimiento que desde la época de los egipcios ya se utilizaba una gran variedad de pigmentos, en su mayoría minerales.

Los pigmentos absorben la luz visible y es por esta razón que aparecen coloreados. Si la absorción es selectiva se observará el color complementario correspondiente a la longitud de onda no absorbida. Esta absorción está asociada con el tipo de molécula y el color aparece cuando la molécula es excitada por la luz visible (dependiendo de los grupos cromóforos y auxocromos que contenga).

Las propiedades que caracterizan a los pigmentos son: color básico, color secundario, intensidad, poder cubriente, dispersabilidad, textura, brillo, sangrado, fluidez, forma de las partículas, tamaño, índice volumétrico; estabilidad al calor, luz, humedad, reactivos químicos y agentes atmosféricos.

Los pigmentos verdes más comunes son los verdes cromo (mezcla de azul de hierro y amarillo cromo), el óxido de cromo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y entre los orgánicos encontramos el verde ftalocianina clorado y el verde de ftalocianina bromado (matiz más amarillo que el

clorado) el pigmento verde B tiene alta resistencia a ácidos y álcalis, pero presenta el inconveniente de no ser resistente a la intemperie en los recubrimientos de superficie en los recubrimientos de superficie (acabados exteriores), por esta razón esta siendo sustituido por el verde de ftalocianina en los últimos años.

La materia prima en la producción del pigmento verde B es el beta-naftol, del cual aparecen como distribuidores las siguientes compañías:

BASF MEXICANA S.A. DE C.V.	(D)
CYANAMID DE MEXICO S.A. DE C.V.	(D)
DEGUSSA MEXICANA S.A. DE C.V.	(D)
HELM DE MEXICO S;A. DE C.V.	(D)
QUIMICA HOECHST DE MEXICO S.A. DE C.V.	(D)

La naftalina o naftaleno es la materia prima para elaborar el B-naftol, éste se fabrica (F) por:

CARBOQUIMIA BLACK S.A. DE C.V.	(F)
INDUSTRIA MINERA MEXICANA S.A.	(F)

Como distribuidores (D) aparecen:

MATERIAS PRIMAS S.A. DE C.V.	(D)
PROVEQUIM S.A. DE C.V.	(D)
SOLVENTES Y PRODUCTOS QUIMICOS S.A.	(D)

La preparación del pigmento verde B es la esperada de acuerdo a su estructura, llama la atención la formación del complejo ferroso a través de un intermediario soluble, producto del 1-nitroso-2-naftol y  $\text{NaHSO}_3$  que mejora el rendimiento, y la

clorado) el pigmento verde B tiene alta resistencia a ácidos y álcalis, pero presenta el inconveniente de no ser resistente a la intemperie en los recubrimientos de superficie en los recubrimientos de superficie (acabados exteriores), por esta razón esta siendo sustituido por el verde de ftalocianina en los últimos años.

La materia prima en la producción del pigmento verde B es el beta-naftol, del cual aparecen como distribuidores las siguientes compañías:

BASF MEXICANA S.A. DE C.V.	(D)
CYANAMID DE MEXICO S.A. DE C.V.	(D)
DEGUSSA MEXICANA S.A. DE C.V.	(D)
HELM DE MEXICO S.A. DE C.V.	(D)
QUIMICA HOECHST DE MEXICO S.A. DE C.V.	(D)

La naftalina o naftaleno es la materia prima para elaborar el B-naftol, éste se fabrica (F) por:

CARBOQUIMIA BLACK S.A. DE C.V.	(F)
INDUSTRIA MINERA MEXICANA S.A.	(F)

Como distribuidores (D) aparecen:

MATERIAS PRIMAS S.A. DE C.V.	(D)
PROVEQUIM S.A. DE C.V.	(D)
SOLVENTES Y PRODUCTOS QUIMICOS S.A.	(D)

La preparación del pigmento verde B es la esperada de acuerdo a su estructura, llama la atención la formación del complejo ferroso a través de un intermediario soluble, producto del 1-nitroso-2-naftol y  $\text{NaHSO}_3$  que mejora el rendimiento, y la

adición de agentes dispersantes antes de la neutralización, que favorecen su precipitación.

Los procesos del pigmento verde B que aparecen registrados en la literatura no son continuos, sino intermitentes.

Es conveniente hacer notar que muchos pigmentos se preparan en una misma instalación, alimentando al reactor la materia prima para obtener el producto deseado y de aquí se pasan a tanques de precipitación o cristalizadores, para después pasar a un filtro y posteriormente al secador. Entre estos tenemos los pigmentos que se preparan vía sales de diazonio.

El pigmento queda caracterizado por medio de una serie de pruebas que revelan el tipo y calidad del mismo, estas pruebas se realizan en la industria dependiendo de la aplicación que se le de al pigmento.

Debido a sus propiedades explosivas es necesario tomar precauciones en el diseño, proceso y manejo de este pigmento.

En caso de que suceda un accidente la empresa pierde prestigio y temporalmente calidad en el producto terminado.

Las estadísticas muestran la necesidad de destinar cierto capital para fines de seguridad, si no se destina o no se le toma importancia, la empresa a largo plazo pierde mucho más.

Desde el momento de proyectar una empresa es necesario tomar en cuenta la seguridad industrial: ¿dónde se instalará la fábrica dependiendo de los riesgos propios y exteriores, riesgos de transporte, a y de empresas vecinas, etc.? ¿cuáles son los equipos u operaciones unitarias más peligrosas? ¿dónde colocaremos las oficinas y edificios ocupacionales para disminuir ries-

gos? ¿cuáles son los espacios mínimos para que los trabajadores puedan circular, almacenar y/o transportar las materias primas, productos en proceso, terminados, y de desecho? ¿cuáles son los pasos a seguir para mantener una empresa limpia, ordenada y con un ambiente de trabajo agradable?.

En lo que respecta a la seguridad del pigmento verde B, tal parece que los problemas de flamabilidad y como consecuencia pérdida del producto, se iniciaron en Polonia por utilizar un molino de 12 000 rpm. lo cual junto con otros factores que influyeron, tales como residuos de lona de los filtros y falta de conexiones a tierra hicieron necesaria una investigación de las propiedades combustibles y explosivas de este pigmento.

Es necesario tener presente que este pigmento una vez que se incendia, la llama se esparce envolviendo toda la masa, produciéndose la descomposición total del mismo. El incendio se acompaña de un humo espeso y abundante con un ruido característico. Por estas razones se hicieron estudios de este pigmento en aparatos electromagnéticos verticales, con capas unitarias ferromagnéticas y partículas de  $(1.5 \text{ a } 4.8) \times 10^{-6} \text{ m}$ . (44).

El pigmento verde B se considera no tóxico, con un valor de dosis letal media ( $LD_{50}$ ) estimada de más de 10 g/kg. Sin embargo esta dosis letal media puede disminuir hasta un valor de 400 mg/kg si pensamos que en un momento dado se puede hidrolizar produciendo 1-nitroso-2-naftol libre (10). El valor cancerígeno de este pigmento no ha sido determinado y mientras no se determina se deben de usar los equipos de seguridad indivi-

dual (mascarillas etc.) ya que en terminos generales el humano es más vulnerable que cualquier espécimen de prueba. Sin olvidar que el cáncer es curable si se detecta a tiempo.



6 RESUMEN

Se presentan los antecedentes de caracter general de la teoría del color, característica de los pigmentos y su control de calidad (cap. 1), con énfasis en el pigmento verde B, sus propiedades, usos (cap. 2) y obtención industrial (cap. 3).

La seguridad en proceso y manejo se analiza desde el origen de siniestros y su repercusión económica hasta la protección personal y riesgos específicos de su operación productiva (cap. 4).

Se presentan los capítulos 5 y 7 de discusión y conclusiones, de la información que por su análisis y enfoque se consideró más relevante, así como la bibliografía consultada para la realización de este trabajo.

## 7 CONCLUSIONES

Los objetivos planteados se cumplieron satisfactoriamente.

Las sugerencias para control de riesgos y seguridad en el manejo del pigmento verde B se postulan en el capítulo 4 como contribución inicial a la elaboración de normas definitivas.

Las pruebas para evaluación de riesgos son indispensables y de máxima importancia para este producto.

El pigmento verde B es una sustancia peligrosa por sus propiedades flamables, incendiarias y explosivas, su susceptibilidad se incrementa en presencia de impurezas o contaminantes de origen textil.

Este pigmento es sensible a golpes y calentamiento, debe manejarse a temperatura ambiente evitando su contacto con posibles fuentes de ignición.

Su proceso de obtención es intermitente, el equipo se utiliza para manufacturar en forma combinada otros compuestos afines en operaciones requeridas.

El secado la dispersión o molienda son indispensables para los pigmentos y constituyen las operaciones más riesgosas para el pigmento verde B.

Todos los equipos y estructuras deben derivarse a tierra para prevención de electricidad estática.

El pigmento verde B en concentraciones apropiadas causa explosiones. Su acumulación en equipo, maquinaria o instalaciones eléctricas no es permisible arriba de 40 g/m<sup>3</sup> de aire.

Se debe capacitar constantemente al personal y mantenerlo informado de programas preventivos para evitar condiciones de operación y manejo inseguros en todas las áreas y etapas involucradas en el proceso, incluyendo recepción y transporte de material hasta la distribución y manejo por parte del usuario.

La responsabilidad del profesionista en el área de la química no excluye el equilibrio entre pérdidas por siniestros y la vida humana.

BIBLIOGRAFIA

- 1 Thorpe E., "Enciclopedia de Química Industrial".  
Vol. V. Segunda edición  
Ed. Labor S.A.  
Barcelona (1923)
- 2 Bruslirvell W., "Química y Tecnología de los Pigmentos".  
Tecnología Industrial (pinturerías).  
México (1960)
- 3 Allen R., "Colour Chemistry".  
Lord Tedder, FRSE.  
Great Britain (1971).
- 4 Inman C. & col., "Pigment Green B".  
Pigment Handbook, Vol. 1  
Patton, Temple C. (Review)  
New York (1973)
- 5 Parker D., "Enciclopedia de la Química Industrial".  
Vol. VII, Tecnología de los recubrimientos.  
de superficie. Ed. URMO.  
España (1970)
- 6 Roberta A. & col., "American Standards for Testing Materials".  
ETAFF  
U.S.A. (1985).

- 7 Boletín Técnico., "Humectantes y Dispersantes"  
Promotores y Catalizadores Orgánicos S.A.  
Kalostoc Edo. de México. (1986)
- 8 Compins A., "Tecnología Química de los Barnices y Pinturas"  
Reverté S.A.  
Barcelona (1960)
- 9 Shaw B., "Introducción a la Química de Superficies y Coloides"  
Segunda edición.  
Ed. Alhambra  
España (1977)
- 10 Patton Temple C., "Pigment Handbook".  
Vol. I ., Properties and Economics.  
John Wiley and Sons  
New York (1973)
- 11 Klug H. & col., "X Ray Diffraction Procedures".  
3rd. Ed. J. Wiley & Sons  
New York (1962)
- 12 Valentine L., "Measurement of Particle Size with the Coulter Counter". Peintures, Pigments, Varnis, 39  
4,214-216., abril (1963).
- 13 Allen J. & col., "The Permeability Method for the Measurement of Surface Areas of Fine Powders"  
J. Chem. Educ. 31, 354-356 (1954)

- 14 Brunauer S. & col., "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers". J. Amer. Chem. Soc., 60, 309 (1938)
- 15 Smith J., "Ingeniería de la Cinética Química".  
Segunda edición., CECSA  
México (1980)
- 16 Carr W., Oil Colour Chem. Assoc., 50, 1115 (1967)
- 17 Kittel H., "Pigmente".  
Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft.  
Stuttgart (1960)
- 18 Moser F. & col., "Phthalocyanine Compounds".  
American Chemical Society (monograph No  
157)., Reinhold. New York (1963)
- 19 Windholz M. & col., "The Merck Index 10th. Edition"  
Merck and Co., Inc.  
Rahway, N.J. (1983)
- 20 Brewster R., "Organic Chemistry".  
Third edition.  
Englewood Cliffs.  
New York (1961)
- 21 Finar I., "Organic Chemistry"  
6th. edition.  
U.S.A. (1973).

- 22 Willard H. y col., "Métodos Instrumentales de Análisis"  
Editorial CECSA  
México (1984)
- 23 Lubs H., "The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments".  
Reinhold publishing corporation  
New York (1955)
- 24 Venkatarama K., "The Chemistry of Synthetic Dyes".  
Vol. I, V, VI, VII, Academic Pres Inc.  
New York (1952)
- 25 Badische Anilin and Soda Fabrik (BASF) ., "Process for the  
Preparation of Green Pigments",  
Ger. Offen: 356 973, 12 august. 1922  
B98 102, 27 january 1921
- 26 Allen E. & col., "Process of Making an Iron Compound of  
Nitroso- beta-Naftol"  
U.S.A. Patent: 2 127 374, 16 Aug. 1938  
4 300, 31 January 1935
- 27 Brizzolara A. & col., "Process of Making Green Pigment"  
U.S.A. Patent: 2 092 750, 14 Sept. 1937  
4 304, 31 January 1935
- 28 Huey W. and Drautz W., "Pigment Green and Process for Produ-  
cing the Same".  
U.S.A. Patent: 2 454 453, 23 Nov. 1948  
637 784, 28 Dic. 1945

- 29 Horning S. (Dupont).. "Nitroso beta-Naftol Iron Pigment and Process of Making it"  
U.S.A. Patent: 2 259 641, 21 Oct. 1941  
275 797, 26 May. 1939
- 30 Perry J., "Manual del Ingeniero Químico".  
Vol. II, Traducción al español 3rd. edition en inglés. Ed. UTEHA  
México (1982)
- 31 Ruiz J y col., "Conocimientos Básicos de Higiene y Seguridad en el Trabajo".  
Ed. Deuto S.A.  
España (1978)
- 32 Handley W., "Manual de Seguridad Industrial"  
Primera edición en español.  
Mc. Graw Hill.  
México (1980)
- 33 Massuet V., "La Lucha Contra el Polvo en la Industria"  
Ed. Cedel.  
Barcelona (1969)
- 34 Vladimiro H. y col., "Reglamento General de Seguridad e Higiene en el Trabajo".  
Dirección general del trabajo y prevención social., México (1985)
- 35 Aguilar M. y col., "Curso de Diseño de Seguridad en Plantas de Proceso"., Dpto. de Ingeniería Química  
Fac. Química (1986)



- 36 Himmelblau D., "Principios y Cálculos Básicos de la Ingeniería Química", Primera edición en español  
Ed. CECSA  
México (1981)
- 37 Blake R., "Seguridad Industrial".  
Septima edición., Ed. Diana.  
México (1980)
- 38 Ediciones Andrade S.A., "Nuevo Reglamento de Higiene del Trabajo". México D.F. (1986)
- 39 Ray H. & col., "The Ball Mill for Pigment Dispersion and Grinding". Chem. Eng. Progress. 55, 8, 59-63  
(1959)
- 40 Piotrowski T. & col., "Fire Hazard in Manufacture and Processing of Pigment Freen B"  
Przem. Chem., 62, 6, 350-354..  
Polonia (1983)
- 41 Patton T., "Paint Flow and Pigment Dispersion"  
2 nd. edition.  
John Wiley and Sons  
New York (1979)
- 42 Kowalski J., "Badania nad Elektryzacja Barwników"  
Przem. Organicznego (IPO)  
Warszawa (1972)
- 43 Tokkyo K., "Optical Information Recording Material"  
Jap. Patent: 60 36,188., 25 Feb. 1985  
83/ 144,679.. 08 Aug. 1983

44 Kosyakova V. y col., "Experimental Study of the Grinding of Nitrogen Pigments in Vortical Electromagnetic Appar".

Khim. Mashinostr. 96, 79-82

Moscow (1980).