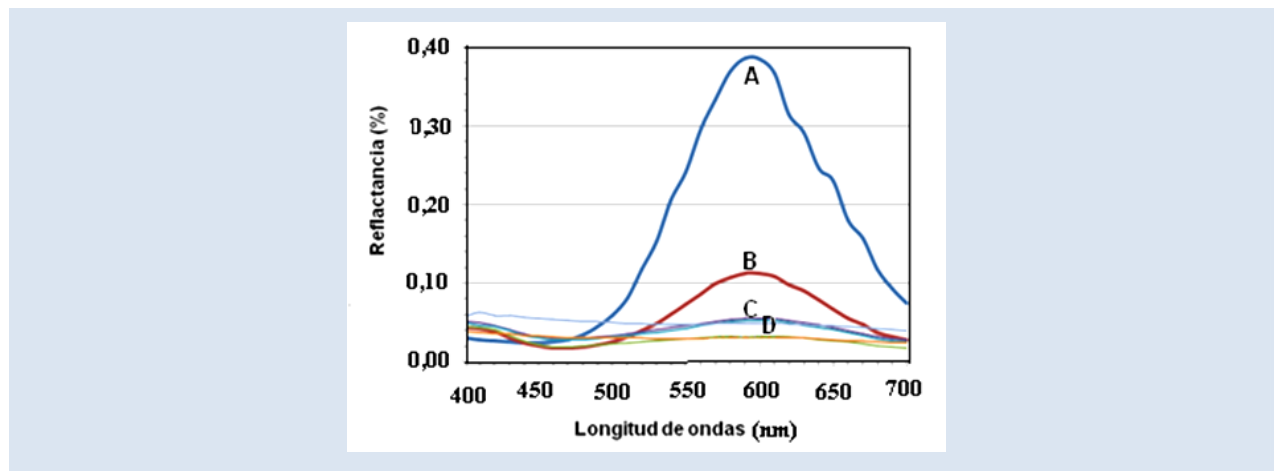


## EFECTO DE LA PLATA SOBRE EL PROCESO DE SÍNTESIS POR FUSIÓN DE UN PIGMENTO DEL TIPO AZUL ULTRAMARINO

Wilmer Castillo<sup>1</sup>, Luis González<sup>1</sup>, Selene Sánchez<sup>1</sup>, Freddy Ocanto<sup>2</sup>, Carlos F. Linares<sup>2\*</sup>

1: Instituto Universitario de Tecnología de Valencia, Departamento de Química, Valencia, Edo. Carabobo  
2: Laboratorio de Catálisis y Metales de Transición. Facultad de Ciencias y Tecnología. Departamento de Química. Universidad de Carabobo. Bárbula. Edo. Carabobo. Apartado Postal 3336. Venezuela.

\* e-mail: [clinares@uc.edu.ve](mailto:clinares@uc.edu.ve)



### RESUMEN

Se realizó la síntesis de pigmentos inorgánicos del tipo azul ultramarino a partir de la mezcla de zeolita A, carbonato de sodio, azufre elemental y contenido de plata entre un 0 al 5% p/p a una temperatura de 800°C por espacio de 4h. Los sólidos fueron caracterizados por las técnicas de difracción de rayos X (DRX), infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) y espectroscopia de reflectancia de UV a fin de verificar la estructura y coloración de los materiales obtenidos. Los resultados mostraron que la presencia de plata en la mezcla no afecta la estructura sodalita pero afecta la coloración azul del pigmento. Esto puede deberse a la formación de sulfuro de plata, lo cual impidió la formación de los polisulfuros responsables del color y del intercambio de los iones plata por sodio en la estructura de la sodalita.

**Palabras Claves:** Azul ultramarino, Plata, Sodalita, FT-IR, DRX, Reflectancia Difusa

## EFFECT OF SILVER ON THE MELT SYNTHESIS PROCESS OF ULTRAMARINE BLUE-TYPE PIGMENTS

### ABSTRACT

Ultramarine blue-type inorganic pigments were synthesized using zeolite A, sodium carbonate, elemental sulphur and silver content between 0 and 5 % w/w at 800°C for 4 h. Solids were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) and UV-visible reflectance spectroscopy to verify the structure and colour of obtained materials. Results showed that the silver in the mixture does not disturb the sodalite structure but the blue colour is modified in this pigment. This could be due to the formation of silver sulphur which does not allow the formation of polysulphurs responsible of the colour and the exchange of silver ions by sodium cations in the sodalite structure.

**Keywords:** Ultramarine, Silver, Sodalite, FT-IR, XDR, Diffuse Reflectance

## 1. INTRODUCCIÓN

Un pigmento es un material que cambia el color de la luz que refleja como resultado de la absorción selectiva del color y que por lo general tienen propiedades especiales que los vuelven ideales para colorear otros materiales [1]. Por sus características, los pigmentos pueden ser orgánicos e inorgánicos.

Los pigmentos orgánicos, no suelen ser biodegradables y presentan por tanto un perfil ecológico y toxicológico poco favorable.

Por su parte, los pigmentos inorgánicos son compuestos basados fundamentalmente en metales de transición, que al tener variedad de estados de oxidación permite una gran diversidad de colores. Sin embargo, el empleo de metales pesados como plomo, cromo o níquel han limitado el uso de este tipo de materiales.

Una alternativa a estos pigmentos inorgánicos, lo constituyen los pigmentos del tipo azul ultramarino [2], ya que su potente color azul, lo hace útil en la formulación de detergentes y jabones, colores, plásticos y otros. Este pigmento tiene la gran ventaja de presentar una muy baja toxicidad.

El azul ultramarino ( $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2$ ) es un pigmento inorgánico derivado del mineral lapislázuli. Su organización estructural es similar a la sodalita, con átomos de azufre en las esquinas y en el centro de la unidad cúbica, cada uno rodeado tetraédricamente por cuatro átomos de sodio, y cada átomo de sodio unido a tres de oxígeno de la estructura tetraédrica. El color del azul es debido al radical de azufre ( $\text{S}_3^-$ ). Además del cromóforo azul ( $\text{S}_3^-$ ) existe también una pequeña proporción de otros radicales de azufre ( $\text{S}_2^-$  coloración amarilla y  $\text{S}_4^-$  coloración roja). Sin embargo no toda la caja es ocupada por cromóforos ya que algunos de ellos están ocupados por otra especie aniónica como sulfatos. Esta distribución puede ser posible debido a la alta flexibilidad de la estructura sodalítica y también por la rotación que genera el marco tetraédrico, permitiendo adaptarse al tamaño de la especie atrapada dentro la caja o jaula[3].

Durante la síntesis del azul ultramarino, la materia prima utilizada es usualmente caolín, carbonato de sodio, cuarzo, azufre y brea, la cual es calcinada a  $800^\circ\text{C}$  originando la estructura del silicoaluminatos polisulfurado de sodio. Según Landman y Wall[2], las reacciones químicas son complejas y se dan en

dos pasos: primero, bajo condiciones reductoras, donde se forma sulfuro de sodio por la reacción de carbonato de sodio y azufre. La segunda es la formación a altas temperaturas del azul ultramarino primario con la construcción de la caja tipo sodalita.

Asimismo, la coloración azul ultramarino de este tipo de compuesto puede ser variada mediante la modificación o intercambio con otros cationes de compensación que participen en la estructura básica del compuesto. Dos métodos son usualmente llevados a cabo para el intercambio catiónico en este tipo de sólidos: en medio hidrotérmico [4], y en solución sólida, calcinando la muestra a altas temperaturas el cual resulta más efectivo dependiendo del catión utilizado [4, 5].

Así, Kowalak et al [5] establecieron la influencia del catión en la estructura del azul ultramarino preparado a partir de la zeolita tipo A. Los resultados demostraron que la mezcla de varios cationes como  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{Ca}^{+2}$  con azufre elemental y álcalis, modificaron algunas propiedades tales como el color del producto obtenido y de la estructura según el tipo catión utilizado.

Por su parte, Booth et al. [6], determinaron el efecto del potasio como catión de compensación en las síntesis y propiedades del azul ultramarino. Para ello, se utilizó carbonato de potasio lo que dio como resultado una tonalidad rojiza en el pigmento. En este procedimiento se sustituyó alrededor de un 20% del sodio en la muestra patrón.

El objetivo de este trabajo es sintetizar, mediante el método de fusión, estructuras del tipo azul ultramarino utilizando una solución sólida con nitrato de plata en diferentes proporciones, y zeolita A como fuente de Si y Al, ya que se ha reportado que el intercambio, en medio hidrotérmico, con cationes Ag en la zeolita azul ultramarino origina una tonalidad verdosa muy apreciada en el campo de las pinturas artísticas [4].

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Síntesis de la estructura del tipo verde ultramarino

Se siguió el procedimiento utilizado por Booth et al [6] con algunas modificaciones. Para ello se tomó un gramo aproximadamente de zeolita A mezclado con azufre elemental y carbonato de sodio en relación molar  $\text{Na}_2/\text{S} = 1$ . El contenido total de

azufre se mantuvo en un 40% del peso de la zeolita. A la mezcla anterior, se añadió nitrato de plata sólido de manera tal que el porcentaje de plata, con respecto al contenido total de carbonato de sodio estuviese entre 0 y 5% en peso (Tabla 1). Esta mezcla se colocó en crisoles de porcelana y se introdujo en una mufla a 800°C por una hora. Una vez enfriado el crisol, la mezcla resultante se lavó con abundante agua destilada, se filtró y se secó a 80°C por 24h

**Tabla 1.** Síntesis de pigmentos tipo verde ultramarino

Código	Zeolita A ± 0,0001g	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ± 0,0001g	Azufre ± 0,0001g	AgNO <sub>3</sub> ± 0.0001g
0,0%Ag	1.0007	0.9218	0.4001	-----
0,3%Ag	1.0001	0.9218	0.4002	0.0027
0,7%Ag	1.0002	0.9218	0.4009	0.0066
1,2%Ag	1.0008	0.9224	0.4028	0.0110
2,2%Ag	1.0003	0.9217	0.4005	0.0202
3,3%Ag	1.0003	0.9228	0.4005	0.0300
4,4%Ag	1.0015	0.9225	0.4015	0.0402

### 2.2 Caracterización de los sólidos

Los sólidos anteriores fueron caracterizados mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) y difracción de rayos X (DRX) a fin de determinar la estructura y posibles fases contaminantes del azul ultramarino. Para la determinación del color resultante, los sólidos fueron analizados por espectroscopia de reflectancia difusa del estado sólido.

Para los estudios de FT-IR se utilizó un equipo Shimadzu, FTIR – 8400S. Durante la preparación de las muestras, una cantidad fija de sólido fue mezclada con KBr para la formación de una pastilla fina. Esta pastilla fue corrida en el equipo de FT-IR antes mencionado y grabado el espectro entre 4500 y 400 cm-1.

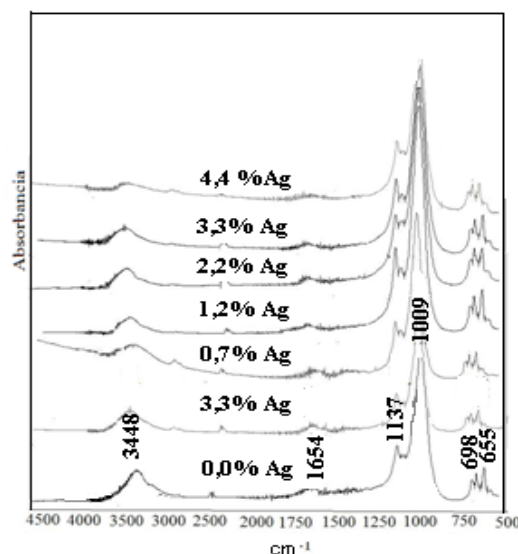
Los sólidos también fueron caracterizados mediante difracción de rayos X utilizando el método de polvo en un difractor Phillips PW 3442 con radiación de CuKα (1.54060 Å) entre 5 y 80o (2θ) con el fin de determinar la fase cristalina presente. Los espectros fueron analizados utilizando el programa PDFWIN

Los análisis de reflectancia difusa se llevaron a cabo

con un Miniscan XE plus system (modelo 4500L, geometría 45°/0°). El sólido, en forma de polvo, fue colocado en un portamuestra y analizado su espectro entre 400 y 700 nm. Se usó sulfato de bario como blanco para las corridas de los pigmentos.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los sólidos sintetizados con nitrato de plata fueron analizados, en un principio, por espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR). En la figura 1, se muestra los espectros obtenidos.



**Figura 1.** Espectro de infrarrojo para las muestras sintetizadas sin y con diferentes proporciones de plata

Tal como podemos observar, básicamente no existen diferencias en los espectros de las muestras sintetizadas con y sin plata. Los espectros de FT-IR corresponden con la estructura de la sodalita.

Algunas bandas pudieron ser identificadas, tal como se mencionan: una banda alrededor de 1050-950 cm-1, que coincide en todos los sólidos, ha sido adjudicada a las vibraciones asimétricas de los enlaces Si-O-Al presentes en la sodalita (azul ultramarino). Las dos bandas entre 700 y 600 cm-1 corresponden con los estiramientos simétricos de los enlaces Si-O-Al y son típicas de la estructura de sodalita [2,7,8].

Los sólidos del tipo azul ultramarino generalmente son identificados por una pequeña banda a 583 cm-1, la cual corresponde con la especie cromófera del radical azufre (S<sup>3-</sup>) responsable de color azul; sin embargo, en los espectros obtenidos de las muestras, esta banda no aparece bien definida; tal

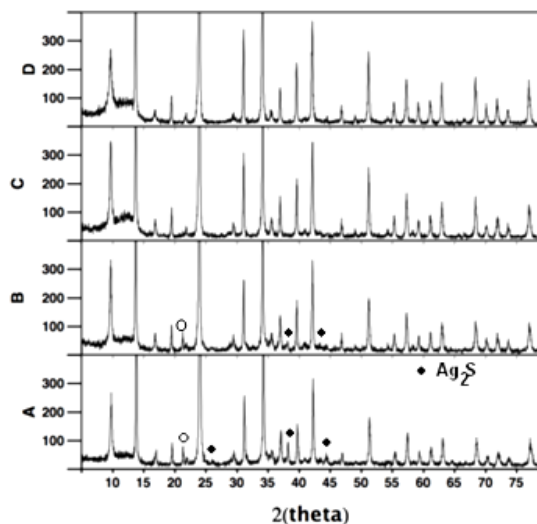
vez el ancho de la banda ubicada a 655 cm<sup>-1</sup> solapa dicha banda (S<sub>3</sub><sup>-</sup>)[2,7,8]. La tabla 2 resume las bandas determinadas.

**Tabla 2.** Bandas determinadas en los espectros de IR según figura 1

Bandas (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Referencias
3448	H <sub>2</sub> O	[2,7,8]
1654	H <sub>2</sub> O	[2,7,8]
1137/1009	Estiramiento asimétrico Si-O-Al	[2,7,8]
698/665	Estiramiento simétrico Si-O-Al	[2,7,8]

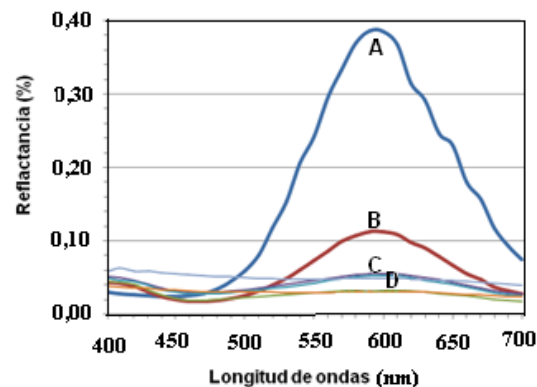
La figura 2 muestra los espectros de DRX de los sólidos sintetizados con y sin plata. Los espectros muestran el típico espectro de DRX de la sodalita como fase principal. Las muestras C y D, donde el contenido de plata es bajo, sólo muestran el difractograma del Azul Ultramarino (ICDD#46-0103). Para las muestras A y B, donde el contenido de plata es mayor, se observó la presencia, además de la fase Azul Ultramarino, la fase de sulfuro de plata (ICDD#-04-0774) y una fase no identificada (circulo sin relleno).

Esta fase de sulfuro de plata fue más intensa cuando el contenido de plata era mayor. El sulfuro de plata es producto de la reacción, en fase sólida, entre el nitrato de plata y el azufre elemental. El pigmento azul ultramarino [5] y sus variantes tienen como estructura fundamental a la sodalita, por lo tanto mediante estos análisis (FT-IR y DRX) no sería posible distinguir entre las diversas tonalidades que puede presentar esta estructura. Sin embargo, fue posible la identificación de fases contaminantes que están acompañando a la sodalita. Los sólidos también fueron analizados mediante reflectancia difusa del estado sólido (Figura3). Esta técnica muestra el espectro visible de estos sólidos y es muy útil ya que los sólidos presentan coloración en el visible. Estos espectros son el resultado de la coloración ejercida por el cromóforo de azufre enclaustrado dentro de la estructura sodalítica con los cationes extra estructurales del sólido.



**Figura 2.** Espectro de difracción de rayos X para muestras sintetizadas seleccionadas sin y con diferentes proporciones de plata: A) 4,4%Ag, B) 3,3%Ag, C) 0,7%Ag y D) 0,0% Ag

En la figura 3, hay una banda principal a 600 nm la cual refleja el color azul debido a los radicales de azufre (S<sub>3</sub><sup>-</sup>) [5]. Esta banda es más intensa en las muestras sin plata. A medida que aumenta el contenido de plata, esta banda va disminuyendo progresivamente. Asimismo, el color azul intenso de las muestras sin plata fue tornándose grisáceo a medida que aumentaba el contenido de ese metal en las muestras. Se esperaría que la presencia de plata, en tal caso de que hubiese sucedido el intercambio catiónico por iones sodio, originara una coloración verdosa en los sólidos.



**Figura 3.** Espectro de reflectancia difusa para muestras sintetizadas seleccionadas sin y con diferentes proporciones de plata: A) 0%Ag, B) 0,7%Ag, C) 3,3%Ag y D) 4,4% Ag

En este caso, los resultados no mostraron lo esperado. Esto nos invita a pensar que el método de fusión establecido por Booth et al[6], utilizando sales de potasio, no fue efectivo utilizando las sales de plata.

El color oscuro tomado por las muestras de plata indica que el azufre sólido reaccionó con los cationes plata formando sulfuro de plata, el cual es de color negro. La fase de sulfuro pudo ser identificada mediante DRX especialmente en aquellas muestras donde el contenido de plata fue mayor (Figura 2). Al reaccionar el azufre elemental con los cationes plata, no sería posible la formación de los polisulfuros responsables del color característico del azul ultramarino. Este comportamiento básicamente está establecido por lo reactivo de los iones plata en presencia de azufre que conlleva a compuestos sumamente estables e insolubles[9]. Los resultados obtenidos demuestran que la vía posible para la obtención de ultramarinos verde es utilizando el método hidrotérmico reportado previamente por Jaeger [4].

#### 4. CONCLUSIONES

Se intentó la síntesis del azul ultramarino intercambiado con iones plata usando el método de fusión. Los análisis de DRX e FT-IR demostraron la formación de la estructura sodalita, propia del azul ultramarino, aún con contenido de plata alto durante la síntesis. Sin embargo, los estudios de reflectancia difusa señalaron que el azul ultramarino propio del pigmento iba disminuyendo a medida que el contenido de plata aumentaba. El color verde esperado, propio del intercambio con plata, pasó a un color grisáceo producto de la combinación del sulfuro de plata, el cual es de color negro, con el blanco de la sodalita sin sulfuro. Utilizando este método no fue posible la obtención del azul ultramarino intercambiado con plata.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CDCH-UC por el apoyo financiero y a los árbitros anónimos que permitieron mejorar el documento

#### 6. REFERENCIAS

[1]. Palet A, Brydson JA. *Historia de los Pigmentos*, *Tratado de Pintura (Color Pigmentos y Ensayo)*. Ediciones Universitat de Barcelona (España). 2002, p. 79.

[2]. Landman A, de Waal D. *Mater. Research Bull.* 2004; **39**: 655-667.

[3]. Gobeltz N, Demortier A, Lelieur JP, Duhayon C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1998; **94**(15): 2257-2260.

[4]. Jaeger F.M. *Trans. Faraday. Soc.* 1929; **25**: 320-345

[5]. Kowalak S, Jankowska A, Łączkowska S. *Stud. Surf. Catal.* 2005, **158**: 215-222.

[6]. Booth DG, Dann SE, Weller MT. *Dyes and pigments.* 2003, **58**:73-82

[7]. Hermeler G, Buhl J-Ch, Hoffmann W. *Catalysis Today.* 1991; **8**: 415-426.

[8]. Flanigen EM, Khatami H. *Infrared structural studies of zeolite framework, Advances in Chemistry Series.* 1971; **16**: 201-229.

[9]. Cotton A, Wilkinson G. *Química Inorgánica Avanzada*. Edt. Limusa, México. 1975, p.1074