

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE QUIMICA



NUEVO METODO MODIFICADO DE SINTESIS  
DEL PIGMENTO AZUL DE ULTRAMAR

TESIS

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE

LICENCIADO EN QUIMICA

DORIS YOLANDA MELGAREJO YRUPAILLA

LIMA - PERU

1995

## RESUMEN

### NUEVO METODO MODIFICADO PARA LA SINTESIS DEL PIGMENTO AZUL DE ULTRAMAR.

Se sintetizó el pigmento inorgánico AZUL DE ULTRAMAR. La síntesis se desarrolló a partir de una arcilla nacional del tipo caolín con una relación de composición Al : Si de 1,39 : 1, la cual inicialmente se somete a diversos pretratamientos, que facilita la formación de la estructura tridimensional requerida. La mezcla de reacción se compone básicamente de arcilla, azufre, carbón, carbonato de sodio e hidróxido de sodio, la cual se coloca en crisoles dentro de un horno de mufla.

La síntesis ocurre en tres etapas. La primera de calentamiento hasta 820 - 850°C a partir de la cual se inicia la segunda etapa de estabilización de temperatura y finalmente la tercera etapa de enfriamiento lento. Durante el calentamiento se introduce sulfuro de hidrógeno gaseoso. El método de la síntesis se clasificaría dentro de las diferentes técnicas del METODO GENERAL DE LA SODA consistente en calcinar mezclas de soda, carbón, azufre y arcilla, donde las condiciones y composición de carga son variables según las patentes, también se introdujeron principios basados en el método de las zeolitas (digestión con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, basificación de mezcla etc).

Durante la investigación también se estudió la variación de las condiciones (tipo de arcilla, temperatura máxima, velocidad de calentamiento y enfriamiento, basicidad de la carga, atmósfera del horno etc.) sobre la calidad del producto.

Se caracterizó el pigmento mediante análisis químicos, espectros IR, Rayos X y reflectancia, obteniéndose una composición de Na<sub>6</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>S<sub>3</sub>, de grado medio a ligero, de tono azul frío.

El grupo cromóforo es la especie S<sub>x</sub> (S<sub>3</sub> • S<sub>2</sub><sup>-</sup>), un polisulfuro poco estable en solventes orgánicos e inorgánicos, que se estabiliza en el pigmento dentro de una estructura aluminosilíceica, tridimensional con cavidades reticulares de 6 - 7 Å y parámetro de celda 9,11 Å.

Doris Yolanda Melgarejo Yrupailla.

## INDICE

	pag.
1. PRESENTACION.....	1
<b>I.-INTRODUCCION TEORICA</b>	
2. EL ULTRAMAR AZUL.....	
2.1 ANTECEDENTES.....	3
2.2 CARACTERISTICAS DEL PIGMENTO.....	5
2.2.1 PROPIEDADES QUIMICAS.....	5
2.2.2 PROPIEDADES FISICAS.....	6
2.2.3 PROPIEDADES TIPICAS.....	7
2.3 APLICACIONES.....	7
A. BLANQUEADOR O ENTONADOR.....	8
B. PIGMENTO EN LACAS Y PINTURAS.....	8
C. ADITIVO.....	9
D. PROPIEDADES CATALITICAS.....	10
E. INTERCAMBIADOR IONICO.....	10
2.4 ESPECIFICACIONES.....	10
2.5 NATURALEZA DEL PIGMENTO.....	11
2.5.1 COMPOSICION QUIMICA.....	11
2.5.2 ESTRUCTURA.....	12
2.5.3 EL GRUPO CROMOFORO.....	14
A. GRUPO CROMOFORO S.....	15
B. GRUPO CROMOFORO S <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .....	15
C. GRUPO CROMOFORO S <sub>2</sub> <sup>-</sup> .....	15
D. GRUPO CROMOFORO S <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	16
3. SINTESIS DEL ULTRAMAR AZUL.....	17
3.1 METODOS DE SINTESIS.....	17
3.1.1 METODO DE LA SODA.....	17
A. BRIQUETEADO DE LA MEZCLA.....	18
B. SINTESIS DE LABORATORIO.....	18
3.1.2 METODO DE LA ARCILLA PROCESADA.....	18
3.1.3 METODO DE LA ALUMINA.....	19
3.1.4 METODO DE LA ZEOLITA.....	20

	pag.
3.3.5 METODO DE PRECIPITACION.....	21
3.2 PARAMETROS DE SINTESIS.....	21
3.2.1 INSUMOS.....	21
3.2.2 PROCESO REDUCTOR.....	22
3.2.3 LA CARGA.....	22
3.2.4 EL HORNO.....	22
3.2.5 TEMPERATURA MAXIMA.....	23
3.2.6 PROCESO OXIDANTE.....	23
3.2.7 TRATAMIENTOS FINALES.....	23
3.2.8 PRODUCTO FINAL.....	23
II. PARTE EXPERIMENTAL.	
1. SINTESIS DEL PIGMENTO AZUL DE ULTRAMAR.....	24
1.1 METODO DE SINTESIS.....	24
1.2 DESCRIPCION DEL METODO.....	25
1.3 PRUEBAS DE SINTESIS.....	28
1.3.1 EVALUACION DE SINTESIS CON ARCILLA A1.....	28
1.3.2 EVALUACION DE SINTESIS CON ARCILLA A2.....	36
A. IDENTIFICACION DE PRINCIPALES PARAMETROS EXPERIMENTALES.....	36
B. CON INTRODUCCION DE H <sub>2</sub> S.....	45
C. BASIFICACION DE LA CARGA E INTRODUCCION DE H <sub>2</sub> S.....	62
2. CARACTERIZACION DEL PIGMENTO SINTETIZADO.....	75
2.1 PRODUCTOS DE SINTESIS - ULTRAMAR COMERCIAL.....	75
2.1.1 ANALISIS QUIMICO.....	75
2.1.2 DETERMINACION DE ESPECTROS DE REFLECTANCIA....	78
2.1.3 DETERMINACION DE ESPECTROS IR.....	81
2.1.4 DETERMINACION DE ESPECTROS REYOS X.....	82
2.2 ARCILLAS.....	83
III. RESULTADOS Y DISCUSION.	
1. ANALISIS DE ARCILLAS.....	86
1.1 PRUEBAS PRELIMINARES.....	86
1.2 COMPOSICION QUIMICA.....	88
1.3 RESULTADOS.....	89
2. DISCUSION DEL ANALISIS DE ULTRAMARES.....	91
2.1 MUESTRAS.....	91
2.2 FORMULA IDEALIZADAS.....	91

2	RESULTADOS.....	92
3.	EVALUACION DE PRUEBAS DE SINTESIS.....	94
3.1	PARAMETROS IDENTIFICADOS.....	94
3.1.1	TIPO DE ARCILLA.....	94
3.1.2	TRATAMIENTO PREVIO DE LA ARCILLA.....	96
3.1.3	ETAPA DE CALENTAMIENTO.....	97
3.1.4	CAPACIDAD REDUCTORA DE LA ATMOSFERA DEL HORNO.....	98
3.1.5	ETAPA DE ENFRIAMIENTO.....	99
3.1.6	TEMPERATURA MAXIMA.....	99
3.1.7	COMPOSICION DE LA CARGA.....	100
3.1	ALCALINIDAD DE LA CARGA.....	101
3.2	RENDIMIENTO.....	102
3.3	METODO DE SINTESIS DE ULTRAMAR AZUL.....	103
4.	ESPECTROS DE REFLECTANCIA.....	105
4.1	ESPECTROS DE ABSORCION.....	105
4.2	ANALISIS DE LA INFORMACION.....	106
4.3	CORRELACION DE ESPECTROS DE REFLECTANCIA CON LAS PRUEBAS DE SINTESIS.....	108
5.	ESPECTROS IR.....	110
5.1	INFORMACION DE ESPECTROS IR.....	110
5.2	ANALISIS DE LA INFORMACION.....	110
5.3	INFORMACION FINAL.....	112
6.	ESPECTRO RAYOS X.....	113
6.1	INFORMACION DEL ESPECTRO DE RAYOS X.....	113
6.2	ANALISIS DE LA INFORMACION DADA POR RAYOS X.....	114
6.3	INFORMACION FINAL.....	118
 IV. CONCLUSION SUGERENCIAS Y RECOMENDACIONES.		
1.	CONCLUSIONES.....	121
2.	SUGERENCIAS Y RECOMENDACIONES.....	122
 V. ANEXOS.		
ANEXO 1.	SILICATOS.....	124
ANEXO 2.	ARCILLAS.....	129
ANEXO 3.	ESPECIES RADICALES DE AZUFRE.....	136
ANEXO 4.	METODOS ANALITICOS.....	143
ANEXO 5.	METODOS INSTRUMENTALES.....	150
ANEXO 6.	ARCILLAS TRATADAS USADAS EN LA SINTESIS.....	156
ANEXO 7.	MUESTRAS SELECCIONADAS.....	162

	pag.
ANEXO 8. TIPOS DE ULTRAMARES.....	167
ANEXO 9. ESPECTROS OBTENIDOS.....	169
ANEXO 10 FOTOS.....	170
ANEXO 11 MECANISMO PROPUESTO.....	171

VI. BIBLIOGRAFIA.

BIBLIOGRAFIA.....	173
-------------------	-----

## 1. PRESENTACION

Generalmente la mención de colores o **materias colorantes** lleva a pensar en los derivados sintéticos del alquitrán de hulla. La sinonimia se explica por el **desarrollo** científico e industrial en esta área. Sin embargo los derivados de hulla **corresponden** a un diez por ciento de **la** producción de pigmentos.<sup>(1)</sup>

Para hacer uso mas apropiado de los términos al hablar de **colorantes** se hace referencia a **compuestos** coloreados solubles en un medio apropiado con la finalidad **obvia** de dar color a una variedad de productos; los **pigmentos** se definen como **sustancias** coloreadas mas o menos insolubles, por lo cual su aplicación es en fase dispersa.

Según esta clasificación los colorantes son usualmente especies orgánicas coloreadas en tanto que los pigmentos vienen a ser especies inorgánicas o minerales.

El dominio de aplicaciones de ambos grupos es **desigual**: los colorantes orgánicos en su campo mas amplio, la industria textil, no pueden **competir** con el uso que **se** hace de los pigmentos minerales en pinturas y lacas.

Los pigmentos minerales cumplen a la vez varios fines. No solo dan color sino que en **la** mayoría de los casos se convierten en parte de **sustancia** que se quiere colorear; en este sentido mecánica y químicamente poseen una importancia múltiple.

Dentro de los colorantes y pigmentos se reconoce el avance **de** la industria de los colores sintéticos que especialmente en **el** área de los inorgánicos son especies cuyo origen primario es natural.

Son compuestos sencillos como óxidos, sulfuros, carbonatos y sulfatos de metales **pesados**: hierro, cinc, plomo titanio, **estaño**, pero tambien de bario, calcio, aluminio y silicio.

Así prácticamente cada pigmento mineral sintético **posee** su correspondiente contraparte natural. Ejemplos son **el** dióxido de titanio cuya especie natural es el rutilo, **de** el trióxido de antimonio es la senarmonita, los ocres naturales se sintetizan como óxidos de fierro; el litargirio, y minio hoy en día son obtenidos en fábricas especializadas<sup>(1)</sup>.

Aquí cabe mencionar a los ultramares, pigmentos sintéticos de silicio, aluminio y azufre cuya forma natural originalmente comercializada es el lapislázuli, proveniente de yacimientos de lazurita. De este pigmento se conocen variedades azules, verdes, rojas, violetas, de las cuales la forma mas comercial es la azul. Un examen objetivo muestra que pigmentos y algunos colorantes orgánicos, son reconocidamente tóxicos, y significan un peligro pues sus aplicaciones se han extendido a áreas de consumo donde están en permanente contacto con el ser humano .

No es raro encontrar que en plásticos usados en envases para consumo humano o para juguetes, en cosméticos, en colorantes para alimentos, en recubrimientos, se haga uso de pigmentos en base a metales pesados o de labilidad sospechosa, en desacuerdo con los estándares internacionales respecto a su aplicación.

Circunstancias que llevan a esta situación son la disponibilidad, y los altos costos de los pigmentos permitidos para estos usos. En nuestro país los del tipo no tóxico son importados pues carecemos de producción nacional de ellos.

Uno de los pocos pigmentos que muestra ser inocuo es el azul de ultramar, y de la anterior consideración sobre la toxicidad de pigmentos es clara la importancia de desarrollar un método de síntesis propio de este pigmento.

El interés en el se explica por ser no tóxico, de fácil manipulación, encontrando así usos amplios, con alta demanda pero que por ser importado y por afanes comerciales es desplazado por especies no permitidas. Adicional a esta propiedad de color, el ultramar extiende su aplicación al área de las catálisis. Sin embargo no es solo el aspecto ecológico y aplicativo de este pigmento lo que atrae de esta especie, sino su naturaleza química. Estando constituido de sílice, alúmina y azufre (este último es el que le confiere el color ) bajo la forma de una especie que aun cuando es muy reactiva se estabiliza dentro de una estructura aluminosilícea.

Su síntesis implica por ello factores que no se presentan en la de otros pigmentos o colorantes, ya que básicamente se debe favorecer la formación de una especie coloreada de azufre e incluirla a alguna estructura de sílice y alúmina, lo cual se confirma luego mediante análisis químico y espectroscópico.

## I. INTRODUCCION TEORICA

## 2. EL ULTRAMAR AZUL

Las características de color y propiedad catalítica de este pigmento están directamente relacionadas a su peculiar estructura, pues siendo un pigmento inorgánico no pertenece al tipo de los óxidos, sino presenta una armazón zeolítica en la cual se estabiliza el grupo cromóforo que consta de un ión radical polisulfuro<sup>(2)</sup> usualmente inestable en sistemas de solventes, en el agua y al aire

Comercialmente la variedad azul (Ft No 2.1.) es la más importante pero es pertinente aclarar que sintéticamente se han conseguido ultramares rojos, verdes, violetas y rosados que básicamente difieren del azul en la especie radical de azufre presente como grupo cromóforo (anexo No 8)

### 2.1. ANTECEDENTES

El ultramar azul también llamado azur, azur lazur o azul permanente, es la especie sintética del pigmento natural azul lapislázuli, (así denominado por el origen la palabra: lap-eh'-slaz-eh-lee; la piedra es azul). Se presenta en el mineral lazurita (Ft No 2.2), piedra semipreciosa hallada en Persia, China, el Tibet, y en los alrededores del lago Balkan como masas amorfas de hermoso color azul en cristales romboédricos<sup>(3)</sup>.

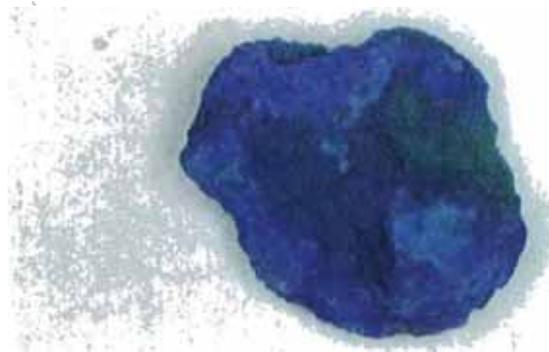
Antiguamente los minerales que no servían para el ornamento se pulverizaban, se calcinaban con vinagre para disolver la caliza adherida y la masa resultante se lavaba, desecaba y porfirizaba empleándose en pintura artística<sup>(4)</sup>. En Afganistán se ha hallado en pinturas de cavernas y en el templo de Bamiyan.

Ingresaba a Europa por Venecia de donde deriva el nombre de ultramar azul (azurro ultramarino), era tan caro que se pagaba su peso en oro<sup>(5)</sup>.

En Italia, en los siglos XIII y XIV se purificaba el ultramar azul con cera de abejas, resinas y gomas, aceites de semilla de lino en solución alcalina diluida. Las materias extrañas calcita, piritas se retenían en el aceite, las partículas más finas se dispersaban en la solución alcalina y se recogían por sedimentación<sup>(6)</sup>.



FOTO No 2.1.



# ULTRAMAR MINERAL

FOTO No 2.2.

Este proceso incrementaba grandemente el brillo. J. Van Eyck hizo uso de este pigmento en la pintura "Santa Barbara" <sup>(3)</sup>.

La especie mineral se uso hasta que se sintetizó el ultramar.

En 1814 Tassaert halló una materia azul análoga al ultramar azul en un horno de sosa de una fábrica de St. Cobain <sup>(6)</sup>

En 1824 la "Societe d'Encouragemente pour l'Industrie Nationale d'France" ofreció un premio de 6000 francos a la persona que sintetizare el ultramar a un costo de 300 francos o menos por kilo. En 1827 Guimet lo consiguió en Toulouse, Francia, poco despues Christian Gmelin en Tubingen, Alemania, descubrió un proceso similar. La primera fábrica la fundo Leverkus en 1834 y luego lo hizo Leykauf en 1838 <sup>(3)</sup>.

El azul sintético es idéntico en composición y estructura al producto natural; que se obtiene hasta hoy en día del mineral lapislázuli por desmenuzado, molienda, clasificación, secado. Posteriormente se somete a un tratamiento con líquidos pesados conteniendo un reductor de su peso específico; seguido de remoción del concentrado de lazurita; lavado, secado, para incrementar la concentración de pigmento en lazurita y obtener el pigmento de tono de color cálido. La lazurita aislada se calcina a 700-750°C en presencia de azufre, soda, colofonia y mantenida a esta temperatura, luego se enfria gradualmente. El concentrado aislado se lava, se hierve en solución de soda y finalmente se seca <sup>(3)</sup>.

## 2.2. CARACTERISTICAS DEL PIGMENTO

### 2.2.1. PROPIEDADES QUIMICAS

La especie azul es de color luminoso (debido al radical de azufre), no venenoso, no contiene metales pesados, y es insoluble en todos los disolventes. No produce silicosis (aún cuando su estructura contiene sílice), es tixotrópico (propiedad de tener características de flujo dependiente de períodos anteriores de reposo o movimiento) y muy hidrófilo (explicable por la estructura analoga a la zeolítica).

Es un pigmento vitrificable con excelente poder refractario, soportando fuera del aire temperaturas hasta de 950°C <sup>(5)</sup>

Su propiedad mas interesante es su permanencia (inercia) comprobada en manuscritos y pinturas de 5 siglos atras.

Mas de 24 variedades son manufacturados cubriendo el rango de rosa hasta un azul verdoso. Adicionalmente al rango de matices se ofrecen estándares con resistencia a los ácidos, con resistencia litográfica, con propiedades humectantes especiales y con fortificación de "azul ftalocianina"<sup>(3)</sup>.

La especie corriente se decolora por ácidos con desprendimiento de sulfuro de hidrógeno, aprovechándose esta reacción para su identificación. Sin embargo es resistente a los alcalis.

Las formas resistente a ácidos se obtienen por tratamiento con una solución muy diluida de ácido fuerte seguido de solución de un silicato de metal alcalino y luego calcinado<sup>(8)</sup>.

Las formas hidrofóbicas se obtienen depositando una fina capa orientada de ácido graso sobre la superficie de la partícula insoluble en agua. Los pigmentos hidrofóbicos para usar en tintas de impresiones litográficas y pinturas se tratan emulsionando con 3-10% de un cloruro de piridina de alto peso molecular.

### 2.2.2. PROPIEDADES FISICAS

Tiene gran poder luminoso, su pureza óptica es del 93%, su tonalidad no es superada por otros pigmentos.

Tiene brillo característico no igualado por otros azules pero usado como pigmento único en pinturas es bastante transparente<sup>(5)</sup>.

Los cálculos de pureza de los tres azules mas importantes hechos de acuerdo a estándares de la Comision Internacional de Iluminacion dan para ultramar azul 28%, para azul de fierro 22 % y para ftalocianinas 28%. Ultramar azul y ftalocianina azul tienen mas o menos el mismo nivel de pureza frente a brillo, en tanto que el azul de fierro tiene mucho menos pureza.

La fuerza comparativa de color es: 14,5 para ftalocianina azul, 7,5 para azul de fierro y 1 para ultramar azul<sup>(3)</sup>

Las propiedades típicas de este pigmento se indican a continuación<sup>(3)</sup>:

### 2.2.3. PROPIEDADES TÍPICAS

Apariencia	polvo azul
Densidad	2,20-2,70 g/cm <sup>3</sup>
Volumen específico	0,0496 - 0,0538 gal/lb
Absorción de aceite	25 - 39 lb/100 lb
Propiedades Ópticas	
Brillo	Buena
Fuerza de tinción	Debil-Baja
Poder cubriente	Baja
Resistencia al sangrado	
Agua	Buena
Etanol	Buena
Metiletilcetona	Buena
Alcoholes minerales	Buena
Dioctilftalato	Buena
Xileno	Buena
Aceite de linaza	Buena
Resistencia química	
Alcali	Buena
Hidróxido de Ca	Baja
Acido	Baja
Procesamiento	
Dispersabilidad	Depende de tipo y sistema
Resistencia al calor	Buena
Luminosidad	
Fuerza total y tinte	
Interior	Buena
Exterior	Buena
Durabilidad exterior	Buena

### 2.3. APLICACIONES

Sus usos se extienden mas allá de su color ya que se emplea como blanqueador o entonador; como aditivo, generalmente por sus propiedades hidráulicas; o como catalizador por su estructura característica e incluso como intercambiador iónico.

## A. BLANQUEADOR O ENTONADOR

Como su color es complementario de amarillos naturales se usa para blanquear ropa (añil), plumas de aves, almidón, arroz, azúcar, papel, litopón, blanco de  $PbO$ , plásticos (Cetón, Celuloide, Nipolán, Astrolán, Perlón) donde los estabilizantes y lubricantes producen tonos amarillentos. Incluso para blanqueo de cementos, cal y pinturas<sup>(5)</sup>.

El oscurecimiento de agentes suavizantes se previene usando combinaciones de estos suavizantes y agentes antioscurecedores (ultramar). Estas fórmulas adicionadas con detergentes y alcalinizadores también pueden usarse en la etapa de lavado. Por ejemplo, las fórmulas blanqueadoras consisten de un compuesto liberador de hipoclorito 1,99, azul de ultramar 0,05-5 e iluminador fluorescente 0,01-5% para dar una apariencia mejorada a telas de algodón. En las formulaciones de blanqueadores líquidos se usa  $CaOCl_2$ ,  $Na_2CO_3$  anh., y azul de ultramar en agua<sup>(9)</sup>.

La adición de una pequeña cantidad de azul de ultramar a composiciones que contienen mezcla de abrasivos con jabones y otros detergentes ayuda en dispersiones de limpiadores sobre la superficie que es limpiada y también aclara el área a limpiar.

La coloración amarillenta de poliestireno o ciertas resinas poliésteres se enmascara por formación de un gris imperceptible al adicionar una mezcla de ultramar azul y 1,5 di-p-toluidinantraquinona<sup>(10)</sup>.

Confiere propiedades blanqueadoras fluorescentes a soporte de papel fotográfico cubierto de poliolefina<sup>(11)</sup>.

## B. PIGMENTO EN LACAS Y PINTURAS

Se utiliza en lacas y pinturas, puro o mezclado con otros colores. Con aceites, gomas, emulsiones de plástico, para pintura fina, gomas, linóleo, paños, cueros, papel<sup>(5)</sup>.

En las pinturas al óleo se usa cubierto con derivados de un polisacárido para evitar su sedimentación<sup>(12)</sup>.

En litografía y procesos de impresión se hace uso de formas con diversos grados de repelencia al agua<sup>(13)</sup>.

Puede usarse en la manufactura de empaques flexibles, metalizados y textiles o fibras textiles destinadas a entrar en contacto con alimentos de acuerdo a la FEDERAL FOOD DRUG AND COSMETIC ACT.

Es pigmento para polimeros termoplásticos, polimeros plastificados clorovinilicos, para lacas esinosas anhidras que pueden ser usadas en colores de impresion de textiles<sup>(14)</sup>.

En formulaciones no luminiscentes que reflejan luz de 7000 a 100000 Å. En pinturas de ventanas y paredes permite auventar los insectos que rehuyen el color azul. Se añade como color no toxico a alcarfón usado como combustible para juguetes navegables, a colores para pinturas de cejas y pestañas, a velas que produjeron llamas coloreadas<sup>(15)</sup>.

En la manufactura de una cubierta para pisos antideslizante se hace uso de un compuesto termoplástico, conteniendo un plastificante, y el pigmento que presenta cierta plasticidad a temperatura ambiente<sup>(16)</sup>.

En materiales a prueba de fuego reflectores de luz. En cubiertas para protección de contaminación radiactiva. Se aplica con casi todos los esmaltes generalmente mezclados con blanco aprovechandose su estabilidad al calor. Por ejemplo: un esmalte azul buen difusor de luz altamente transmisor de energia IR se obtiene adicionando 40 g de pigmento azul a 1 de ultramar y 2-5 g de TiO<sub>2</sub> a 200 g de frita de porcelana libre de plomo. La cubierta se fija calentando en aire por 3 minutos a 720°<sup>(17)</sup>.

### C. ADITIVO

Como indicador del grado de estabilidad de resinas, la incorporación de ultramar azul, 0.1% a 5.0%, a resinas de polivinilcloruro permite medir el desprendimiento de HCl durante la ruptura térmica por medio de la decoloración<sup>(18)</sup>.

Grasas lubricantes con excelentes propiedades para presiones extremas se preparan dispersando ultramar azul finamente dividido en aceite lubricante<sup>(19)</sup>.

El yeso anhidro obtenido del fluocrespato se torna en ligante hidráulico adecuado tratando el yeso con metasilicato de sodio y ultramar azul.

De una mezcla de cemento, agua, arena, pigmento, poliacrilato posiblemente arcilla se prepara una mixtura de cemento con excelente resistencia a ácidos y útil para construcción o reparación de paredes o pisos o recubrimientos. Al añadirlo al cemento Portland incrementa sus propiedades de ligazón<sup>(20)</sup>.

#### D. PROPIEDADES CATALITICAS

Por sus propiedades catalíticas en reacciones de deshidrogenación 538-599°C de tetrahidronaftaleno de hidrogenación deshidrogenación del iso-prOH<sup>(21)</sup>

En degradación de polímeros de olefina, en oxidación de mercaptanos a disulfuros así como para el sweetening de petróleo. La reacción catalizada entre tiofeno e hidrogeno se ha estudiado a 170 - 400 °C usando un sistema de flujo. El catalizador preparó por eliminación parcial de azufre partir de ultramar azul, a 45 °C<sup>(22)</sup>.

#### E. INTERCAMBIADOR IONICO

El uranio del agua de mar es separado en forma de complejo tricarbonato  $(UO_2(CO_3)_3)^{4-}$  en un proceso de intercambio ionico del ion  $UO_2^+$  con azul de ultramar pretratado con NaCl a pH 5<sup>(23)</sup>.

#### 2.4. ESPECIFICACIONES

Comercialmente el ultramar azul se conoce como el Pigmento Azul 29 (77007). Ha de seguir las especificaciones de No toxicidad ASA Spec. 566-1964.

El ultramar azul se aprueba para el uso bajo las siguiente seccion de regulaciones FDA 21 CFR. Parte 121 en aplicaciones de empaques de alimentos, 121.2522 como pigmento en poliuretanos; 121.2535 en textiles y fibras textiles; 121.2.562 como pigmento que no excede mas de 10% en gomas, y 121.2563, como colorante en materiales plásticos flexibles, semirrigidos y rigidos.

El ultramar azul se aprueba bajo el 21 CFR, cap 1, subcap. A, parte 9, subparte D, seccion 9.319 como colorante para sal para alimentos de animales en max. 0,5 Esta exceptuado de certificación por dictamen de la seccion 9.501, Junio, 20 1966<sup>(3)</sup>.

## 2.5. NATURALEZA DEL PIGMENTO

### 2.5.1. COMPOSICION QUIMICA

Los ultramarines están clasificados entre los tectosilicatos (anexo No 1) como aluminosulfosilicatos complejos de sodio, donde los componentes aportadores del color son especies radicales del azufre, obteniéndose industrialmente variedades azul, verde, violeta y roja (anexo No.8)

La composición idealizada para la especie azul que se estudia corresponde a:

$\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_2$  grado ligero

$\text{Na}_7[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_3$  grado medio

$\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_4$  grado oscuro

donde los grados indican matices del mismo color azul, mas intenso cuanto mayor es el grado de sulfurización<sup>(3)</sup>.

El rango de P.M. esta entre 916 - 1026, de acuerdo a las anteriores fórmulas

El rango de composición química del pigmento es:

Al 15,8 - 17,6

Na 15,0 - 17,9

O 37,5 - 42,0

S 7,0 - 12,5

Si 16,3 - 18,4

En la forma natural, el lapislázuli, el porcentaje de pigmento corresponde a un 23 -36%. El contenido de azufre es esencialmente menor que en la especie sintética de acuerdo a las siguientes fórmulas correspondientes a lapislázuli proveniente de Afganistan:

Muestra A:  $\text{Na}_{6,49}\text{Ca}_{1,00}[\text{Si}_{5,55}\text{Al}_{6,45}\text{O}_{24}]\text{S}_{1,21}$

Muestra B:  $\text{Na}_{5,47}\text{Ca}_{1,04}[\text{Si}_{5,77}\text{Al}_{6,23}\text{O}_{24}]\text{S}_{1,43}$

Muestra C:  $\text{Na}_{6,24}\text{Ca}_{0,89}[\text{Si}_{5,79}\text{Al}_{6,27}\text{O}_{24}]\text{S}_{1,73}$

Las especies que acompañan al mineral azul, son minerales extraños como calcita, pirita, flogopita, ortoclasa, biotita, microclina, diópsido, wollastonita, forsterita u óxidos de fierro<sup>(24),(25)</sup>.

Del ultramar azul se reconocen dos variedades extremas

- A. La forma pobre en sílica (rica en sodio) con una relación de Al a Si de 1:1  $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_x$ , y,
- B. La rica en sílice con una razón de Al a Si de 1:1,5  $\text{Na}_{8-x}[\text{Al}_{6-x}\text{Si}_{6+x}\text{O}_{24}]\text{S}_x$ .

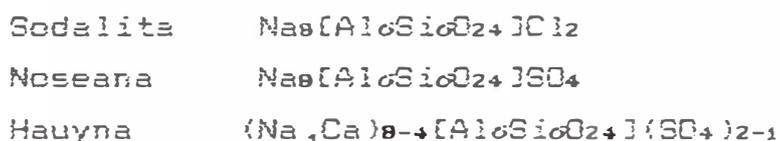
Los ultramares ricos en sílica poseen matiz violeta (cálido por la menor longitud de onda asociada), cuanto menor es la proporción de sílica mas verde es el tono (mas frío)<sup>(7)</sup>.

Dos modificaciones son factibles en la composición del ultramar azul:

- A. Reemplazo del grupo cromóforo: si se reemplaza azufre por selenio el color se torna rojo sangre y cuando es de telurio se cambia a amarillo,
- B. Reemplazo de iones sodio: el tono varia, de litio y talio son mas oscuros y tienen tono violeta; los de calcio y cinc son casi incoloros; de plata son amarillos o grises.

## 2.5.2. ESTRUCTURA

La estructura de este compuesto es del tipo tectosilicato (anexo No 1) y esta relacionada con el grupo de la sodalita, noseana, hauyna (anexo No 1), todas ellas incoloras, cuyas fórmulas químicas son:



Los cristales cúbicos de este grupo se basan en la estructura de tetraedros  $\text{SiO}_2$  y  $\text{AlO}_2$  unidos por la esquinas, cuya carga electrostatica esta balanceada por cationes metalicos: Na o Ca.

En la celda unidad, anillos de cuatro tetraedros en cada una de las caras del cubo se enlazan para formar anillos de 6 miembros alrededor de las esquinas del cubo. Si los átomos de Al y Si fueran idénticos esta estructura tendría un reticulo centrado en el cuerpo, en la estructura mostrada Al y Si se alternan (Fig No 2.1.)<sup>(26)</sup>

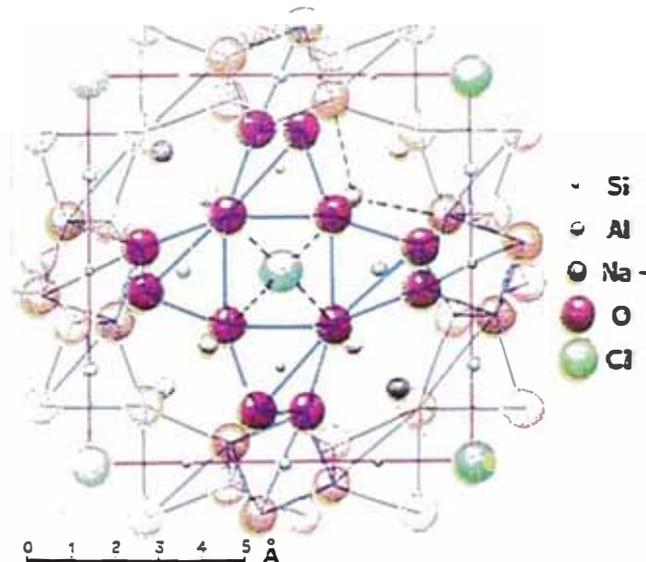


Fig. No 2.1. — Enrejado de grupos tetraédricos en el grupo de la sodalita. El esquema puede entenderse si se nota que la celda unidad cubica tiene un anillo de cuatro tetraedros en cada cara y un anillo de seis tetraedros alrededor de cada esquina

La sodalita puede convertirse en noseana por calentamiento en sulfato de sodio fundido y hauyna en sodalita por calentamiento en cloruro de sodio fundido. La introducción de grupos  $\text{SO}_4^{2-}$ , mas grandes que los  $\text{Cl}^-$  expande el enrejado de tetraedros, siendo el limite de expansión representado por  $a = 9,4 \text{ \AA}$

Noseana	$a = 9,03 \text{ \AA}$
Hauyna	$a = 9,11 \text{ \AA}$
Sodalita	$a = 8,89 \text{ \AA}$

Los ultramarines,  $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_24]\text{S}_x$ , se caracterizan por el reemplazo de cloruros o sulfatos en la sodalita y noseana respectivamente por azufre<sup>(26)</sup>.

El estudio con rayos X muestra la estructura en base a celdas similares a un panal. (Fig. No 2.2.)<sup>(24)</sup>

El reticulo se construye de celdas elementales cubicas centradas en el cuerpo de  $9,13 \text{ \AA}$  de largo de celda y cuya composición corresponde a  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_24^{2-}$  (Grupo espacial  $T_d^2$ ). Un enrejado de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  encierra una cavidad reticular cuadrada en la que se sitúan los ocho iones sodio en las esquinas de un cubo inscrito en la celda elemental y los iones azufre en las coordenadas  $(000)$  y  $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ , que corresponden a las esquinas de la celda elemental<sup>(2:03)</sup>

Si el Na tiene un radio relativo de 1,0, el de Si y Al es de 0,5, de Oxígeno es 1,4 y de Azufre es 1,9, el espacio para el ion cromóforo de azufre sería suficiente para un  $S_2^-$  y un  $S_3^{-(2+)}$  (2:64)

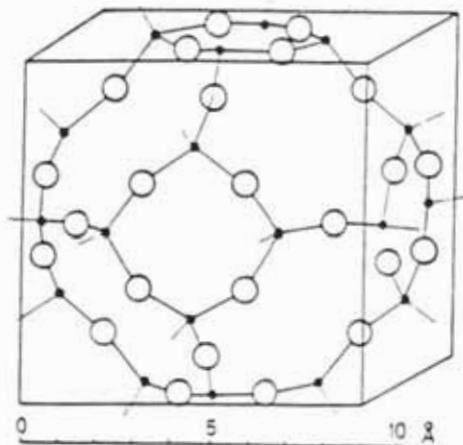


Fig. No 2.2.- Estructura cristalina del Ultramar. La posición de los átomos de azufre está mostrada arbitrariamente

La variación de color observada en las variedades "pobres" y "ricas" en sílice es atribuida a la variación de parámetro de celda: La cavidad de celda se reduce en el ultramar rico en sílice ( $a_0 = 9,11 \text{ \AA}$ ) dado que el radio iónico de  $Si^{4+}$  (0,41 Å) es menor que el de  $Al^{3+}$  (0,50 Å), lo cual puede causar el desplazamiento de los máximos de absorción al denominado azul violeta o azul cálido. Similar efecto se observa en el ultramar de Li ( $a_0 = 9,08 \text{ \AA}$ ) (2:65)

### 2.5.3. EL GRUPO CROMOFORO

El componente responsable del color se ha determinado que es el azufre pues los ácidos descomponen el pigmento hacia la especie incolora, liberando el sulfuro (5),(7).

El cromóforo se protege de ácidos recubriendo las partículas con una capa de silicato, mas insolubles con el aumento de acidez (6).

La forma propiamente dicha del azufre en el ultramar azul es un ion radical  $S_4^{-(2+)}$  (25).

Estas especies presentan coloraciones intensas y han sido constatadas en diversidad de sistemas químicos (anexo No. 3). Se presentan aun controversias sobre cual es la especie responsable del color azul, pues como tal son posibles las especies:  $S^-$ ,  $S_2^-$ ,  $S_3^-$  y  $S_4^-$ .

#### A. Grupo Cromoforo $S^-$

El espectro IR de ultramarines permite descartar este grupo que no presenta absorción de IR. Además es muy pequeño para ser estabilizado en la cavidad del retículo cristalino<sup>(24)</sup>.

#### B. Grupo Cromoforo $S_4^{2-}$

La fórmula global del ultramar  $Na_8[Al_6Si_6O_{24}]S_4$  indicaría la existencia del ión tetrasulfuro  $S_4^{2-}$ . Sin embargo se excluye por consideraciones geométricas: El espacio interior de la cavidad del retículo con un diámetro de 6-7 Å es ya muy pequeño para contener un ión trisulfuro de 7-8 Å.<sup>(27)</sup> Además el  $S_4^{2-}$  en sales alcalinas y soluciones presenta coloración amarilla (anexo 3). Esta fue una de las principales dificultades cuando se intentaba explicar el color en los ultramarines, se llegó a decir que el azufre estaba en la forma elemental junto con la sulfídica y que la coloración azul surgía por interacción de los diversos estados de oxidación del azufre, tal como se ha observado en los bronces de wolframio y en el azul de Berlín<sup>(28)</sup>.

#### C. Grupo Cromoforo $S_2^-$

Para Giggenbach al referir la fórmula del ultramar al número de cavidades reticulares en lugar de la celda elemental se obtiene que es necesariamente el ión  $S_2^-$  el responsable del color, pues las cavidades son las que contienen el azufre y determinan el grado de distribución de él<sup>(2)</sup>.

De la figura de la estructura se determina que existen dos cavidades por celda elemental (una completa en el centro y una dividida en ocho octavos en las esquinas), por lo cual se contienen dos iones radicales  $S_2^-$ .

Una evidencia adicional son las soluciones azules (anexo 3), en donde la especie azul detectada corresponde a un ión  $S_2^-$ .

Este radical no es detectable en el rango de IR por su simetría, pero en el Raman, Hoffman y Schwarz identifican una banda atribuible a ésta especie<sup>(24)</sup>.

#### D. Grupo Cromoforo $S_2^-$ y $S_3^-$

La mayoría de trabajos señalan que en el ultramar azul el azufre estaría como dos especies el  $S_3^-$  y el  $S_2^-$ , sin embargo no son coincidentes respecto a cual origina el color azul.

Giggenbach en 1969 hace uso del método de resonancia de spin electrónico en vidrios de borato cargados con azufre y en ultramares; detecta el ión  $S_3^-$  en cantidades significativas, pero al no presentar bandas de absorción adicionales al  $S_2^-$ , sugiere que el  $S_3^-$  también es azul en el ultramar<sup>(2), (31)</sup>

Luego Hoffmann y Schwarz (1970), detectan la existencia de las dos especies: el  $S_2^-$  y el  $S_3^-$ <sup>(24)</sup>. El espectro IR presenta una absorción atribuible a la especie no simétrica  $S_3^-$  y el Raman da bandas que se originan por las oscilaciones simétricas del  $S_3^-$  y del  $S_2^-$ , pero no concluyen cual causa realmente el color azul.

El trabajo con sodalitas dopadas con azufre presentado por Mac Laughlan (1970)<sup>(29)</sup> en base a espectros RMN señala que el azufre se presenta como  $S_2^-$ , pero que posee movilidad en el enrejado y que los agregados de azufre formarían radicales  $S_3^-$ .

Cotton y Haarmen (1976)<sup>(30)</sup> en busca de la especie  $S_x^-$  responsable del color han hecho uso del método scf de la onda difusa  $X\alpha$  para calcular las estructuras electrónicas del estado fundamental y los espectros de absorción electrónico de  $S_2^-$ ,  $S_3^-$ . Sus resultados se resumen indicando que para la especie  $S_2^-$ , la primera transición doblete-doblete permitida ocurriría posiblemente a 17300-20300  $cm^{-1}$  y para  $S_3^-$  a 1200-13200  $cm^{-1}$ . Puesto que los sistemas que contienen azufre azul tienen una banda de absorción con un origen cercano a 13500  $cm^{-1}$ , el cromóforo azul es  $S_3^-$ . Así mismo los cristales marcados con azufre que son rosados tienen una banda de absorción con un origen a 21000  $cm^{-1}$  que puede atribuirse a  $S_2^-$ . Este resultado lo hace extensivo al ultramar azul, indicando que especie responsable del azul es el  $S_3^-$  y que el  $S_2^-$  origina color rosado.

### 3. SINTESIS DEL ULTRAMAR AZUL

#### 3.1. METODOS DE SINTESIS

##### 3.1.1. METODO DE LA SODA

El pigmento se obtiene por calentamiento de una mezcla de caolín azufre, soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) y brea, resina, o carbón, en dos etapas:

- A. La etapa reductora inicial o de calentamiento en atmósfera reductora ocurre con ingreso limitado o en ausencia de aire y,
- B. La etapa oxidante con acceso controlado de gas oxidante.

Para la primera etapa, la mezcla se alimenta indirectamente en una zona precalentada sin entrar en contacto con los gases calientes. Variación de este proceso consiste en introducir la mezcla que se calcinará dentro de un crisol sellado hecho de una mezcla de arcilla refractaria especialmente preparada. El tiempo de precalentamiento puede variar hasta 22 hrs. Se tiene 2 hr a  $800-850^\circ\text{C}$ <sup>(32)</sup>.

En la segunda etapa se descarga el exceso de  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CO}$  por ventilación. El preultramar se transfiere, de preferencia, por una serie de válvulas a la 2ª etapa, sometiendo a la acción de oxígeno y ocasionalmente  $\text{SO}_2$  para dar el ultramar y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ <sup>(33)</sup>.

Todos los procesos coinciden en que es necesario el contacto directo con gases enriquecidos con oxígeno. Se tiene según demande el proceso una etapa de enfriamiento hasta los  $500^\circ\text{C}$  durante 10 hrs y finalmente se deja enfriar por 3-4 días.<sup>(46),(47)</sup>

En tanto que para algunos métodos la temperatura recomendable para la primera etapa de reducción es  $800^\circ\text{C}$  máximo muchos llegan hasta los  $900^\circ\text{C}$ . Para la segunda etapa de oxidación el máximo es  $450^\circ\text{C}$ . El procedimiento de preencendido reduce el tiempo requerido para la producción de ultramares a 10 horas en lugar de los 12 días usuales<sup>(34)</sup>.

En cuanto al tipo de horno se usa hornos cerámicos rotatorios para la etapa reductora y la etapa oxidante hace uso de horno de tubo metálico.<sup>(33)</sup>

La composición de la mezcla admite variaciones como la adición de

soda, una composición de carga típica es: 5g de caolinita, soda calcinada 4.7; S 3.5; C 0.5; NaOH 0.25. Igualmente se hace uso de bórax en la composición de la carga : 34.5-40 p de caolín, 35-38 de soda, 17.5-24 de S, 3.5-7.5 C, 5-7 borax<sup>(6)</sup>.

#### A. Briqueteado de la mezcla

En el método usual de la soda se elimina la necesidad de crisoles si la mezcla de síntesis se comprime en pastillas o briquetas.

Así para material crudo, conteniendo 80,14 % de caolín, se mezcla a una concentración de 35.3% con cuarzo 3.50, S 30.00, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anhidro 26.50, NaOH 0,47%, C 1,88 % y brea 2,32 % se muele y se briquetea<sup>(44)</sup>

Se calcina en un horno de mufla. La velocidad de elevación de la temperatura fue óptima a 100°/hr y en el intervalo de 300 - 400°C y 200°/hr en el resto de intervalos de temperatura. La muestra se enfría a 40-50°C en 10 minutos con aire. La temperatura de calcinación óptima es de 750-800°C<sup>(35)</sup>.

#### B. Síntesis en laboratorio<sup>(36)</sup>

Unos 3 g de ultramar puede prepararse así: se muele finamente 100p de caolín, 100 de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anhidro; 12 de carbón y 60 de azufre, se empaacan bien en un crisol de porcelana pequeño que luego es cubierto. El crisol se calienta hasta el rojo brillante por 1.5 hrs; se saca la cubierta y tras otra media hora se enfría. El ultramar se separa fácilmente de la materia incolora.

### 3.1.2. METODO DE LA ARCILLA PROCESADA

Con muchos los métodos que siguen un procesamiento previo de la arcilla, que es el componente principal, consistente en :

A.- Remoción de Fe con HCl 2%, lavado, calcinado 4 hrs a 550-600°C.

B.- Calcinación de mezcla caolín - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1:0.8) durante 4 hrs a 550-600°C.

C.- Digestión de la arcilla calcinada con NaOH 10%

El subsiguiente proceso de calcinación es similar a los procesos

con arcilla no procesada, pero aparentemente se facilita la reducción del azufre:

Uno de los métodos indica las siguientes composiciones de carga:

(a) Arcilla procesada 100,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  102, azufre 200.

(b) Mezcla de arcilla procesada- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  100,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  20, azufre 200.

Las que luego de 1.5 hr de reducción a  $850 - 900^\circ\text{C}$  rinden un verde reducido que se convierte a color azul oxidado por calcinación de 2 hrs a  $500^\circ\text{C}$ .<sup>(37),(45),(47)</sup>

Sin embargo la arcilla procesada admite una variación importante que es el uso de compuestos de azufre generalmente sulfuros de sodio o un compuesto que forme el sulfuro de sodio. El método señala que la arcilla procesada se mezcla con azufre y con sulfuro de sodio y se calienta en atmósfera no oxidante a  $750-900^\circ\text{C}$  por 20 minutos, luego en una atmósfera oxidante que contenga óxidos de azufre a  $500-800^\circ\text{C}$  por 0.5-3 hrs.<sup>(38)</sup>

### 3.1.3. METODO DE LA ALUMINA

Dado que el ultramar tiene en su composición óxidos de alúmina y silicio se han reportado métodos en los que las cargas contienen las cantidades estequiométricas de estos componentes, como en la siguiente formulación:

Una mezcla de 3 moles de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 3  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 6  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Na}_2\text{S}$  se calienta a  $900^\circ\text{C}$  durante 1,5 hr da un producto verde pálido, estable a la ignición en aire, pero cuando se calienta en una corriente de  $\text{H}_2\text{S}$  por 2 hr a  $900^\circ\text{C}$  da un producto verde amarillento que tras ignición en aire rinde un ultramar azul intenso.<sup>(55)</sup>

En otros procesos la alúmina se reemplaza por aluminato de sodio, lo cual aparentemente reduce la temperatura máxima de calcinación: Así una mezcla íntima de aluminato de sodio y  $\text{SiO}_2$  con azufre y un agente reductor se calientan en ausencia de condiciones oxidantes a más de  $600^\circ\text{C}$  por 20 minutos a 3 hrs, el producto se deja enfriar a temperatura moderada con lenta admisión de agentes oxidantes por 0.5-3 hrs. En lugar de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y resina, se prefiere  $\text{Na}_2\text{S}$  o un compuesto orgánico de metal alcalino.

Usando una mezcla de sales de aluminio con solución acuosa de arcilla, roca silicea, azufre y un agente reductor se obtienen

pigmentos inorgánicos azules similares al ultramarino calentando la mezcla a 600-900°C. Para ello se indica la siguiente composición de carga: roca silícea 37, aluminio no cristalino 29, preparados por calentamiento de  $Al(OH)_3$  a 800°C,  $Na_2CO_3$  90, polvo de azufre 90 y polvo de carbón 10 partes. Se mezcla y calienta 8 hrs a 850°C en horno eléctrico, se enfría lentamente en el mismo horno, se lava con agua, se muele y seca a 110°C para dar un hermoso pigmento azul.<sup>(49)</sup>

#### 3.1.4. METODO DE LA ZEOLITA

La síntesis procede también usando directamente un aluminosilicato con estructura zeolítica como en los siguientes métodos:

- A. El azul de ultramar se sintetiza por calentamiento de aluminosilicato de sodio (preparado en la forma de hidrogel por proceso de humidificación y conteniendo silicio en 45-54% sobre una base anhidra) con  $Na_2S$ , polisulfuro de sodio y azufre elemental, bajo condiciones reductoras 2-4 hrs a 750-850°C y luego bajo condiciones oxidantes a 475-625°C, 1-3 hrs, enfriando y lavando.<sup>(50)</sup>
- B. Se calcina una mezcla de: zeolita anhidra 34%, 55.6% de azufre; 9.3% de  $AcONa$  (anhidro) y 1% de jabón de metal alcalino en atmósfera reductora a 600-900°C, de 20 min a 3 hr. Se obtiene un verde reducido que se convierte a azul oxidado por calcinación en atmósfera oxidante a 450-900°C, durante 30 min a 3 hr. El pigmento se enfría lentamente o por sofocación, se lava y se seca.<sup>(51)</sup>
- C. La estructura zeolítica puede sintetizarse simultáneamente con los componentes que originaran el color en un proceso consistente de una etapa acuosa seguida de la térmica similar a la usual. Para ello se mezcla una emulsión de 50 kg de azufre en 100 l. de solución de jabón al 1% con polvo de carbón (51 g), 262 l. de solución de silicato de sodio (30 kg  $SiO_2$ /14.3 kg  $NaOH$ ) y 85 l. de solución de aluminato de sodio (18.2kg  $Al_2O_3$ /24.8kg  $NaOH$ ). Se separa el líquido madre, se lava el residuo con 262 l. de agua y el gel con 59% de agua se mezcla con  $Na_2CO_3$  (10 kg), se seca hasta un contenido de agua de 52% se moldea en bastones y se calienta por varias horas a

750-800°C, incluyendo el aire inicialmente para obtener el producto con el color deseado.<sup>(52)</sup>

### 3.1.5. METODO DE PRECIPITACION

Bajo condiciones estrictamente controladas, usando autoclave se obtiene ultramar por metodo de precipitación de solución acuosa que consiste en adicionar una pasta de una arcilla de silicato de alumina a  $\text{Na}_2\text{S}$  o  $\text{Na}_2\text{S}_x$ . La arcilla se disuelve precipitando una mezcla de ultramar primario y secundario, que se filtra y se seca. Así se ebulló  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  68,  $\text{NaOH}$  35, y azufre pulverizado 24 en 136 p de agua hasta disolver el S y arcilla china 100 p. en agua para mantener el volumen constante; se filtra, se lava y se seca.<sup>(51)</sup>

## 3.2. PARAMETROS DE SINTESIS

### 3.2.1. INSUMOS

#### A. Base de estructura

Arcillas

Zeolitas

Aluminato-Silicato

#### B. Tipos de arcillas

- |                             |  |
|-----------------------------|--|
| a. Caolín de Luxemburgo:    | $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.00 : 3.10$                                 |
| b. Caolín de Nikopol:       | $\text{SiO}_2$ 59.20; $\text{Al}_2\text{O}_3$ 29.27; $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 0.3%, |
| c. Caolinita de Aktash      | $\text{SiO}_2$ 44.93; $\text{Al}_2\text{O}_3$ 39.98; $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 0.49; |
| d. Agalmatolita de Aktash : | $\text{SiO}_2$ 42.96; $\text{Al}_2\text{O}_3$ 39.9 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 2.3,    |
| e. Caolín Aghizes:          | 80.14% de caolinita; 17.05% de cuarzo.   |

#### C. Reactivos

Aportan azufre: Azufre, sulfuro de sodio.

Aportan sodio : Carbonato de sodio, tripoli, acetato de sodio.

Reductores : Aceite crudo, resina, brea, resinatos.

Optimizan la carga :  $\text{NaOH}$ , bórax.

### 3.2.2. PROCESO REDUCTOR

Caracterizado por ausencia de condiciones oxidantes.

Si la atmósfera en esta primera etapa de calcinación se mantiene neutra o ligeramente reductora o un gas es insuflado no necesitan agentes reductores en la mezcla.

La velocidad de calentamiento es gradual y lenta hasta 400-500°C luego rápidamente hasta la temperatura máxima.

El uso de 90-90% de gas inerte simplifica la reducción .

### 3.2.3. LA CARGA

Las cargas se componen primordialmente de caolín, sosa y azufre en proporciones aproximadamente similares, otros componentes se añaden en porcentajes variables:

- (a) caolín 39 p (36,7 %), sosa 39 p (36,7 %), azufre 28 p (26,4 %) alquitrán o betún 3 p.
- (b) caolín 25 p (27,5 %), sosa 30 p (43,4 %), azufre (37,9 %), colofonia, carbón o pez 4 p, sílice 9 p.
- (c) caolín 100 p (31,3 %), soda 103 p (32,8%), azufre 117p (36,5%) carbón 16 p, sílica 16 p.
- (d) la carga (c) se modifica adicionando sulfato de sodio y se obtiene la variedad de ultramar ligero: caolín 100 p., soda p., sulfato de sodio 120 p. carbón 25 p., azufre 16 p.

La carga se introduce en crisoles eventualmente sellados con arcilla refractaria.

La carga también se introduce en forma de briquetas o pellets cuya dimensión óptima es 5-20 mm de elevación y diámetro y de menos de 10 gr.

### 3.2.4. EL HORNO

La manufactura de ultramar suele llevarse a cabo en un horno eléctrico hermético.

En algunos métodos se uso horno de tunel con sello de arena.

La cámara de trabajo propiamente dicha se describe como tubular con mantas de calentamiento y tubos ramificados para abastecer de gases y sacar los gases de reacción.

Una cámara tubular auxiliar es montada paralelamente a la cámara

de trabajo, con un rascador unido (con uñas redondas) localizado en la cámaras de trabajo y auxiliar.

### 3.2.5. TEMPERATURA MAXIMA

Varía de 750 a 900°C de un proceso a otro.

El tiempo a máxima temperatura es variable. En métodos particulares se trabaja a las siguientes temperaturas máximas:

\* A 800°C durante 2 hrs.

\* A 780 - 800°C durante 6 a 8 hrs.

\* A 750-800°C, 8 hrs a 750°C y 4 hrs a 800°C.

### 3.2.6. PROCESO OXIDANTE

Etapa en la cual se admite lentamente agentes oxidantes a vez que simultáneamente ocurre enfriamiento de la carga calcinada.

Agentes oxidantes empleados: aire, SO<sub>2</sub>, vapores de agua.

En el caso de usarse vapor de agua, la mezcla gaseosa de aire y vapor de agua contiene 10-75% de vapor de agua por volumen.

El enfriamiento hasta 500-600°C se reporta que es rápido, el enfriamiento posterior es lento de hasta 3-4 días.

Es posible pasar una corriente de N<sub>2</sub> para enfriar la carga.

### 3.2.7. TRATAMIENTOS FINALES

Por lo general el producto calcinado se lava con agua, se pasa por un molino de bolas, se filtra, lava y seca.

Si el producto tiene matices se estabiliza con ácido y alcalis.

La separación de azul de ultramar en hidrociclones tiene un efecto comparable a los métodos de sedimentación.

### 3.2.8. PRODUCTO FINAL

El contenido de componentes en el producto final suele variar entre los siguientes límites:

SiO<sub>2</sub> 34 - 43 % ; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 22 - 8 % ; S 10 - 16 % ; Na<sub>2</sub>O 12 - 20 % .El contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> varía considerablemente.

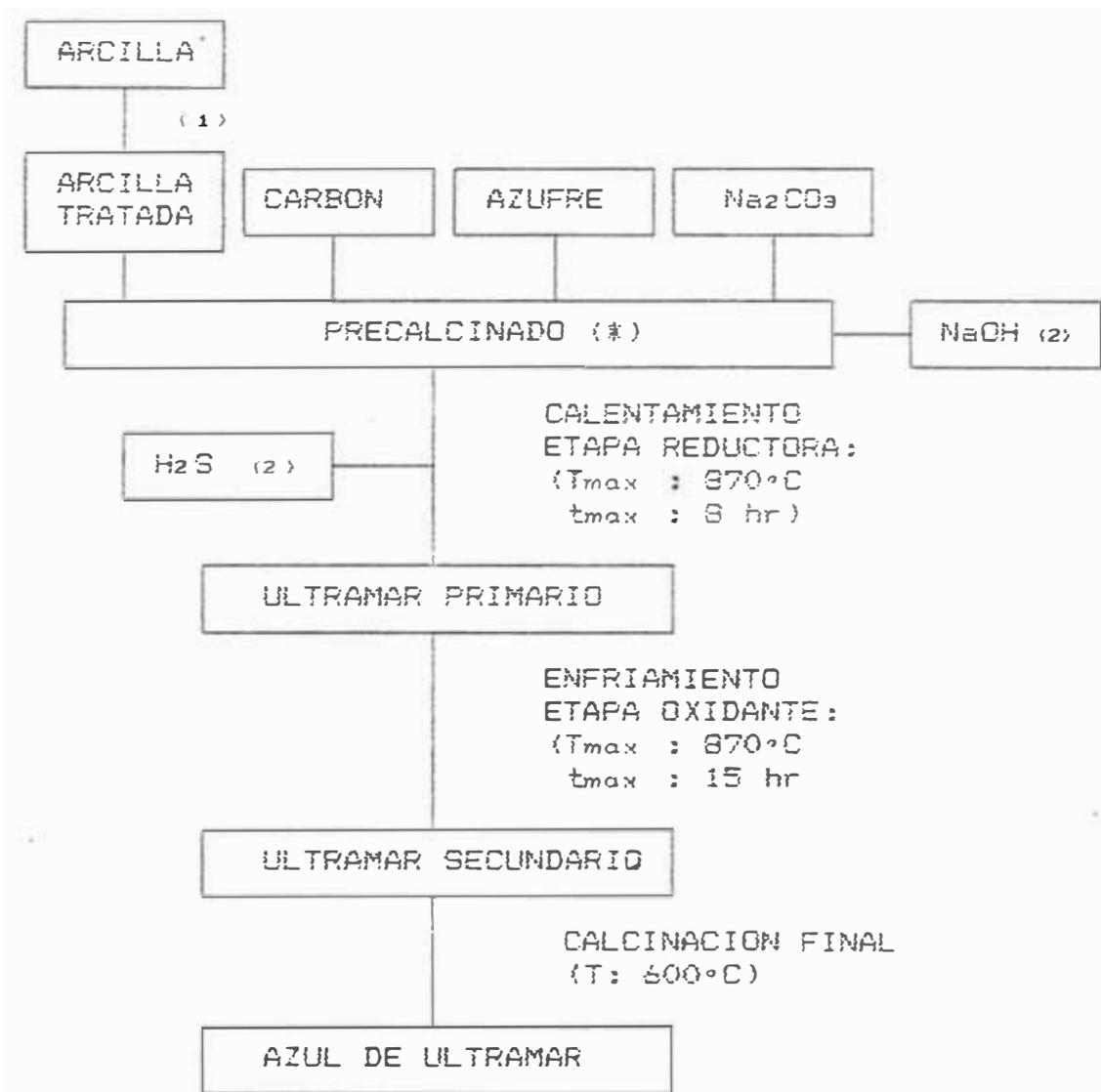
## II. PARTE EXPERIMENTAL

## 1. SINTESIS DEL PIGMENTO AZUL DE ULTRAMAR

Dentro de la parte experimental se indica como se lleva a cabo la síntesis del pigmento azul. En 1.1. se presenta esquemáticamente el Método de la soda usado. Se detalla en 1.2., descripción del método. En 1.3. pruebas de síntesis, se describe la optimización del método principalmente base al tipo de arcilla empleada. Los resultados de las pruebas de síntesis se evalúan en la sección III

### 1.1. METODO DE SINTESIS

#### METODO DE LA SODA



(1) Ver anexo No 6 para la obtención de arcillas tratadas

(2) La adición de NaOH y H<sub>2</sub>S es variable.

(\*) Ver cuadro No 1.2. (secc.II), composición de precalcinos

## 1.2. DESCRIPCION DEL METODO

El método de la soda consiste en someter a calcinación la mezcla de materias primas o precalcinado, que principalmente contiene arcilla, soda, azufre y un reductor (carbón, brea). Se reconoce dos etapas: de calentamiento y de enfriamiento, con temperaturas máximas variables entre los 700 - 900°C. (ver Sec.I., 3.1.1.)

A continuación se hace una descripción de las diversas variables:

### A. DE LAS MATERIAS PRIMAS

1. Arcillas pretratadas (Sec.II, cuadro 1.1.)
2. Carbón, vegetal, molido, lavado con HCl del Fe que introduce en la molienda, secado a 110°C.
3. Azufre, en polvo.
4. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, anhidro.
5. NaOH, en lentejas.
6. Sílica, en polvo.
7. Acetato de sodio.

### B. DE LA ARCILLA

En las síntesis evalúa dos tipos de arcillas A1 (tipo bentonita) y A2 (tipo caolin) (ver Secc.II.2.2. y III.1.1.).

Tratamientos previos (anexo 6)

- (A) Lavado con H<sub>2</sub>O, secado a 100°C, calcinado a 500-650°C.
- (B) Lavado de Fe con HCl 1:1, secado a 100°C, calcinado a 500-650°C.
- (C) Digestión con NaOH 10%, remoción parcial de la base por lavado, secado a 100°C, calcinado a 500-600°C.
- (D) Digestión con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc, remoción parcial de los sulfatos por lavado, calcinación a 300°C.

Del pretratamiento resultan las muestras de arcilla (cuadro 1.1.) que finalmente se usaran en las pruebas de síntesis

Cuadro No 1.1.- Muestras de arcillas pretratadas

Muestra	Tratamiento
A1-1	(B), a 500°C
A1-2	(B), a 650°C
A1-3	(C), a 500°C
A2-1	(A), a 600°C
A2-2	(A), a 650°C
A2-3	(D), a 300°C
A2-4	(A), a 650°C
A2-5	(A), a 600°C
A2-6	(C), a 650°C

### C. DEL PRECALCINADO

Los precalcinados son las mezclas de las materias primas finamente molidas, su composición se muestra en los cuadros No 1.2. y 1.3.

Cuadro No 1.2.- Composición de precalcinados I, I5, I10, I15

	Arcilla*	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbon	Azufre	NaOH
I	36,70 %	36,70 %	4,44 %	22,20 %	----
I5	34,87%	34,87 %	4,20 %	21,05 %	5,00 %
I10	33,05 %	33,05 %	3,94 %	19,94 %	10,00 %
I15	31,22 %	31,22 %	3,72 %	18,83 %	15,00 %

Cuadro No 1.3.- Composición de precalcinados II

	Arcilla*	NaCH <sub>3</sub> COOH	Silica	Azufre
II	38,46 %	11,04 %	11,54 %	38,46 %

\* Esta arcilla puede ser cualquiera de las muestras indicadas en el cuadro No 1.1. (ver G. Carga)

### D. DE LA ETAPA DE CALENTAMIENTO

Consiste en calentamiento gradual o en etapas en horno de mufla de las cargas con acceso limitado de aire o introducción de gases (SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S). en un intervalo de tiempo de máximo 8 hr se alcanza una temperatura máxima de 880°C que se mantiene estabilizada. El sistema generador de gases se muestra en el anexo No 10.

## E. DE LA ETAPA DE ENFRIAMIENTO

Consiste en enfriamiento gradual de la muestra dentro de la mufla a partir de la temperatura máxima. Esta etapa puede durar hasta 20 horas y requiere acceso limitado de aire

## F. DE LA CALCINACION FINAL

Se realiza fuera de la atmósfera de los gases del horno a una temperatura de 600-650°C a fin de estabilizar el color.

En las pruebas de síntesis no se incluye esta etapa.

## G. DE LA CARGA

En la composición del precalcinado variable la muestra de arcilla, pretratada resultando las cargas indicadas en el cuadro No 1.4.

Las cargas se introducen en crisoles 4x4 cm de forma baja (l) o alta (h), con tapa. Se indica ésto de la siguiente forma:

{carga}l — carga {a} en crisol bajo

{carga}h — carga {a} en crisol alto

Cuadro No 1.4.- Cargas usadas en las síntesis

Carga	Muestra de arcilla	Tipo de Precalcin.
{a}	A2-2	I
{b}	A2-3	
{c}	A2-5	I
{c10}	A2-5	I10
{d}	A2-6	I
{d5}	A2-6	I5
{d10}	A2-6	I10
{d15}	A2-6	I15
{e}	A2-4	I
{e5}	A2-4	I5
{e10}	A2-4	I10
{e15}	A2-4	I15
{f}	A1-1	I
{g}	A1-2	
{h}	A1-3	II

### 1.3. PRUEBAS DE SINTESIS

Cada prueba de síntesis tiene su gráfico de temperatura vs tiempo correspondiente (Secc. II. 1.4.) y en cada caso se comenta los resultados obtenidos.

#### 1.3.1. EVALUACION DE SINTESIS CON ARCILLAS A1

##### Prueba No 1

CARGA	{f}l
PRECALCINADO	{I}
TIPO DE ARCILLA	A1-1
PESO DE CARGA	18 g
hora : 11 am - 6 pm	

ETAPA DE CALENTAMIENTO		
TEMPERATURA °C	TIEMPO	
25 — 300	1 hr	
300 — 400	40 min	
400 — 770	2 hr	

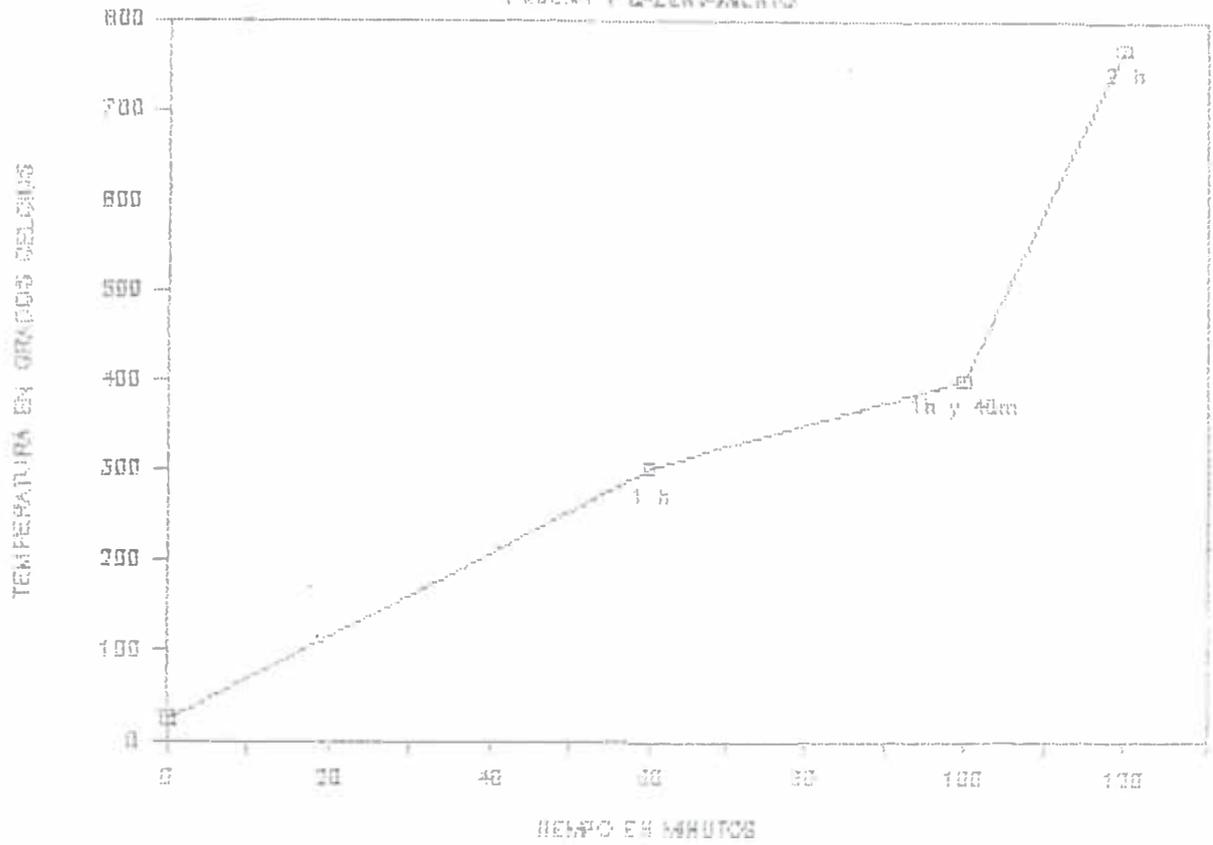
ETAPA DE ENFRIAMIENTO		
TEMPERATURA °C	TIEMPO	
770 — 400	1 hr	T estable
400	1 hr	
400 — 50	12 hr	

##### Prueba No 1

Tras el calentamiento, con una temperatura máxima de 770°C, carga {f}l presenta color verde pálido, que tiende a oscurecerse en la etapa de enfriamiento. Se deja enfriar toda la noche y tras calentamiento con mechero Fischer (en crisol con tapa) resulta un producto rojizo-marrón con verde centro. El cambio de color continúa produciéndose sucesivamente coloraciones verdosas y finalmente grisáceas. El producto no es resistente a la calcinación.

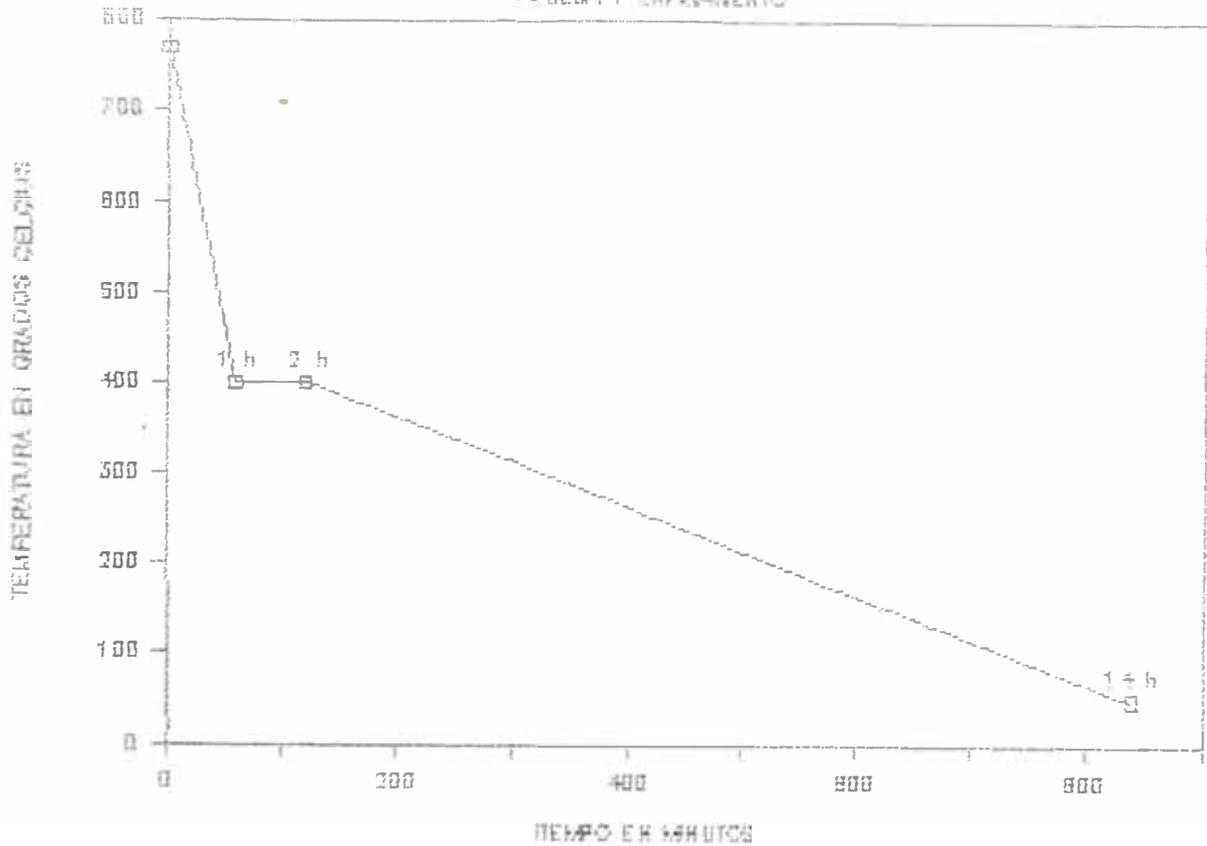
# PRUEBAS DE SINTESIS CON ARCILLA A1

PRUEBA Y ENFRIAMIENTO



# PRUEBAS DE SINTESIS CON ARCILLA A1

PRUEBA Y ENFRIAMIENTO



PRUEBA No 2

CARGA	(f)l
PRECALCINADO	(I)
TIPO DE ARCILLA	A1-1
PESO DE CARGA	18 g
hora : 11 am - 6 pm	

ETAPA DE CALENTAMIENTO		
TEMPERATURA °C	TIEMPO	
25 — 710	2 hr	T estable
710 — 830	30 min	
840 ± 10	1 hr	

ETAPA DE ENFRIAMIENTO		
TEMPERATURA °C	TIEMPO	
840 — 25	1 hr	rapido

Prueba No 2

La temperatura máxima es mayor (840°C) y se estabiliza antes de enfriar. En el enfriamiento rápido, al aire; se observa pérdida de color de verde hasta blanco (sobreoxidación). En las siguientes pruebas el enfriamiento (etapa oxidante) ha de ser lento o con poco acceso de aire.

Prueba No 3

CARGA	(h)1
PRECALCINADO	(II)
TIPO DE ARCILLA	A1-3
PESO DE CARGA	40 g
hora : 11 am - 6 pm	

ETAPA DE CALENTAMIENTO		
TEMPERATURA °C	TIEMPO	
25 — 830	3 hrs	<i>marron</i>

ETAPA DE ENFRIAMIENTO		
TEMPERATURA °C	TIEMPO	
830 — 500	2 hrs	<i>verdoso</i>
500 — 50	13 hrs	

Prueba No 3

La carga (h)1 (precalcinado II), con arcilla A1-2 tras el calentamiento resulta marrón. En el enfriamiento se saca la tapa y resulta verdosa. La calcinación en atmósfera libre de gases del horno a 500°C rinde muestra marrón verdosa, dura.

El dejarla expuesta a un enfriamiento rapido lleva a oxidación rápida; sin embargo la muestra es bastante resistente a la oxidación dando color marron verdoso pero se sugiere dejar la muestra tapada. No se sigue usando este tipo de carga, por presentar alta contracción de producto.

#### Prueba No 4

CARGA	(g)1
PRECALCINADO	(I)
TIPO DE ARCILLA	A1-2
PESO DE CARGA	18 g
hora : 11 am - 6 pm	

ETAPAS		
TEMPERATURA °C	TIEMPO	
25 — 850	7 hr	<i>calentamiento</i>
850 — 30	14 hr	<i>enfriamiento</i>

#### Prueba No 4

La carga (g)1, precalcinado I, arcilla A1-2 se contrae, muestra coloración verde y marrón, tiende a vitrificarse a temperaturas de síntesis.

No se continúa el uso de la arcilla A1 porque:

- 1o Al someterla a precalcinación de 650°C la carga desarrolla mas color verde pero tiende a vitrificarse.
- 2o Con una precalcinación menor de 500°C, el producto de síntesis es mas poroso, pero no es resistente a la calcinación en atmósfera libre de gases del horno, decolora.
- 3o La prueba con precalcinado II mejora el desarrollo del color, pero siempre ocurre contracción a producto semivítreo.

Ello se relaciona con el tipo de arcilla, que contiene un alto porcentaje de bentonitas pardas, de contenido de sílice mayor que el de alúmina. El factor de tipo de arcilla y contenido de sílice se analiza en la sección III.1

### 1.3.2. EVALUACION DE SINTESIS CON ARCILLAS A2

#### A. IDENTIFICACION DE PRINCIPALES PARAMETROS EXPERIMENTALES

##### Prueba No 1

CARGA	(a)l	(b)l
PRECALCINADO	(I)	(I)
TIPO DE ARCILLA	A2-2	A2-3
PESO DE CARGA	18 g	18 g
hora : 1 am - 6 pm		

ETAPAS		
TEMPERATURA °C	TIEMPO	
25 — 850	7 hr	<i>calentamiento</i>
850 — 30	14 hr	<i>enfriamiento</i>

##### Prueba No 1

(a)l, la zona expuesta es blanquecina, raspando la superficie se nota el sólido azulino opaco, poroso. peso final 13,1 gr.

(b)l, la superficie es blanquecina, internamente es celeste verdoso, poroso, mas claro que (a), tiende a color plomo.

Es necesario indicar que el horno no es hermético, permite contacto de aire con zonas superiores de muestra donde ocurre sobreoxidación.

### Prueba No 2

CARGA	(a)l	(b)l
PRECALCINADO	(I)	(I)
TIPO DE ARCILLA	A2-2	A2-3
PESO DE CARGA	18 g	18 g
hora : 11 am - 3 pm		

ETAPA DE CALENTAMIENTO		
TEMPERATURA °C	TIEMPO	
25 — 150	0,5 hr	
150 — 125	0,5 hr	
125 — 225	0,5 hr	
225 — 300	20 min	
400	20 min	
500	15 min	
600	15 min	
650	1 hr	
650	20 min	Temp estable
735	30 min	Temp estable

### Prueba No 2

La temperatura máxima es 735°C, durante 30 minutos.

Las muestras se destapan justo luego de la etapa de calentamiento, para un enfriamiento rápido. Ello produce que se enciendan dentro del crisol. Se obtienen (a)l, y (b)l grises en toda su extensión y bastante porosas.

### PRUEBA No 3

CARGA	(a)l	(b)l
PRECALCINADO	(I)	(I)
TIPO DE ARCILLA	A2-2	A2-3
PESO DE CARGA	18 g	18 g
hora : 12 am - 2 pm		

ETAPA DE CALENTAMIENTO			
TEMPERATURA °C		TIEMPO	
25	— 300	20 min	<i>no se estabiliza temp. maxima se prueba enfriamiento lento</i>
325	— 500	20 min	
500	— 850	20 min	
850	— 750	20 min	
750	— 25	1 dia	

### Prueba No 3

El calentamiento es rápido (300°C/20 min). Se trabaja con una temperatura máxima de 850°C, mayor que en la prueba 2, el enfriamiento es mas lento, resultando:

(a)l....grisáceas, verde al interior, azulino por fuera, menos porosas.

(b)l....grisáceo, verde al interior, mas azul por dentro, menos porosas que en la prueba 2.

### PRUEBA No 4

CARGA	(a)l	(a)h	(b)l	(b)h
PRECALCINADO	(I)	(I)	(I)	(I)
TIPO DE ARCILLA	A2-2	A2-2	A2-3	A2-3
PESO DE CARGA	18 g	18 g	18 g	18 g
hora : 10 am - 7 pm				

CALENTAMIENTO		
TEMPERATURA °C	TIEMPO	TIEMPO A T MAX
25 - 100	20 min	5 min a 140 ± 5
100 — 150	40 min	5 min a 145 ± 5
150 — 200	30 min	5 min a 210 ± 5
200 — 300	1 hr	10 min a 310 ± 5
300 — 400	1 hr	10 min a 410 ± 5
400 — 500	1 hr	10 min a 510 ± 5
500 — 600	1 hr	10 min a 600 ± 5
600 — 700	1 hr	10 min a 700 ± 5
700 — 800	1 hr	10 min a 800 ± 5
800 — 850	1 hr	

ENFRIAMIENTO		
TEMPERAT. °C	TIEMPO	
850 — 40	30 min	(a)l y (b)l <i>se enfría con aire fuera del horno, corriente de N<sub>2</sub> sobre muestra</i>
850 — 600	30 min	(a)h y (b)h
600 — 50	2 hr	<i>enfriamiento lento</i>

#### Prueba No 4

El calentamiento es lento 100°C por cada hora. Se observa que el calentamiento lento favorece producto de color mas intenso.

El enfriamiento es rápido para las muestras en crisol bajo (l), se impide sobreoxidación por paso de N<sub>2</sub> sobre ella, no se obtiene el color azul sino el preultramar verde, que pasa lentamente a azul claro. En los crisoles altos es mayor la diferencia de color.

(a)l y (b)l...presentan las siguientes coloraciones desde la parte superior gris verdoso, pasto, verde claro, hasta rojizo al interior. (a)l presenta mas intensidad de color.

(a)h y (b)h...(1), parte superior, es gris, (2), zona interna es verde azulino.

## A. PRINCIPALES PARAMETROS IDENTIFICADOS

**Parámetro 1.** Capacidad oxidante de la atmósfera del horno.

Se produce sobreoxidación (producto gris) en las zonas donde hay mas paso de corrientes de aire.

**Parametro 2.** Velocidad de enfriamiento.

Mas lento, menor pérdida de color.

**Parametro 3.** Temperatura máxima

Se tiene un rango de máxima temperatura a la cual aumenta la estabilidad del color. Se obtiene estructura menos porosa, lo cual restringe el paso de gases oxidantes, especialmente en las A2-3 y A2-5; con la arcilla A2-2 la porosidad es mayor.

**Parametro 4.** Velocidad de calentamiento

Calentamiento rápido lleva a pérdida de azufre como  $SO_2$ . Si esta etapa es lenta el color del producto es mas intenso.

**Parametro 5.** Tipo de arcilla

La tratada con  $H_2SO_4$  estabiliza mejor el color cuando el enfriamiento es lento, la arcilla unicamente calcinada desarrolla el color mas lentamente.

## B. CON INTRODUCCION DE H<sub>2</sub>S

De las pruebas hechas en (A) se deduce que la capacidad oxidante de la atmósfera en el horno debe disminuirse en la etapa de calentamiento cuando se pierde azufre como SO<sub>2</sub>. Esta etapa se identifica como la etapa reductora .

Como la cantidad de muestras es pequeña, el horno no es hermético, el calentamiento no es uniformemente ascendente, se originaría aireación de las muestras tanto durante el calentamiento como en el enfriamiento .

La introducción de sulfuro de hidrógeno gaseoso crea atmósfera de características reductoras al consumir oxígeno:



para ello se hace uso de un generador tipo Kipp adaptado al horno mediante tubo refractario. (anexo No 10)

La revisión de los resultados de las pruebas (B) permitirán definir dos parámetros, identificados en (A)

1. El ambiente reductor de la etapa de calentamiento, que favorece la reducción moderada del azufre hasta polisulfuros.
2. La temperatura máxima de síntesis. Temperaturas mayores de 885°C descomponen el cromóforo hasta una especie azul grisácea. El límite máximo se establece a los 800°C, que permite estabilización del enrejado cristalino con el grupo cromóforo incluido y aumenta intensidad del color del mezcla

De 1 y 2 se deduce experimentalmente que aun cuando se tenga una atmósfera reductora óptima (formación de polisulfuro cromóforo), si la temperatura máxima es muy alta, se desestabiliza el cromóforo (se pierde azufre como SO<sub>2</sub>) y la estructura se desestabiliza (ver cambios de estructura de arcilla con el calentamiento, anexo No 2 ) y si es muy baja la muestra presenta gran porosidad por lo cual aparentemente no "atrapa" al polisulfuro. Estas observaciones se ampliarán en la sección III.2.

PRUEBA No 1

CARGA	{a}l	{a}h	{b}l	{b}h
PRECALCINADO	{I}	{I}	{I}	{I}
TIPO DE ARCILLA	A2-2	A2-2	A2-3	A2-3
PESO DE CARGA	18 g	18 g	18 g	18 g
hora : 9 am - 4 pm				

CALENTAMIENTO		
TEMPERATURA °C	TIEMPO	
25 — 800	1,5 hr	<i>calentamiento rapido introduccion de H<sub>2</sub>S temp. maxima 880°C</i>
800 — 860	0,5 hr	
860 — 880	2 hr	

ENFRIAMIENTO		
TEMPERATURA °C	TIEMPO	
800 — 50	15 hr	<i>enf. lento de {b}l, {b}h enf. rapido de {a}l y {a}h</i>
800 — 30	0,5 hr	

PRUEBA No 1

Se introduce H<sub>2</sub>S a partir de 800°C hasta la máxima temperatura (880°C). El enfriamiento es lento para cargas {b}, cargas {a} se enfrían rápidamente:

{b}l... azul uniforme semejante al ultramar, de tonalidad verde.

{b}h...superficie blanca, al interior azul, como {b}l.

{a}l...verde intenso oscuro que al exponerse al aire pasa a azul verdoso. Se prueba estabilidad a la calcinación: color tiende a intensificarse.

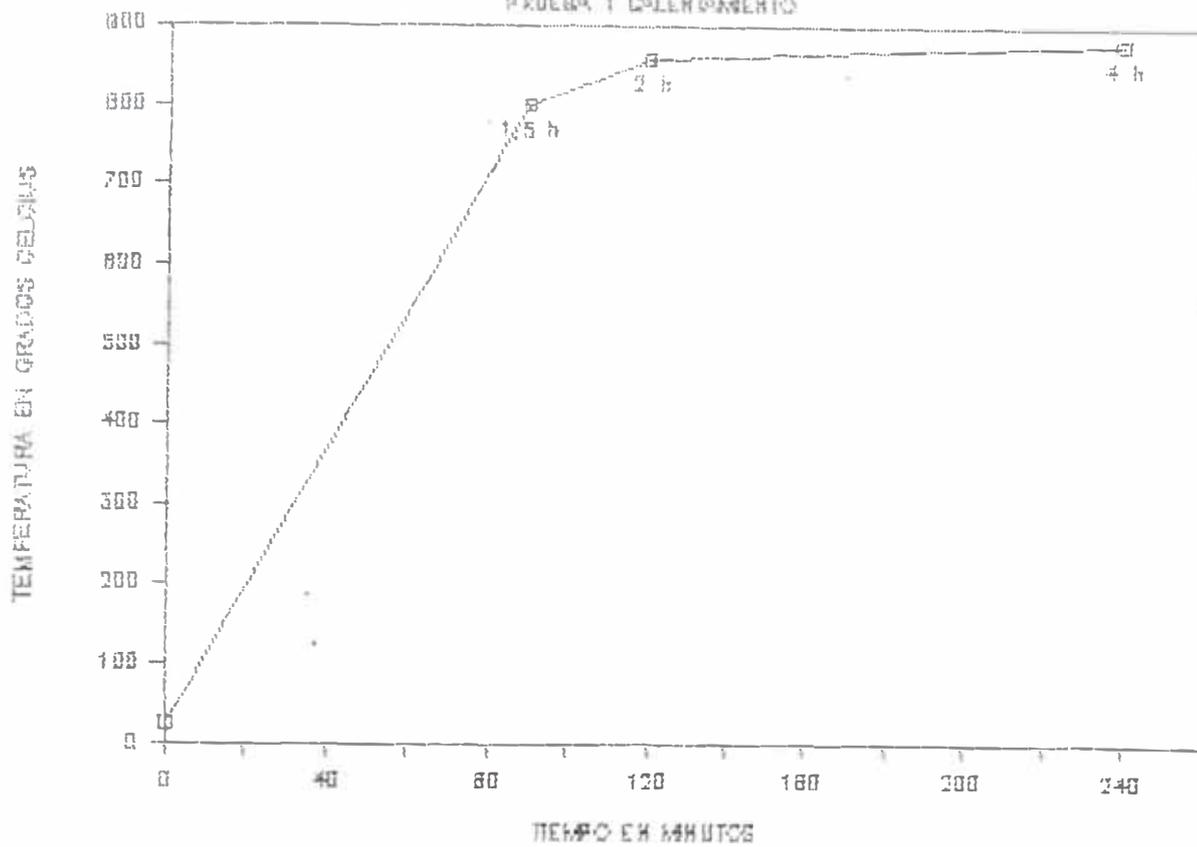
{a}h ...muestra en crisol sin tapa pierde el color.

Se comprueba que es importante crear la atmósfera reductora, en la etapa de calentamiento. Los productos alcanzan el color azul, con tono verdoso. Sin embargo el producto aun presenta opacidad del color. La temperatura máxima oscila entre los 860-880°C.

La forma del crisol influye. En los de forma baja la carga tiene uniformidad de color, en los de forma alta, la oxidación es deficiente en la base, pero superiormente se sobreoxida

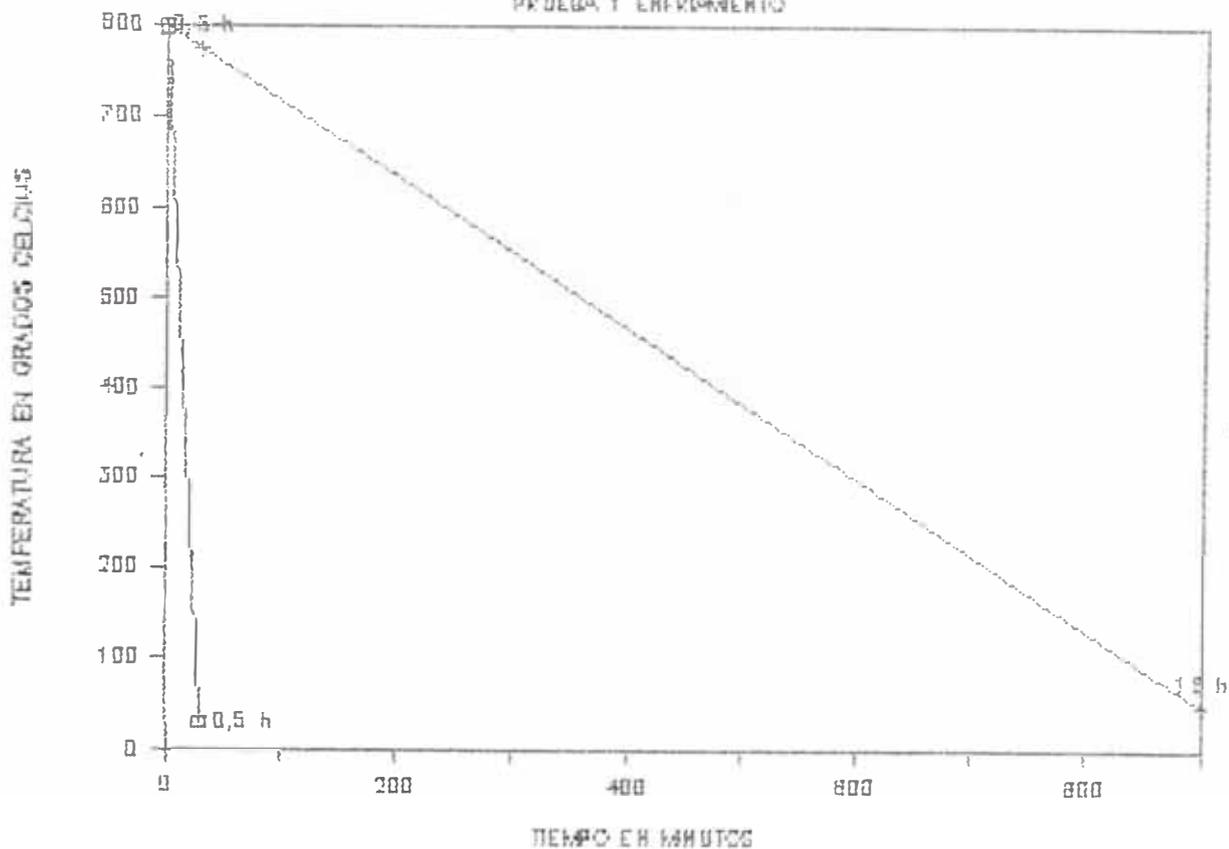
# CON INGRESO DE SULFURO DE HIDROGENO

PRUEBA 1 CALENTAMIENTO



# CON INGRESO DE SULFURO DE HIDROGENO

PRUEBA 1 ENFRIAMIENTO



PRUEBA No 2

CARGA	(a)l	(a)h	(a)*
PRECALCINADO	(I)	(I)	(I)
TIPO DE ARCILLA	A2-2	A2-2	A2-2
PESO DE CARGA	12 g	12 g	12 g
hora : 12 am - 3 pm			

CALENTAMIENTO		
TEMPERATURA °C	TIEMPO	
25 — 890	2,0 hr	<i>introduccion de H<sub>2</sub>S temp. estabilizada</i>
880 — 900	1,0 hr	

ENFRIAMIENTO		
TEMPERATURA °C	TIEMPO	
890 — 25	15 hr	<i>crisoles en horno</i>

PRUEBA No 2

Se coloca una muestra sin tapa, (a)\*.

Se introduce H<sub>2</sub>S desde el inicio de calentamiento hasta el momento que se va a enfriar, liberandose SO<sub>2</sub>. La muestra sin tapa libera igualmente SO<sub>2</sub>. La temperatura máxima es la mas alta (890°C), El enfriamiento es lento, en ningun momento se abre el horno como en otras pruebas.

(a)\*.....olanco.

(a)h.....azul liláceo que tiende a gris.

(a)l.....azul grisáceo, opaco.

El rápido calentamiento desfavorece desarrollo del color (reducción). La alta temperatura máxima 890°C lleva a que al enfriar la muestra esta capte el aire externo con rapidez. Estos dos factores originan el color opaco y grisáceo.

PRUEBA No 3

CARGA	(a)l	(a)h
PRECALCINADO	(I)	(I)
TIPO DE ARCILLA	A2-2	A2-2
PESO DE CARGA	12 g	12 g
hora : 6 am - 3 pm		

CALENTAMIENTO		
TEMPERATURA °C	TIEMPO	
25 — 420	25 min	
420 — 880	1,1 hr	<i>introducción de H<sub>2</sub>S</i> temp. estabilizada
878 — 886	4,0 hr	

ENFRIAMIENTO		
TEMPERATURA °C	TIEMPO	
886 — 650	1,5 hr	<i>sin entrada de H<sub>2</sub>S</i> temp. estabilizada
655 — 645	0,5 hr	
650 — 500	1,1 hr	temp. estabilizada
508 — 500	1,1 hr	
500 — 30	16 hr	

PRUEBA No 3

Tras un calentamiento rápido, 25 min, se introduce H<sub>2</sub>S a partir de los 420°C hasta justo antes de enfriar (886°C). En el enfriamiento la atmósfera del horno aun contiene los gases de síntesis y el H<sub>2</sub>S no descargado y se estabiliza a temperaturas de 655°C y 500°C.

(a)l.....azul grisáceos.

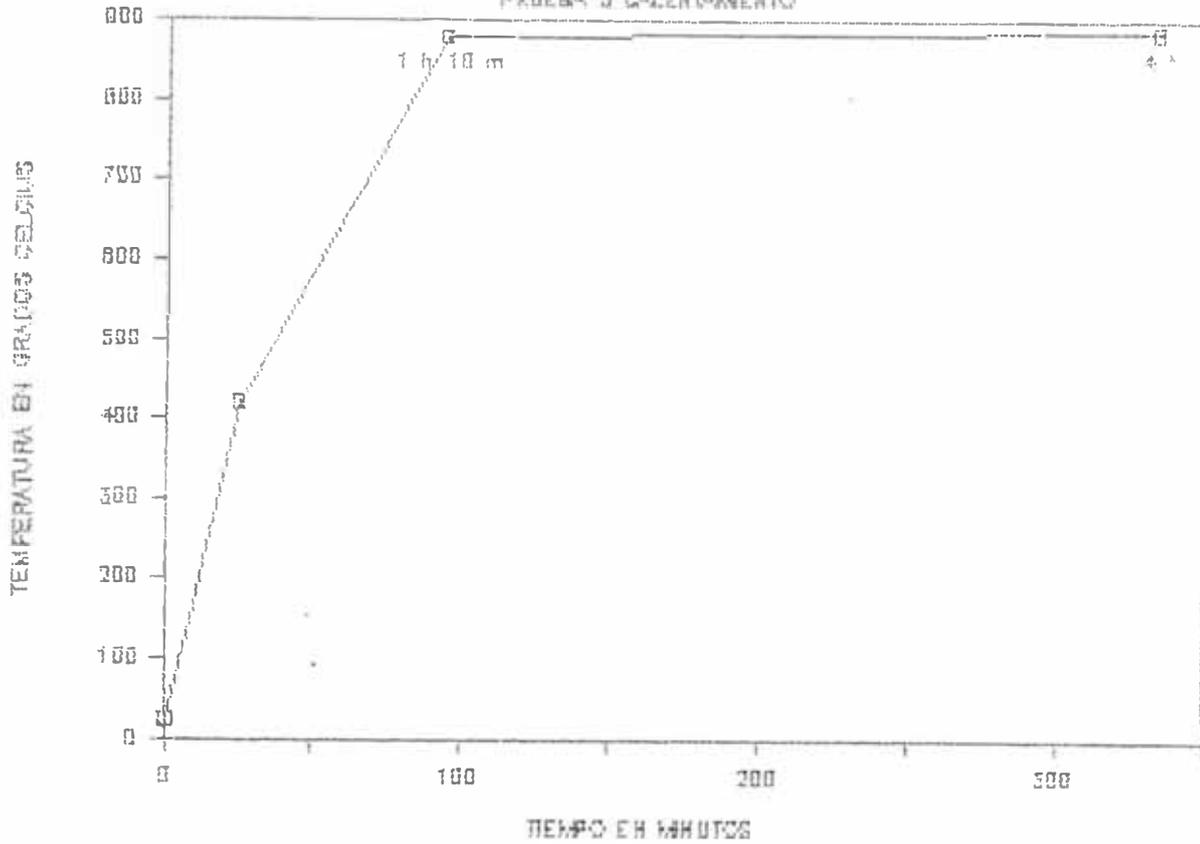
(a)h.....azul grisáceos.

Los productos resultarían grisáceos por dos factores:

1. Rápido calentamiento( 2 hr) que produce reducción insuficiente
2. Enfriamiento en etapas en presencia de los gases productos de la primera fase.
3. Alta temperatura máxima.

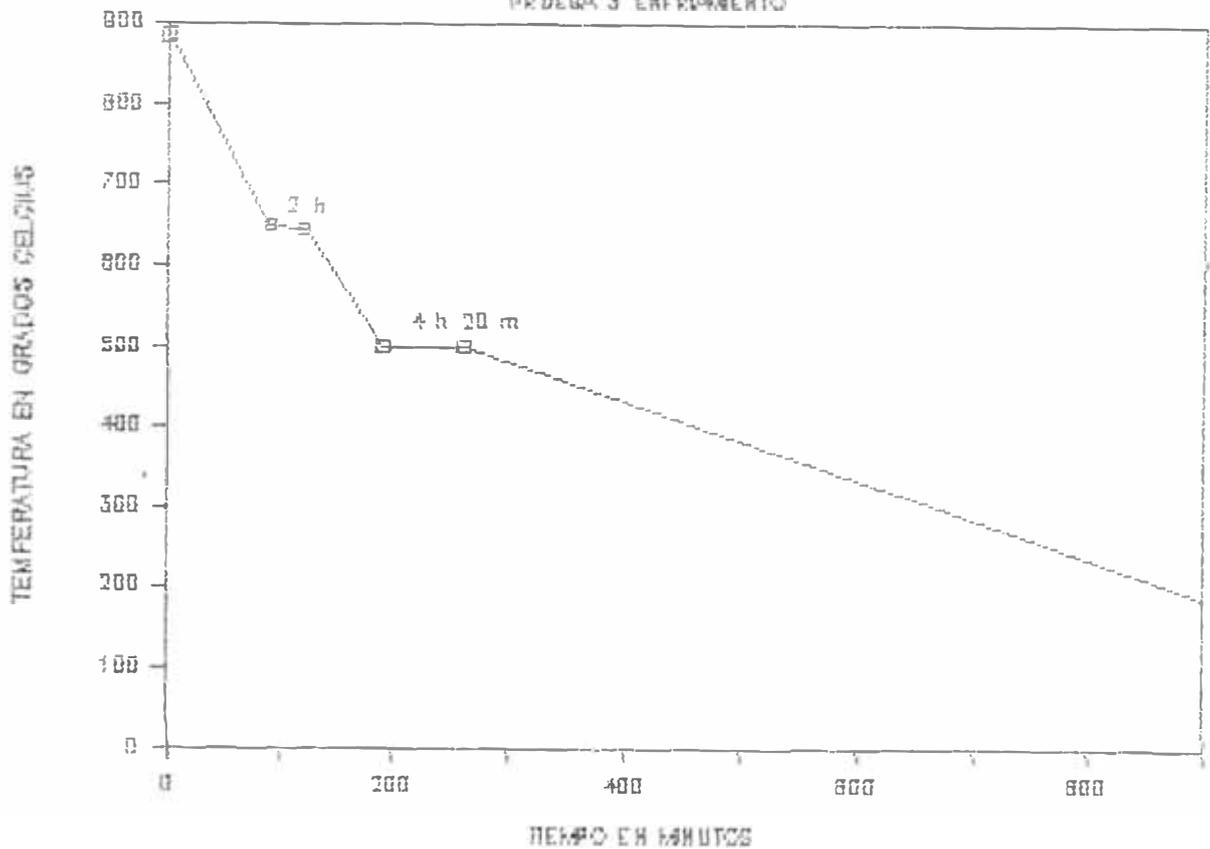
# CON INGRESO DE SULFURO DE HIDROGENO

PRUEBA 3 CALENTAMIENTO



# CON INGRESO DE SULFURO DE HIDROGENO

PRUEBA 3 ENFRIAMIENTO



PRUEBA No 4

CARGA	(a)1
PRECALCINADO	(1)
TIPO DE ARCILLA	A2-2
PESO DE CARGA	18 g
hora: 9 am - 12 am	

CALENTAMIENTO		
TEMPERATURA °C	TIEMPO	
350		<i>horno precalentado</i>
350 — 800	1 hr 15	
800 — 880	0,5 hr	<i>introduccion de H<sub>2</sub>S</i>
875 — 885	1 hr	<b>temp estabilizada</b>

ENFRIAMIENTO		
TEMPERATURA °C	TIEMPO	
885		<i>horno es abierto</i>
885 — 25	15 hr	

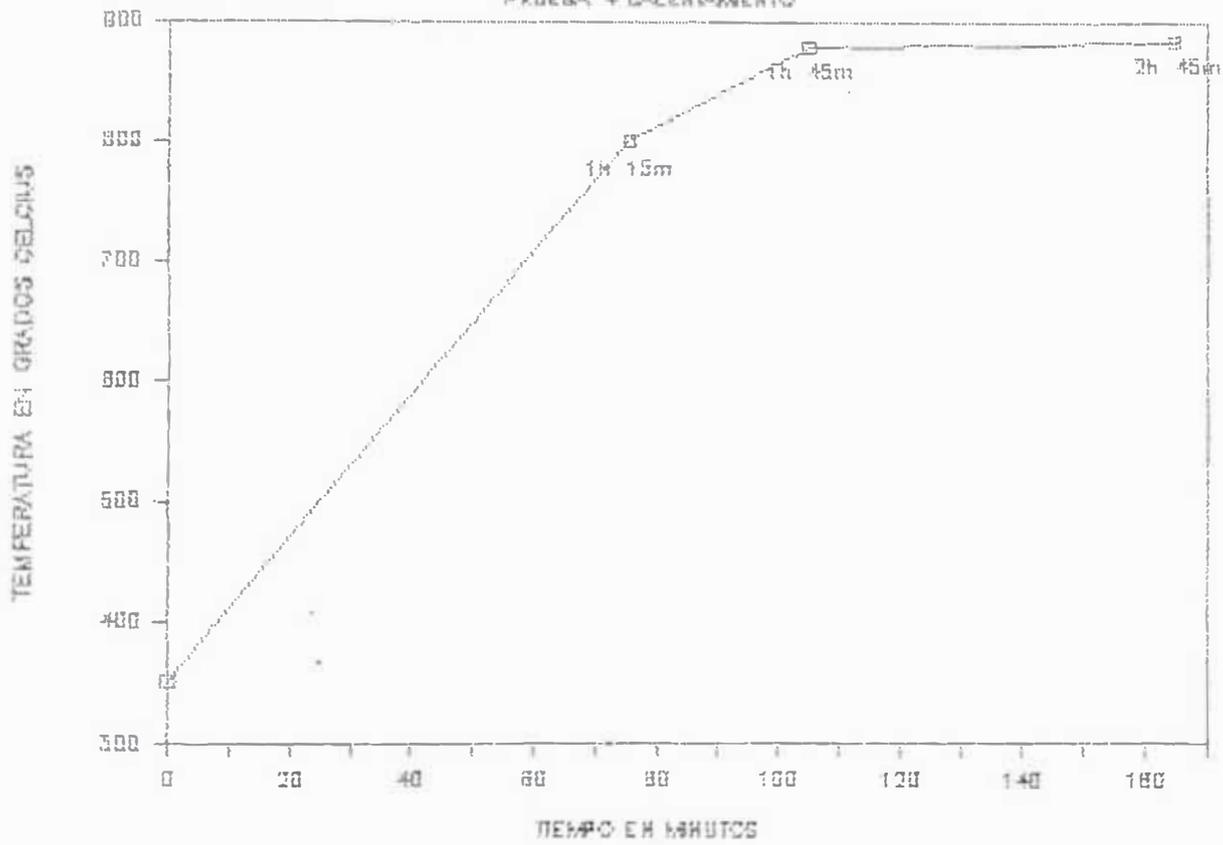
PRUEBA No 4

Se descargan los gases del horno abriéndolo en la etapa de máxima temperatura (885 C). Ocurre aireación excesiva de la carga y consecuente sobreoxidación.

(a)1...producto grisáceo, semejante a las dos pruebas anteriores.

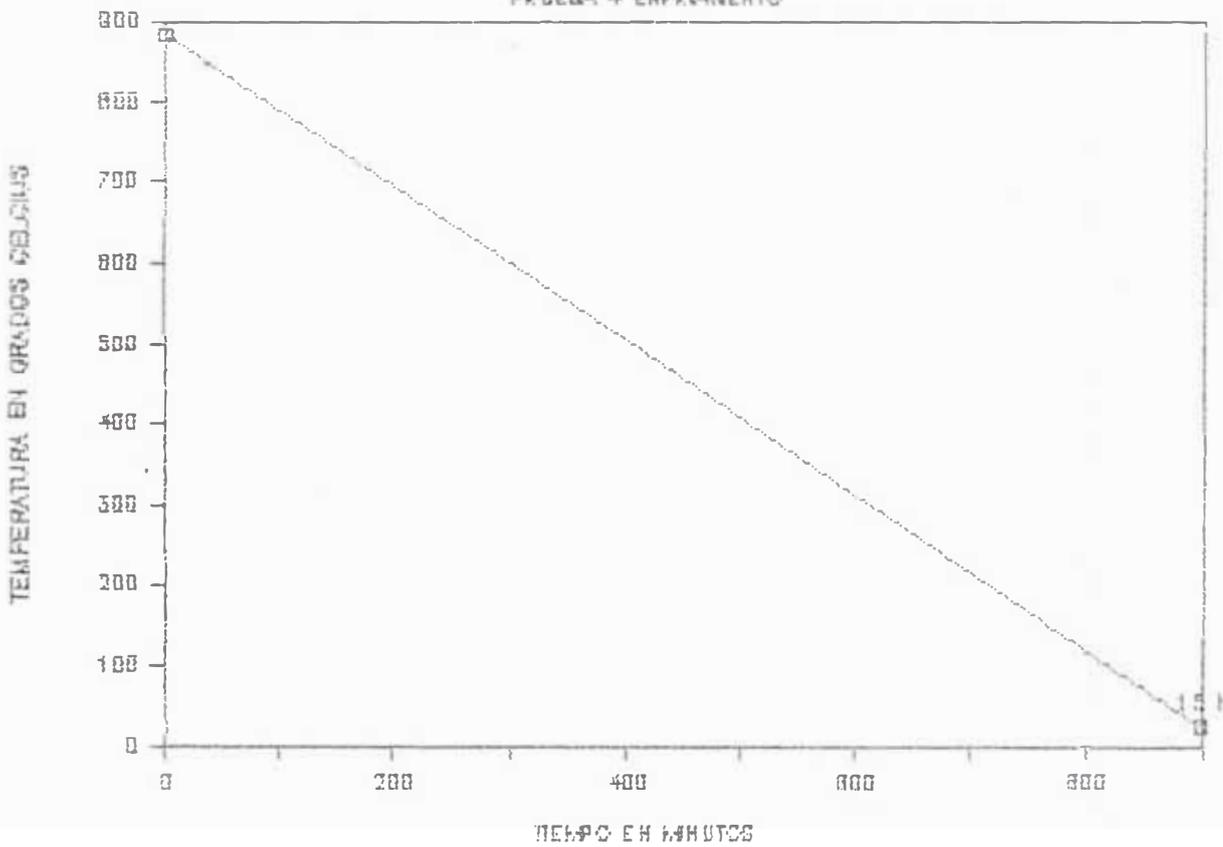
# CON INGRESO DE SULFURO DE HIDROGENO

PRUEBA + ENFRIAMIENTO



# CON INGRESO DE SULFURO DE HIDROGENO

PRUEBA + ENFRIAMIENTO



PRUEBA No 5

CARGA	(a)l	(a)h	(b)l	(b)h
PRECALCINADO	(I)	(I)	(I)	(I)
TIPO DE ARCILLA	A2-2	A2-2	A2-3	A2-3
PESO DE CARGA	18 g	18 g	18 g	18 g
hora : 6 pm - 1 pm				

CALENTAMIENTO		
TEMPERATURA °C	TIEMPO	
50 — 875	1,5 hr	<i>con entrada de H<sub>2</sub>S</i> <b>temp. estabilizada</b>
870 — 880	2,0 hr	

ENFRIAMIENTO		
TEMPERATURA °C	TIEMPO	
880 — 650	1,5 hr	<i>sin entrada de H<sub>2</sub>S</i> <b>temp. estabilizada</b>
640 — 650	1,5 hr	
650 — 110	7,0 hr	

PRUEBA No 5

Los productos son grisáceos superficialmente, pero en las zonas mas profundas del crisol, se ha desarrollado color azul, esto es mas notorio en los crisoles de forma baja, con carga ilena, las muestras (b), arcilla sulfúrica, son mas grisáceas.

El calentamiento rápido se opone a una buena reducción por ello desde el inicio se introduce H<sub>2</sub>S, además la temperatura máxima es 880°C y permanece durante dos horas constante.

En esta prueba se experimenta con una etapa de enfriamiento estabilizada (640-650° C), que consiste en sucesivos calentamientos y enfriamientos del horno donde la muestra entra en contacto con el oxígeno no solo al enfriarse sino además al calentarse lo que ha llevado a sobreoxidación de las muestras en su parte superior denotado por el color gris.

PRUEBA No 6

CARGA	(a)l	(a)h	(b)l	(b)h
PRECALCINADO	(I)	(I)	(I)	(I)
TIPO DE ARCILLA	A2-2	A2-2	A2-3	A2-3
PESO DE CARGA	10 g	10 g	10 g	10 g
hora : 11 am - 3 pm				

CALENTAMIENTO		
TEMPERATURA °C	TIEMPO	
20 — 170	15 min	<i>sin entrada de H<sub>2</sub>S</i>
170 — 650	35 min	<i>con entrada de H<sub>2</sub>S</i>
650 — 880	30 min	
865 — 885	2 hr	<b>temp. estabilizada</b>

ENFRIAMIENTO		
TEMPERATURA °C	TIEMPO	
880 — 40	15 hr	<i>sin entrada de H<sub>2</sub>S</i>

PRUEBA No 6

(a)l.....( pérdida de peso: 2,25 gr): azul grisáceo.

(a)h.....( pérdida de peso: 2,8 gr): azul grisáceo.

(b)l.....( pérdida de peso: 3,2 gr): azul grisáceo.

(b)h.....( pérdida de peso: 2,9 gr): azul grisáceo.

Se calienta gradualmente hasta la máxima temperatura ( 880°C) en 1 hr 20 min (relativamente rápido) y se mantiene a esa temperatura por dos horas, con ingreso de H<sub>2</sub>S. En el enfriamiento no se descarga los gases del horno. Los productos son mas grises que la prueba No 5, reducción insuficiente atribuible a que no se introduce H<sub>2</sub>S desde los primeros momentos del calentamiento

PRUEBA No 7

CARGA	(a)l	(a)h	(b)l	(b)h
PRECALCINADO	(I)	(I)	(I)	(I)
TIPO DE ARCILLA	A2-2	A2-2	A2-3	A2-3
PESO DE CARGA	10 g	10 g	10 g	10 g
hora : 1 pm - 5 pm				

CALENTAMIENTO		
TEMPERATURA °C	TIEMPO	
44 — 380	1 hr 15	<i>sin entrada de H<sub>2</sub>S temp. estabilizada ingreso de H<sub>2</sub>S</i>
380 — 865	2,0 hr	

ENFRIAMIENTO		
TEMPERATURA °C	TIEMPO	
865 — 840	3 min	<i>se abre horno ligeramente enfriamiento</i>
840 — 30	5 hr	

PRUEBA No 7

(a)l.....( pérdida de peso: 2,8 gr): azulino oscuro.

(b)h.....( pérdida de peso: 3,45 gr): azulino verdoso.

Calentamiento rápido de muestras (1 hr 15 min) . La temperatura máxima se reduce ligeramente a 380°C. H<sub>2</sub>S se introduce solo al estabilizar la temperatura. La reducción sería insuficiente por lo que se deja dos horas a la temperatura máxima. Cuando enfría ligeramente se descargan gases del horno por breve tiempo, durante el cual ingresa oxígeno (comparando con la prueba N 4, en aquella se abre cuando aun no empieza a enfriar, a 885°C; lo que rinde producto mas grisáceo). El enfriamiento es lento. Los productos tienen color mas definido hacia el azul, muestras (b) de arcilla sulfúrica (proceso D) con tinte verdoso.

Prueba No 8

PRECALCINADO	(I)	(I)
CARGAS	(a)1	(b)1
TIPO DE ARCILLA	A2-2	A2-3
PESO DE CARGA	30 g	30 g
hora : 9 am - 2 pm		

CALENTAMIENTO		
TEMPERATURA °C	TIEMPO	
20 — 130	15 min	<i>sin entrada de H<sub>2</sub>S</i> <i>con entrada de H<sub>2</sub>S</i>  <b>temp. estabilizada</b>
130 — 650	35 min	
650 — 880	60 min	
860 — 880	2 hr	

ENFRIAMIENTO		
TEMPERATURA °C	TIEMPO	
860 — 50	15 hr	<i>sin entrada de H<sub>2</sub>S</i>

Prueba No 8

(a)1 .....azul pálido verdoso

(b)1 .....azul pálido verdoso

Muestras (30 gr) se colocan muy compactadas dentro del crisol tapado. Calentamiento relativamente rápido de muestras (1 hr 45 min). Temperatura máxima 880°C . El enfriamiento es lento. Los productos tienen color verdoso, en zonas superiores ( mas oxidación) se observa color azul brillante. Muestras (b) con tinte verdoso expuestas al aire toman color azulino. En las dos últimas pruebas la temperatura máxima (880°C) se ha mantenido durante dos horas y los productos han resultados mas brillantes, pero ocurre sobreoxidación.

### C. BASIFICACION DE LA CARGA E INTRODUCCION DE H<sub>2</sub>S

Se basifican las cargas tras notarse que los restos de sintesis incrementan la intensidad del color al tratarlas con NaOH 20 %. La composición del precalcinado I se varía adicionando NaOH en 5%, 10% y 15% (I5, I10 y I15 respectivamente).

#### Prueba No 1

CARGAS	(b)1	(c)1	(b10)	(c10)
PRECALCINADO	(I)	(I)	(I10)	(I10)
TIPO DE ARCILLA	A2-3	A2-5	A2-3	A2-5
PESO DE CARGA	17,6	17,8	17,7	17,9
hora : 10 am - 8 pm				

CALENTAMIENTO		
TEMPERATURA °C	TIEMPO	
20 — 275	20 min	<i>aumento de T es suave</i>
275 — 360	10 min	
360 — 415	10 min	
415 — 455	10 min	
455 — 488	10 min	
488 — 520	10 min	
520 — 540	10 min	
540 — 568	10 min	
568 — 594	10 min	
594 — 607	10 min	
607 — 629	10 min	<i>gases ya no salen</i>
629 — 643	10 min	
643 — 660	10 min	
660 — 671	10 min	
671 — 682	10 min	
682 — 697	10 min	
692 — 713	10 min	
713 — 723	10 min	
723 — 736	10 min	
736 — 746	10 min	
746 — 756	10 min	<i>T sube y baja rapidam</i>
756 — 766	10 min	
766 — 773	10 min	
773 — 780	10 min	

790 — 800	33 min	<i>Se introduce H<sub>2</sub>S, llama azul</i>
800 — 810	15 min	
810 — 820	15 min	
820 — 826	15 min	
826 — 830	30 min	
830	45 min	<i>T se estabiliza</i>

ENFRIAMIENTO		
830 — 50 °C	20 hr	<i>Enfriamiento gradual sin abrir el horno</i>

### Prueba No 1

Calentamiento lento, 5 hr. H<sub>2</sub>S se introduce a partir de 790°C hasta 830°C. En el enfriamiento no se abre horno para descarga de gases.

Además del precalcinado I, empleado en todas las síntesis anteriores; se usa el I<sub>10</sub> (I con NaOH 10%).

Las cargas resultantes b y c difieren en el tipo de arcilla: A2-3 (sulfúrica) y A2-5 (calcínada a 600 C) respectivamente.

Se obtienen los productos:

(c)<sub>1</sub>) gris azul decolorado.....12,3 g  
 (b)<sub>1</sub>) gris.....11,5  
 (c)<sub>10</sub>) azul grisáceo, al fondo azul.....14,3  
 (b)<sub>10</sub>) azul intenso.....13,5

(b)<sub>1</sub>) y (c)<sub>1</sub>) tienden a pasar a azul expuestas al aire.

(c)<sub>10</sub>) zonas profundas muestran tono verdoso (oxidación parcial).

(b)<sub>10</sub>) color azul es uniforme.

Las muestras alcalinizadas soportan mejor la reducción en el calentamiento, pues la atmósfera reductora solo se propicia a partir de los 790°C.

Las muestras no basificadas que siguen el comportamiento antes mostrado, desarrollan poco color.

La arcilla tipo A2-3 (tratada con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) de la carga (b)<sub>10</sub>) permite la oxidación mas uniforme que en la simplemente calcínada a 650°C.

Prueba No 2

CARGAS	(C5)	(C10)	(C15)
PRECALCINADO	(I5)	(I10)	(I15)
TIPO DE ARCILLA	A2-5	A2-5	A2-5
PESO DE CARGA	15 g	15 g	15 g
hora : 8 am - 2 pm			

CALENTAMIENTO		
TEMPERATURA °C	TIEMPO	
25 — 290	30 min	<i>Se introduce crisoles Salida de SO<sub>2</sub></i>
290		
290 — 390	10 min	
390 — 440	10 min	
440 — 470	10 min	
470 — 511	10 min	
511 — 531	10 min	
511 — 635	1 hr	
635 — 650	10 min	
650 — 660	10 min	
660 — 680	10 min	
680 — 703	20 min	
703 — 720	10 min	
720 — 725	10 min	
725 — 740	10 min	
740 — 749	10 min	<i>Introduccion de H<sub>2</sub>S</i>
749 — 751	10 min	
751 — 760	10 min	
760 — 771	10 min	
771 — 781	10 min	
781 — 785	10 min	
785 — 800	10 min	
800		
800 — 806	10 min	
806 — 810	10 min	
810 — 815	10 min	
815 — 820	10 min	
820 — 830	10 min	
830 — 835	10 min	
835 — 820	10 min	
820 — 830	10 min	
830 — 840	10 min	
840 — 850	10 min	
850 — 860	10 min	
860	20 min	<i>T se estabiliza</i>
850 ± 5 C	2 hr	

ENFRIAMIENTO		
TEMPERATURA °C	TIEMPO	
850 — 20	20 hr	Horno se apaga, sin H <sub>2</sub> S

### Prueba No 2

Para favorecer la reducción se calienta lentamente (9 hrs). H<sub>2</sub>S se introduce a partir de los 800°C y la máxima temperatura es 860°C a fin que la oxidación por enfriamiento sea mayor (en la prueba No 1 fue 830°C, que promueve oxidación mas suave). En esta prueba las muestras se introducen al horno precalentado (300°C). Se compara el efecto de basicidad en las cargas, con 10 y 15% de NaOH, para un mismo tipo de arcilla (A2-5). Los productos son:

(c5).....rinde el azul de ultramar, en la superficie ocurre sobreoxidación (gris).

(c10).....con 10 % de NaOH, rinde el azul de ultramar pero con zonas verdosas, superficie sobreoxidada (similar a la prueba 1).

(c15).... con 15 % de NaOH, masa tiende a vitrificarse

El porcentaje de NaOH adecuado es de 5%. A mayor porcentaje oxidación es mas lenta y un exceso de NaOH funde la muestra hasta vitrificarla en el enfriamiento.

Un tiempo menor a la temperatura máxima favorece formación de producto mas verde, oscuro, por ocurrir menos oxidación posterior, sin embargo el producto tiende a variar la coloración sobre todo cuando la temperatura máxima es menor de 820 - 830° C, lo cual indica menor estabilidad (compárese con la prueba C., No 1).

Prueba No 3

CARGAS	(c5)	(c10)	(b10)
PRECALCINADO	(I5)	(I10)	(I10)
TIPO DE ARCILLA	A2-5	A2-5	A2-3
PESO DE CARGA	20 g	20 g	21 g
hora : 8 am - 2 pm			

CALENTAMIENTO			
TEMPERATURA °C	TIEMPO		
25 — 250	20 min	<i>Se colocan crisoles</i>	
250 — 350	10 min		
350 — 410	10 min		
410 — 455	10 min		
455 — 480	10 min		
480 — 510	10 min		
510 — 520	10 min		
520 — 555	10 min		
555 — 578	10 min		
578 — 595	10 min		<i>Salen gases SO<sub>2</sub></i>
595 — 613	10 min		
613 — 630	10 min		
630 — 640	20 min		
640 — 659	10 min		
659 — 661	10 min		
661 — 700	10 min		
700 — 723	10 min		
723 — 725	10 min		
725 — 733	10 min		
733 — 780	50 min	<i>Se ingresa H<sub>2</sub>S</i>	
780 — 790	10 min		
790 — 791	10 min		
791 — 800	10 min		
800 — 806	10 min		
806 — 830	1 hr		
815 + 5	30 min		<i>T se estabiliza</i>
827 + 5	1 hr		
835 + 5	30 min		

ENFRIAMIENTO		
TEMPERATURA °C	TIEMPO	
835 — 20	20 hr	Horno se apaga, sin H <sub>2</sub> S

### Prueba No 3

(c5), (c10), (b10), resultan opacos.

Las carga se colocan en horno preencendido a 300°C. El calentamiento es uniforme hasta los 790°C (3 hr) cuando se introduce H<sub>2</sub>S.

A 830°C ocurre enfriamiento hasta 810°C, durante media hora, lo que favorece la oxidación cuando aun no se ha estabilizado el cromóforo, pues se nota pérdida de SO<sub>2</sub>, ello lleva a producto gris.

La prueba 3 evidencia la importancia de un proceso continuo sin exponer la muestra a cambios alternados de temperatura, especialmente antes de llegar a la temperatura máxima

### Prueba No 4

CARGAS	(c5)	(d5)	(e5)	(c10)	(d10)	(e10)
PRECALCINADO	(I5)	(I5)	(I5)	(I10)	(I10)	(I10)
TIPO DE ARCILLA	A2-3	A2-6	A2-4	A2-3	A2-6	A2-4
PESO DE CARGA	21,5	21,5	21,5	21,5	21,5	22,2
hora : 10 pm - 3 am						

CALENTAMIENTO		
TEMPERATURA °C	TIEMPO	
25 — 320	30 min	<i>Se introduce muestra a horno precalentado</i>
320 — 720	2,5 hr	
720 — 800	15 min	<i>Se introduce H<sub>2</sub>S</i>
800		
800 — 835	15 min	<i>T se estabiliza</i>
835 — 840	2 hr	

ENFRIAMIENTO		
TEMPERATURA °C	TIEMPO	
840 — 20	20 hr	Horno se apaga, sin H <sub>2</sub> S

#### Prueba No 4

(cs)..azul en superficie, al fondo verde oscuro azulado (ds)..azul en superficie, verde oscuro azulado al fondo.

(es)..azul en superficie, marrón azulado, verde oscuro al fondo.

(c10)..blanco en superficie, azul en capa delgada, verde intenso.

(d10)..azul con zonas blancas, al fondo verde intenso.

(e10)..blanco en la superficie, azul, en su mayor parte es verde.

La mayor parte de producto es verde: las condiciones ahora son de un calentamiento reductor rápido (1,5 hr - 2 hr) e introducción de cargas a horno precalentado, el H<sub>2</sub>S se introduce a los 600°C pero es la basificación de la carga lo que favorece la formación del producto verde reducido

Como comparación, en la prueba B, No 6 (sin basificación), se calienta rápidamente y el H<sub>2</sub>S se introduce desde los 650°C pero el producto es grisáceo, atribuido a excesiva pérdida de azufre.

Para optimizar la oxidación al azul se requeriría enfriamiento en tiempo mayor de lo que el horno permite. Por ello la prueba se completa con calcinación posterior a 600°C, en atmósfera normal.

#### Prueba No 5

CARGAS	(cs)	(ds)	(es)	(c10)	(d10)	(e10)
PRECALCINADO	(I <sub>5</sub> )	(I <sub>5</sub> )	(I <sub>5</sub> )	(I <sub>10</sub> )	(I <sub>10</sub> )	(I <sub>10</sub> )
TIPO DE ARCILLA	A2-5	A2-6	A2-4	A2-5	A2-6	A2-4
PESO DE CARGA	21,3	21,5	21,3	22,1	22,1	22,5
hora: 1 pm - 6 pm						

CALENTAMIENTO		
TEMPERATURA °C	TIEMPO	
250		<i>Se introduce muestra</i>
250 — 750	3 hr	
750 — 780	15 min	<i>Se introduce H<sub>2</sub>S</i>
780 — 782	30 min	
782 — 800	20 min	
800 — 810	40 min	
810	30 min	<b>T se estabiliza</b>

ENFRIAMIENTO		
TEMPERATURA °C	TIEMPO	
810 — 25	20 hr	

#### Prueba No 5

- (c5)....azul, hacia fondo es verdoso.....15,5.  
 (d5)....azul, azul verdoso, verde oscuro.....15,2.  
 (e5)....azul brillante .....15,0.  
 (c10)...azul.....15,6.  
 (d10)...verde mezclado con el azul.....15,6.  
 (e10)...azul verde azul .....16,5.

Con respecto a la prueba C, No 4 difiere en una hora mas de calentamiento reductor y la temperatura máxima se reduce a 810°C. En general el calentamiento rápido de la muestra **basificada** favorece formación de verdes intensos. A 810°C disminuye la sobreoxidación posterior por enfriamiento (muestras mas azules) pero la extensión de oxidación es menor (azul **tiene** mas tono verdoso hacia el fondo del crisol). Por ello si se **calienta** a temperaturas de 840°C o mayores el enfriamiento debe ser en mayor tiempo de lo que el horno permite. producto azul final se obtiene con la calcinación posterior a 600°C fuera de los gases del horno.

Las condiciones de las pruebas C, 4 y finalmente constituyen **las mejores** condiciones de síntesis, tal como indica en la sección IV.3, evaluación de pruebas de síntesis.

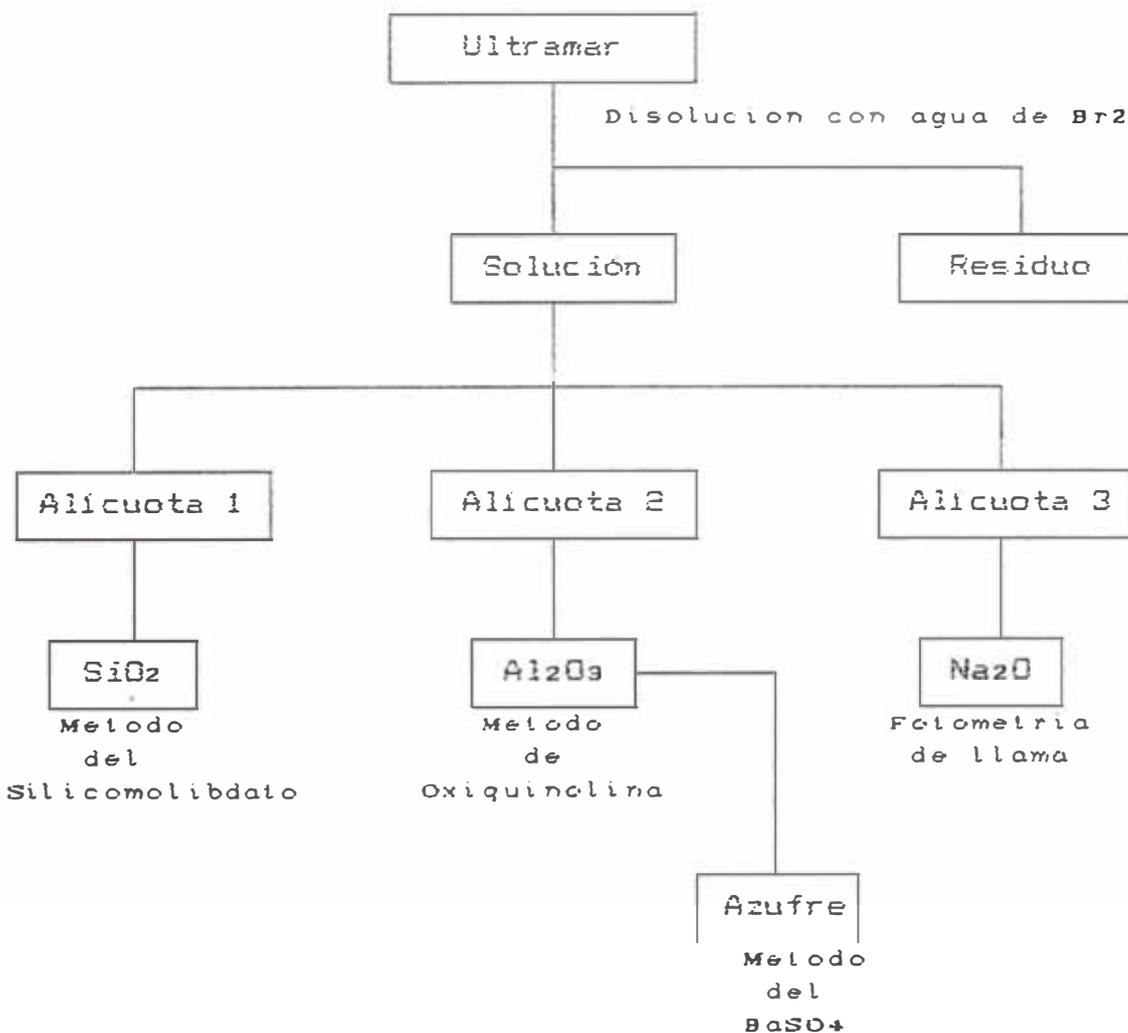
## 2. CARACTERIZACION DEL PIGMENTO SINTETIZADO

La caracterización del pigmento se basa en métodos analíticos y espectroscópicos, descritos en los anexos No. 4, No. 5. Este tratamiento analítico incluye a las arcillas utilizadas en las pruebas de síntesis.

### 2.1. PRODUCTOS DE SINTESIS-ULTRAMAR COMERCIAL

#### 2.1.1. ANALISIS QUIMICO

##### A. Diagrama de trabajo



## B. Procedimiento experimental

Se pesa 0,5 gr de pigmento ultramar. Se disuelve en agua de bromo. (anexo 4). Se filtra y pesa el residuo no soluble tras calcinarlo. Se enrasa la solución filtrada a 500 ml, en ella se determina:

1.  $\text{SiO}_2$ , método de silicomolibdato de amonio, en alícuota 1.
2.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , método de la oxiquinolína, en alícuota 2.
3. Azufre, como  $\text{BaSO}_4$ , en la solución de donde se eliminó Al.
4.  $\text{Na}_2\text{O}$ , método flamométrico, en la alícuota 3.

La descripción de estos métodos se presenta en el anexo 4.

Los componentes se analizan en base al informe del Laboratorio de Espectrometría, Fac. Minas-UNI, que determina por análisis espectrofotométrico semicuantitativo los componentes mayores, (Si, Al) y menores (Na), Fe, Ca y Mg se hallan en trazas. Azufre se determina cualitativamente, al hacerse reaccionar el ultramar con ácidos y liberarse  $\text{H}_2\text{S}$ .

## C. Datos

Las muestras analizadas provienen de las pruebas de síntesis C, No 4 y No 5, las que según el espectro de reflectancia muestran las absorciones característica perteneciente al color azul (ver Secc. III.4, cuadro No 4.1.), y que se obtienen según el método de síntesis desarrollado (ver Secc. III.3, pruebas de síntesis). En el Cuadro No 2.1. se presenta los datos relativos a la parte experimental (peso de muestra, volumen de solución stock, residuo insoluble, alícuotas tomadas para cada determinación, el factor de cálculo para hallar el porcentaje de cada componente, los pesos experimentales promedios, y el porcentaje hallado inicialmente sin considerar el residuo).

En el cuadro No 2.2. se presenta los resultados de los cálculos para determinar la fórmula empírica. Se evalúa el porcentaje de cada componente considerando el residuo de cada muestra de ultramar (100%) a partir del porcentaje dado por cuadro 1. El % de oxígeno se obtiene por diferencia sobre 100

Estos datos son evaluados en la sección III.1. (Evaluación de la parte experimental).

Cuadro No. 2.1.- Datos experimentales del análisis químico

Muestra		Ultramar sintetizado			Ultramar comercial	
Peso, g		0,5 g			0,5 g	
Volumen, ml		500 ml			500 ml	
Residuo, %		15,5 %			10,0 %	
	Alicuota	Factor	Dato Exp.	%	Dato Exp.	%
Al	50 ml	58,78	0,2640 g	15,52	0,1530 g	9,027
Si	25 ml	24,00	0,6150 g	14,76	0,3625 g	20,70
Na	10 ml	---	12,7 ppm	12,70	14,5 ppm	14,50
S	50 ml	137,4	0,0568 g	7,81	0,0730 g	10,06

Cuadro No 2.2.- Composición química de ultramares sintetizados y comercial

Ultramar Sintetizado					
Componente	Al	Si	Na	S	O
% ( 84,5 % )	15,52	14,76	12,70	7,81	---
% ( 100 % )	18,37	17,47	15,10	9,24	39,82
en moles	0,68	0,622	0,65	0,288	2,495
en átomos	6,54	5,98	6,25	2,77	24
Fórmula	Na <sub>6,25</sub> Al <sub>6,54</sub> Si <sub>5,98</sub> O <sub>24</sub> S <sub>2,77</sub>				

Ultramar Comercial					
Componente	Al	Si	Na	S	O
% ( 90 % )	9,027	20,70	14,50	10,062	---
% (100 % )	10,03	23,12	16,15	11,18	39,64
en moles	0,37	0,82	0,70	0,35	2,47
en átomos	3,59	7,95	6,82	3,39	24
Fórmula	Na <sub>6,82</sub> Al <sub>3,59</sub> Si <sub>7,95</sub> O <sub>24</sub> S <sub>3,39</sub>				





## 2.1.4. DETERMINACION DE ESPECTROS DE RAYOS X

### A. Espectros de rayos X

#### A. Espectros

El espectro de R-X se muestra en el anexo No 9, Espectros. La muestra proviene de la prueba C, No 5

#### B. Datos

EQUIPO.....Difractómetro de rayos X, HZG4/c-2  
R.D.A., del Laboratorio de Espectrometría,  
Fac. Ing. Minas.  
RANGO.....40KV/35  
LINEA..... $\lambda$  Cu  $K\alpha = 1,54$  (45 A)  
OPERADOR.....Prof. Atilio  
MUESTRA.....C18

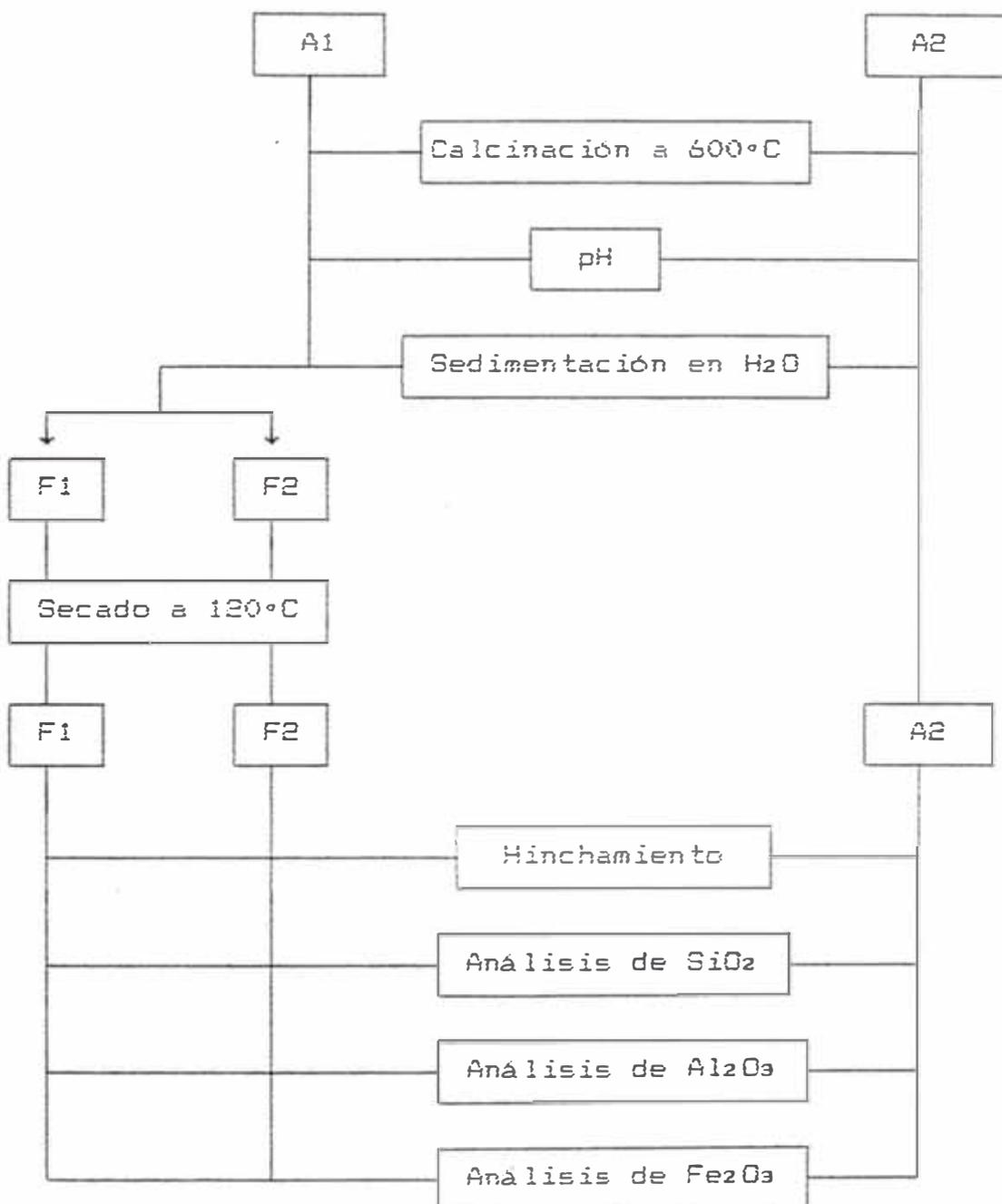
Cuadro No 2.7.- Líneas de difracción

No	$\theta$
1	13,75
2	19,50
3	23,90
4	31,00
5	34,05
6	36,85
7	39,50
8	42,00
9	46,60
10	51,10
11	55,20
12	57,20
13	59,20

## 2.2. ARCILLAS

Se presenta la descripción del trabajo experimental relacionado al análisis de arcillas A1 y A2, usadas ambas en las etapas síntesis (Secc. II,1). Los datos de análisis, la evaluación de ellos (Secc. II.1) finalmente permitirán indicar que tipo de arcilla es apropiada para la síntesis de ultramarines (Sec.III.3).

### A. Diagrama de Trabajo



## B. Descripción del análisis de arcillas

Las arcillas A1 y A2 (Anexo 6) usadas en las pruebas de síntesis son evaluadas a fin de identificar el tipo de material arcilloso al cual pertenecen: caolines o bentonitas (Anexo Arcillas).

El esquema de trabajo combina ensayos preliminares de identificación de materiales arcillosos<sup>(54), (55)</sup> (1-3) y métodos clásicos para determinar el contenido de principales óxidos constituyentes<sup>(56)</sup> (4-7):

### B.1. Pruebas preliminares

1. Pérdida por calcinación a 600°C.  
pH.
3. Comportamiento en la sedimentación.
4. Hinchamiento.

### B.2. Análisis de constituyentes

5. Análisis de SiO<sub>2</sub>.
6. Análisis de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
7. Contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
8. Contenido de Na<sub>2</sub>O.

## C. Resultados

### C.1. Pruebas preliminares

#### C.1.1. Pérdida por calcinación

A1 a 600°C pierde 3,2 %; A2 pierde 9,8 % en peso.

#### C.2.2. pH

A1 y A2 tienen reacción debidamente ácida (6-7)

#### C.1.3. Sedimentación

Al observarse que A1 mostraba ser una mezcla de 2 tipos de arcillas, se procedió separarlas mediante sedimentaciones sucesivas en agua. A1 se separó así en 68,3 % de F1 (fracción oscura) y 31,7 % de F2 (fracción clara). Se prosigue el análisis de A1 en base a F1 y F2.

A2 es homogénea, no presenta fracciones componentes.

### C.1.4. Hinchamiento

A2 se hincha en 5,26 % en volumen (5,26 cc por 100 cc de arcilla). La fracción F1, oscura, de A1 se hincha considerablemente hasta 144 %, en tanto que la fracción F2 solo se hincha en 4,92 %.

### C.2. Análisis de constituyentes

F1 presenta una proporción mayor de sílice a alúmina que F2, A2. Igualmente el contenido de Fe y Na es mayor la fracción oscura de A1. A2 presenta poco fierro (arcilla blanca) y Na.

Los datos experimentales del tratamiento analítico de arcillas se muestran en el cuadro No . .

CUADRO No 2.8 . Análisis de arcillas A1 y A2

PRUEBAS PRELIMINARES			
Arcilla	A1		A2
Pérdida por calcinación 600°C	3,1 %		9,8%
pH	6,8		6,2
Sedimentación	F1, oscuro	F2, oscuro	blanco
Fracciones	68,3%	31,7	100 %
Hinchamiento	144,1%	4,92%	5,26%

ANALISIS QUIMICO			
Arcilla	F1	F2	A 2
SiO <sub>2</sub>	63,4 %	43,4%	39,05 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,3 %	36,20%	46,21 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,7 %	1 %	0,3 %
Na <sub>2</sub> O	5 %	2 %	0,3 %
Total	96,4	82,6	85,86

Estos datos analíticos son evaluados en la sección III.2

### III. RESULTADOS Y DISCUSION

## 1. DISCUSION DEL ANALISIS DE ARCILLAS

Los resultados de la parte experimental (Secc. II.3.) del análisis de arcillas son discutidos, con consideraciones teóricas, y se establece el tipo de arcillas al cual pertenecen A1 y A2.

### 1.1. PRUEBAS PRELIMINARES

Permiten diferenciar entre los grupos mas importantes arcillas, las bentonitas y los caolines (anexo 2).

#### A. Pérdida por calcinación

Los caolines tienen alta pérdida de agua en la calcinación.



Las bentonitas pierden poca o ningun agua.

Los caolines tienen entre las capas adyacentes OH y oxigenos, enlazados a aluminio y a silicio respectivamente (Fig. A2-1, anexo 2). Entre estas capas surge interacción de puente de hidrógenos, lo cual permite que en el calentamiento se elimine agua (Anexo 3). En la montmorillonita, principal constituyente de bentonitas, en las caras de capas adyacentes se tiene oxigenos, enlazados a silicios. La interacción entre estas caras es débil, lo que estabiliza enlaces dentro de las capas; ello desfavorece la eliminación de agua, porque los grupos OH estan entre las capas (enlazados a aluminios), Fig A2-2.

#### B. pH

Generalmente las bentonitas tienen pH básico y los caolines tienen pH ácido, aunque algunos caolines pueden ser básicos. <sup>(54)</sup> El pH aumenta por dilución, este aumento no es regular y es importante el pH del agua <sup>(55:374)</sup>.

Cuando la carga superficial es positiva (en puntos donde los enlaces son rotos o existen cargas residuales), se cree que adsorben del agua iones hidróxilo para formar una capa interior fija, lo que rinde un pH ácido <sup>(55:69)</sup>.

Con frecuencia las partículas de arcilla tienen cargas negativas en exceso, pues los átomos sobre las caras de las capas son oxígenos u OH (Fig A2-1); lo que permite absorber partículas positivas ( $H^+$ ) y explica la reacción básica.

### C. Hinchamiento

Caolines y bentonitas se pueden distinguir en el hinchamiento. Los caolines se hincharán muy poco y las bentonitas lo harán considerablemente, especialmente las sódicas.<sup>(54)</sup>

La disposición de las capas (Fig. A2-2) de la montmorillonita en las que los oxígenos están adyacentes con la consecuencia de una débil interacción entre ellas y excelente clivaje permite la entrada de agua y moléculas entre las capas, provocando su expansión<sup>(57:17)</sup>. Adicionalmente la inclusión de Fe, Na,<sup>(55:36)</sup> descompensa la carga de la estructura lo que le confiere propiedad de adsorber moléculas (agua) y cationes.

El mínimo hinchamiento de los caolines se debe a la fuerte interacción entre las capas (puentes hidrógeno) que dificulta el ingreso de agua u otras moléculas.

### D. Aplicación a los resultados experimentales

Del cuadro No 3.1, Secc. II, y las consideraciones anteriores se asigna un comportamiento por prueba a las arcillas A1 y A2 (cuadro No.1.1). Para A1 se indica el comportamiento de F1 y F2.

**Cuadro No 1.1.- Clasificación de las arcillas en base a las pruebas preliminares**

Arcilla	A1		A2
Pérdida por calcinación 600°C	bentonita		caolín
pH	bentonita/caolín		caolín
Sedimentación	F1, oscuro	F2, oscuro	blanco
	68,3%	31,7	100 %
Hinchamiento	bentonita	caolín	caolín
Tipo asignado	bentonita/caolín		caolín

## 1.2. COMPOSICION QUIMICA

A1 es una arcilla bentonitica con una fracción caolinítica. A2 tiene comportamiento de caolín. Los rangos de contenido de componentes, deben ayudar a confirmar esta clasificación.

En el Anexo No 2 se dan las características de ambos tipos de arcilla que se resumen así:

1. Las arcillas caolines presentan una relación de  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 2:1, en tanto que las bentoníticas cuyo principal componente es la montmorillonita tiene una relación de  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ,mayor, de 4-5 (tabla A2-1).
2. Los caolines son especies bastante puras, con bajo contenido de Fe y cationes y su color es blanco.
3. Las bentonitas presentan coloración rojiza y varios componentes arcillosos, además de alto contenido de cationes como Fe, Na  
Con los datos de la sección II.3. se confirma la clasificación:

Cuadro No 1.2.- Clasificación de las arcillas en base al análisis químico

Arcilla	A1		A2
Componentes	F1	F2	---
	68 %	31,7	100 %
% $\text{SiO}_2$ : % $\text{Al}_2\text{O}_3$	2,6	1,19	0,85
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	F1 > F2 ~ A2		
$\text{Na}_2\text{O}$	F1 > F2 ~ A2		
Arcilla	Bentonita	Caolín	Caolín

### 1.3. RESULTADOS

En base al cuadro No 3.1 , Secc. II, se elabora el cuadro No 1.3 , que da el contenido de componentes de las arcillas en % y en átomos

Cuadro No 1.3.- Datos para determinar formulaciones de las arcillas

	F 1		F 2		A 2	
	%	Atomos	%	Atomos	%	Atomos
SiO <sub>2</sub>	63,41	4,00	43,4	2,0	39,05	2,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,3	0,95	36,20	0,97	46,21	1,39
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,7	0,09	1,0	0,02	0,3	0,006
Na <sub>2</sub> O	5,0	0,33	2,0	0,08	0,3	0,01
H <sub>2</sub> O	2,8	0,75	17,4	2,6	14,14	2,4

En el cuadro 3.1.:

A.- El % de H<sub>2</sub>O se asigna a la diferencia de los demás componentes de 100 %, pues experimentalmente no se obtuvo este valor, al no contarse con crisol de Pt.

B.- El % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Na<sub>2</sub>O expresado en átomos es menos de 0,1; solo para F1, Na<sub>2</sub>O representa un 0,33 de átomo, lo que señala a una arcilla bentonítica sódica.

El cuadro 1.3 permite asignar una fórmula experimental (cuadro 1.4) y una fórmula idealizada (cuadro 1.5).

Cuadro 1.4.- Formulaciones experimentales de arcillas

A1	F1	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,95</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>4,0</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>0,75</sub>
	F2	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0,97</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>2,0</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2,6</sub>
A2		(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>1,39</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>2,0</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2,4</sub>

Cuadro 1.5.- Formulaciones idealizadas de las arcillas

A1	F1	$(Al_2O_3)_1 (SiO_2)_4 (H_2O)_1$
	F2	$(Al_2O_3)_1 (SiO_2)_2 (H_2O)_2$
A2		$(Al_2O_3)_1 (SiO_2)_2 (H_2O)_2$

En base a las pruebas preliminares y análisis químico se establece:

A. A1, arcilla rojiza se compone de dos fracciones diferentes: F1 y F2. A2 arcilla blanca es 100 % homogénea.

B. F1, en mayor porcentaje se reconoce como arcilla bentonítica: presenta gran hinchamiento. pérdida en la calcinación es baja. la relación de SiO<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es alta (~ 4). contiene Na y Fe en porcentaje de max. 8%.

C. F2, en menor porcentaje tiene propiedades de caolines: presenta poco hinchamiento. la relación de SiO<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es ~ 2:1. el contenido de Na y Fe es bajo de max. 3 %.

D. A2, la arcilla blanca tiene propiedades de caolines: presenta poco hinchamiento. pérdida en la calcinación es hasta de 10 % a 600°C. la relación de SiO<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es ~ 2:1. el contenido de Fe y Na es bajo, de max. 0,6%.

## 2. DISCUSION DEL ANALISIS DE ULTRAMARES

De la sección II.2., Análisis, se presenta los porcentajes de componentes y las fórmulas respectivas en el cuadro 2.1.. Se señala que estos componentes fueron predeterminados por análisis espectrográfico semicuantitativo, en el Laboratorio de Espectrometría de la Facultad de Minas

Cuadro No 2.1.- Fórmulas de Ultramar

Ultramar Sintetizado					
	Al	Si	Na	S	O
Porcentaje	18,37	17,47	15,10	9,24	39,82
Fórmula	Na <sub>0,25</sub> Al <sub>0,54</sub> Si <sub>0,98</sub> O <sub>24</sub> S <sub>2,77</sub>				

Ultramar Comercial					
	Al	Si	Na	S	O
Porcentaje	10,03	23,12	16,15	11,18	39,64
Fórmula	Na <sub>0,82</sub> Al <sub>0,59</sub> Si <sub>1,95</sub> O <sub>24</sub> S <sub>3,39</sub>				

### 2.1. MUESTRAS

La formulación de ultramar sintético corresponde a las muestras Cx, de las pruebas C, No 4 y No 5 (Secc. II.2, Pruebas de síntesis con arcillas A2), que corresponden a las condiciones optimizadas (Secc. III.3, Discusión de las pruebas de síntesis).

El ultramar comercial usado como referencia es comercializado a través de Industrial Insumos Químicos S.A.

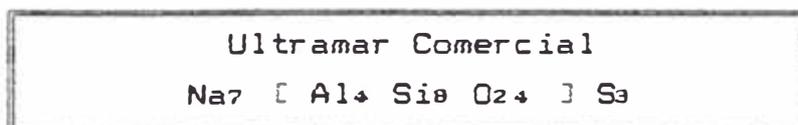
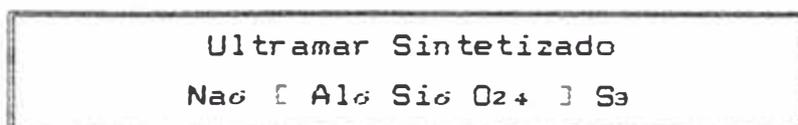
### 2.2. FORMULAS IDEALIZADAS

Las fórmulas experimentales de ultramar comercial y sintetizado del cuadro No 2.1. son idealizadas en el cuadro No 2.2. Se comparan en base a los diversos tipos de ultramar que se reportan (Secc. I.2.4., Naturaleza del pigmento):

$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2$  ligero  
 $\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_3$  medio  
 $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_4$  oscuro

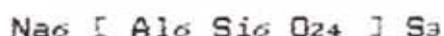
$\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_x$  ricos en sodio  
 $\text{Na}_{8-x}[\text{Al}_{6-x}\text{Si}_{6+x}\text{O}_{24}]\text{S}_x$  ricos en sílice

Cuadro No 2.1.- Formulas idealizadas de ultramares



### 2.3. RESULTADOS

A. El ultramar sintetizado, azul intenso,  $\text{Na}_{6.25} \text{Al}_{6.54} \text{Si}_{5.98} \text{O}_{24} \text{S}_{2.77}$ , corresponde a un ultramar de grado medio a ligero, rico en sodio:



B. El ultramar comercial, azul con matiz violeta,  $\text{Na}_{6.82} \text{Al}_{3.59} \text{Si}_{7.95} \text{O}_{24} \text{S}_{3.39}$ , corresponde a un ultramar de grado medio, rico en sílice:



C. El contenido de azufre en los ultramares, sintetizado y comercial referencia, corresponde a una fórmula global de  $\text{S}_3$ .

D. El número total de átomos de Si y Al en la fórmula de ambos ultramares es 12. En la fórmula comercial el porcentaje de Al es menor que Si, con Al : Si de 0,5. En la fórmula sintetizada esta relación es 1:1

- E. El límite de 12 átomos para Si y Al en los ultramarines concuerda con el hecho que estas estructuras tridimensionales derivan de la estructura límite que es el  $\text{SiO}_2$  (Anexo 1, Silicatos). En el  $\text{SiO}_2$  con tetraedros  $\text{SiO}_4$  enlazados la relación Si:O es 1:2. En las estructuras del grupo de las ultramarinas se presentan tetraedros de átomos de oxígeno formando una celda unidad con 24 átomos de oxígenos (Fig. 6.1, Secc. III), lo que requiere un máximo de 12 átomos, de Si o Al, en los espacios tetraédricos.
- F. En la arcilla A2 usada en la síntesis la relación Al:Si es de 1,37 (cuadro 1.3, secc. III) y en el pigmento sintetizado, es de 1,09. Se observa la eliminación de alúmina en un 21,6%. Esto se atribuye al requerimiento espacial en los tetraedros de oxígeno donde se acomodan mejor los átomos más pequeños de silicio. La proporción de Al:Si máxima favorable es de 1:1. Una proporción mayor de aluminio desestabilizaría las unidades tetraédricas de oxígeno.
- G. El análisis químico finalmente establece que el pigmento sintetizado (así como el comercial de referencia) tienen fórmulas que corresponden a tectosilicatos, (Anexo 1), conocidos como ultramarines.

### 3. EVALUACION DE PRUEBAS DE SINTESIS

Se describen tres items:

1. Parametros identificados
2. Rendimiento
3. Método desarrollado

#### 3.1. PARAMETROS IDENTIFICADOS

##### 3.1.1. TIPO DE ARCILLA

Se emplea dos tipos de arcillas, que segun la discusión del análisis químico (Secc.III.1.) corresponden a tipos bentonita, A1, y caolinita, A2.

Se determina que las arcillas bentoníticas no se adecuan al método de la soda. La arcilla tipo caolín por su contenido de Si y Al (2:1) y por características estructurales es apropiada para la síntesis de ultramar.

##### A. Arcilla bentonítica, A1

1. A temperaturas de síntesis (800 - 850°C) presenta endurecimiento de producto, tendencia a vitrificación y poco desarrollo de color (productos verdoso, claros) (pruebas 1.3.1, Secc. II).

El constituyente principal de las bentonitas, la montmorillonita tiende a mantener su estructura inalterada al calentarla hasta los 300° C, (anexo 2) lo cual dificulta inclusión de grupo cromóforo de azufre, explicando el débil color.

El endurecimiento y tendencia a la vitrificación se explican por el exceso de sílice (Si: Al:: 4: 1) respecto al necesario para rendir el ultramar (Si: Al::1 :1), que tiende a formar fases no cristalinas, a partir de los 800° C<sup>(55:98)</sup>, por aparición de sílice vítrea, metaestable<sup>(55: 122)</sup>. Se atrapa el cromóforo verde, en la masa compacta pero se impide paso gases que desarrollan el color azul.

2. A temperaturas menores de síntesis (700°C), el producto es mas poroso pero se decolora.

A menor temperatura aun existe ordenamiento estructural de la montmorillonita, dilatándose ligeramente<sup>(55: 98)</sup>, lo que se observa como producto mas poroso. Este producto poroso no estabiliza al grupo cromóforo, que se decolora en la oxidación, probablemente porque no tiene la estructura tridimensional requerida.

#### B. Arcilla caolinitica, A2

1. Bajo las mismas condiciones de síntesis que la arcilla bentonítica, (Secc. II. 1.3.1. prueba No 4 y 1.3.2. prueba A, No 1) la caolinitica rinde producto mas poroso, en el cual la oxidación se puede controlar entre amplios rangos (azul-blanco)

La caolinita pierde agua de constitución a 500 - 650 C y pasa a metacaolinita. En ella se tiene una estructura residual asociada muy probablemente a láminas hexagonales Si-O (anexo 2).

La estructura residual de los metacaolines permite formación del producto poroso con estructura tridimensional.

2. El contenido de sílice y alúmina es favorable en los caolines, para formar el ultramar (Si: Al:: 1: 1).

Sin embargo el % de alúmina es variable en amplios rangos pues existen formas comerciales de ultramar ricos en sílice. La alúmina puede ser lavada de la metacaolinita con ácidos<sup>(55: 97)</sup>

3. La principal característica por la que se usa caolines en lugar de bentonitas es fundamentalmente la estructura pues comercialmente se preparan ultramares ricos en sílice.

Las bentonitas presenta poca reactividad hasta los 800° C y luego se funden. Los caolines presenta estructuras laminares en base a Si-O (lo cual evita la formación de sílice vítrea) desde los 500 hasta los 950°C<sup>(55: 97)</sup>

### 3.1.2 TRATAMIENTO PREVIÓ DE LA ARCILLA

#### A. Tipos de tratamientos

- (A) Lavado con H<sub>2</sub>O, secado a 100 C, calcinado a 500-650°C
- (B) Lavado de Fe con HCl 1:1, secado a 100, calcinado a 500- 650°C
- (C) Digestión con NaOH 10%, lavado , secado calcinado a 500-600°C
- (D) Digestión con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc, lavado parcial de los sulfatos, calcinación a 300°C, calcinación a 650°C.

#### B. Efecto sobre las arcillas

Sobre la arcilla tipo caolín, A2, se resume así (Anexo 6):

Obtener una estructura residual de láminas hexagonales en base a enlaces Si-O, tal como se presenta en las arcillas tipo caolín, pero con las interacciones a lo largo del eje c disminuidas.

El aluminio es fácilmente removible por lavados.

#### C. Efecto sobre los productos sintetizados

##### 1. Tratamiento (A)

Arcillas A2-2, A2-5, cargas (a) y (c).

La precalcinación facilita el cambio de estructura de la arcilla a la estructura tridimensional del ultramar.

Favorece formación de producto poroso en la etapa de preultramar, facilitando su oxidación (pero si no se tiene control riguroso, ocurre sobreoxidación originando pérdida de color).

Se explica por la presencia de enlaces Si-O en las láminas hexagonales y la pérdida de fuerzas de enlaces en el eje c, que permite la formación de nuevas interacciones a lo largo de ese eje

##### 2. Tratamiento (B)

Arcilla A1-1, A1-2.

Fe solo se lavó en la arcilla A1, bentonítica, con % de Fe alto . Las arcillas tipo caolín contienen bajo % de Fe y no es preciso

lavarlas, pues el ultramar azul puede contener hasta 0,1 % Fe.

### 3. Tratamiento (C)

Arcilla A2-6, carga (d).

La arcilla "básica" (A2-6) rinde producto con mayores diferencias de coloración. Se oxida con facilidad en superficie formando el color azul, pero hacia el fondo de los crisoles tiende a compactarse quedando en la fase de preultramar verde oscuro.

### 4. Tratamiento (D)

Arcillas A2-4, A2-3, cargas (b), (e).

El efecto estructural es el mismo que ocurre en (A) y (C), pero la arcilla "sulfúrica" genera producto azul con mas rendimiento, donde la oxidación es mas uniforme. Cuando la alcalinidad de la carga es alta tiende ser semivitreo y a compactarse .

La uniformidad del color se deberia a que se elimina alúmina durante los lavados (Anexo 6, cuadro A6-3), que esta en un 26 % de exceso (Secc. III.2., Formulas de ultramares).

Comparativamente el tratamiento con ácido sulfúrico tiene mejor efecto que la digestión con NaOH. Gmelin<sup>(58)</sup> reporta que el uso de ac. sulfúrico origina estructuras zeolíticas (porosas) lo que facilitaria la formación de estructura del ultramar.

El tratamiento (A), solo calcinación de la arcilla A2, rinde producto poroso fácilmente sobreoxidable.

Bajo cualquier tratamiento a que se someta la arcilla la cantidad de sílice que esta aporta no se altera pues son las laminas Si-O las que originan la estructura.

#### 3.1.3 ETAPA DE CALENTAMIENTO

Esta etapa se identifica como la etapa reductora, en ella se forma el preultramar verde, poroso. Debe controlarse:

1. La atmosfera reductora (3.1.4.).
2. La velocidad de calentamiento.

Depende de la alcalinidad de la carga. Cuando las cargas no estan basificadas la velocidad de calentamiento es menor. En general hasta los 300°C el calentamiento es rápido (hasta 20 min), ver

A esta temperatura empieza a perderse  $\text{SO}_2$  si el calentamiento es muy rápido. La reducción del azufre hasta la temperatura máxima debe ocurrir con una velocidad de calentamiento gradual y lenta ( $100^\circ\text{C}/1 \text{ hr}$ ,  $100^\circ\text{C}$  por hora). Para las cargas basificadas esta velocidad puede aumentarse hasta  $200^\circ\text{C}/\text{hr}$  (pruebas C, No 4 y 5) hasta los  $750^\circ\text{C}$ . Al acercarse a la temperatura máxima la velocidad debe irse reduciendo hasta  $50^\circ\text{C}/1 \text{ hr}$ .

Dependiendo de la velocidad a la cual ocurre el calentamiento se observa:

- A. Un calentamiento rápido reduce favorece formación de preultramar verde oscuro, producto mas inerte a la oxidación.
- B. Un calentamiento lento lleva a formación de preultramar verde que fácilmente pasa al producto azul e incluso se sobreoxida.

Así se concluye, las condiciones que originan un buen producto reducido, verde, desfavorecen la formación de producto azul oxidado y viceversa.

#### 3.1.4. CAPACIDAD REDUCTORA DE LA ATMOSFERA DEL HORNO

De las pruebas A (Secc. II.1) se concluye que la atmósfera del horno en la etapa de calentamiento debe tener capacidad reductora, pues se observa:

1. El azufre, S, de la carga se pierde como  $\text{SO}_2$ .
2. El color se acentúa en las zonas del crisol donde la pérdida de azufre es menor (internamente).
3. Las especies de azufre portadoras de color reconocidas portan cargas negativa debidas a polisulfuros (Anexo No 3, Radicales).

La introducción de sulfuro de hidrógeno gaseoso (a partir de  $800^\circ\text{C}$ ) crea atmósfera de características reductoras.



(se hace uso de un generador tipo Kipp adaptado al horno mediante tubo refractario. (anexo # 10))

1. El ambiente reductor de la etapa de calentamiento favorece la reducción moderada del azufre hasta polisulfuros
2. La entrada de H<sub>2</sub>S es de mayor importancia a la temperatura cercana a la de síntesis (700 - 850°C).
3. Para las cargas no basificadas la introducción de H<sub>2</sub>S tiene importancia desde los 300°C, cuando aumenta la formación de SO<sub>2</sub>

### 3.1.5. ETAPA DE ENFRIAMIENTO

La etapa de enfriamiento es oxidante. En ella el preultramar verde desarrolla el color azul, pero también puede oxidarse hasta sulfatos, incoloros. El producto azul es menos poroso que el preultramar verde.

La velocidad de enfriamiento es lenta para obtener un azul mas puro (desarrollo de color en la extensión de toda la carga).

Si es muy rápida puede ocurrir:

- A. Sobreenfriamiento que lleva a sobreoxidación y pérdida de color
  - B. Oxidación insuficiente que deja el producto en la etapa de preultramar, verde.
3. Experimentalmente esta velocidad de enfriamiento fue de 100°C/2hr de 850 a 650°C y de 50 C/2 hr de 650 a 100°C. Un enfriamiento mas lento es mas favorable, pero fue limitado por el tipo de horno usado.

### 3.1.6. TEMPERATURA MAXIMA

El rango de temperatura máxima se determina de 820 a 850°C.

El tiempo recomendado a la máxima temperatura es de 1-2 hrs.

- A. A 850°C se optimiza la estabilización del enrejado cristalino con el grupo cromóforo incluido pues la estructura se vuelve menos porosa, con la cual el paso de gases oxidantes se restringe, en la siguiente etapa de enfriamiento.
- B. Temperaturas mayores de 820°C llevan a descomposición del cromóforo azul a una especie grisácea, luego del enfriamiento.
- C. Si la temperatura máxima esta entre 820 - 810°C, la sobreoxidación de la carga disminuye en el enfriamiento, pero

la extensión de la oxidación es menor (azul de tono verdoso).

- D. Si la temperatura máxima esta entre 840 850°C, el enfriamiento posterior ha de ser mas lenta de lo que el horno empleado permite, pues a la velocidad de enfriamiento experimental ocurre superficialmente la sobreoxidación.
- E. Si la temperatura máxima es inferior a 820°C el producto final es poroso y pierde color continuamente. (ver prueba A, No 1).

De A y B se deduce que aun cuando se tenga una atmosfera reductora óptima (formación de polisulfuro cromóforo), si la temperatura máxima es muy alta, se descompone el cromóforo, y si es muy baja no se alcanza estabilización del cromóforo en la estructura aluminosilíceas.

### 3.1.7. COMPOSICION DE LA CARGA

- A. Arcilla pretratada, tipo caolín. Origina la estructura.
- B. Carbonato de sodio anhidro. Aporta Na presente en el ultramar.
- C. Azufre. Forma el grupo cromóforo.
- D. Carbón. Reduce el azufre.

**Cuadro 3.1.- Composicion de precalcinado I**

Precalcinado I	%	moles	P.M.
Arcilla ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ )	36,70 %	0,142	258,02
$Na_2CO_3$	36,70 %	0,346	105,96
Carbón	4,44 %	0,370	12,0
Azufre	22,20 %	0,693	32,0

Respecto al ultramar de composición  $Na_8 Al_6 Si_6 O_{24}$  (P.M.: 1026,56), se calcula el exceso de reactivos Na y S :

**Cuadro 3.2.- Calculo teórico de exceso de Na y S**

	Carga		Ultramar	
	moles	peso, gr	moles	peso, gr
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub>	3,0	10,0	3,0	10
Na	14,6	5,0	2,0	2,4
S	14,6	7,0	4,0	1,9
Na :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub>	4,85	0,50	2,6	0,26
S :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub>	4,85	0,70	1,3	0,19
Exceso de Na	76,9	92,00 %	--	--
Exceso de S	250	266,0 %	--	--

Teniendo como referencia la arcilla caolín anhidra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub> (3 moles en la carga, y 3 moles en el ultramar), se halla la relación de Na y S respecto al aluminosilicato en la carga y en el ultramar.

La diferencia de estos valores en el ultramar y en la carga representa el exceso de reactivos:

El exceso de S es grande, 266 p/p %, debido a la pérdida como SO<sub>2</sub> aun cuando se tenga atmósfera reductora. El exceso de Na, 92 % está en el rango que garantiza la inclusión en el enrejado del ultramar.

El carbón en relación de 2 a 1 respecto al azufre permite la reducción de este.

### 3.1.8 ALCALINIDAD DE LA CARGA

El porcentaje de NaOH adecuado es de 5%. A mayor porcentaje la extensión de oxidación es menor y un exceso de NaOH funde la muestra hasta vitrificarla. La base tiene dos efectos:

#### A. Sobre la arcilla

Dada la composición de la arcilla A2 (cuadro 1.3., Secc. II.1) el % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es mayor referido a la fórmula ideal de caolines. Este exceso de alúmina confiere propiedades refractarias a las arcillas<sup>(55)</sup>, disminuyendo su reactividad.

El NaOH a las altas temperaturas ataca la alúmina (que esta liberada en el metacaolín (Anexo 2) para disminuir su contenido en la composición del ultramar (Na<sub>6</sub> Si<sub>6</sub> Al<sub>6</sub> S<sub>3</sub> O<sub>24</sub>).

## B. En la formación del polisulfuro

La reducción es más eficiente introduciéndose  $\text{H}_2\text{S}$  a los  $790^\circ\text{C}$  sin pérdida de color. Se debe a que  $\text{NaOH}$  propicia la formación de polisulfuros  $\text{S}_x^-$ , en una reacción de ataque nucleofílico<sup>(59:69)</sup>, que experimentalmente se observa como cambio de color del precalcinado a pardo-grisáceo y desprendimiento de calor:



### 3.2. RENDIMIENTO

Experimentalmente el rendimiento es de 65 - 68 % a partir de las pérdidas de peso de las cargas luego del proceso de síntesis. El porcentaje de reactivos en exceso tras la formación del producto se evalúa teóricamente en base a la arcilla A2  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1,39} (\text{SiO}_2)_2 \cdot 2,4\text{H}_2\text{O}$ , calcinada con pérdida de agua de 10 %, y a la fórmula del ultramar sintetizado:  $\text{Na}_6 \text{ Al}_6 \text{ Si}_6 \text{ O}_{24} \text{ S}_4$  (P.M: 960,0) obteniéndose para Na 153 %, S 513 % y Al 27,5 %.

Cuadro No 3.3.- Cálculo del exceso experimental de reactivos

	Carga		Ultramar	
	moles	peso	moles	peso
Al	2,75	13,2	2,18	10,5
Si	2,00	10,0	2,0	10,0
Na	5,32	21,75	2,09	8,58
S	5,32	30,36	0,926	4,95
Na :Si	2,66	2,17	1,04	0,858
S :Si	2,66	3,04	0,46	0,495
Al :Si	1,38	1,32	1,09	1,05
Exceso de Na	154 %	153 %	--	--
Exceso de S	473 %	513 %	--	--
Exceso de Al	26 %	27,5 %	--	--

El silicio de la arcilla que determina la estructura (Secc. III. 3.1.2), es el componente limitante en este cálculo.

La pérdida de Al en un 26 % p/p es necesaria para una

estabilización de la estructura tridimensional aluminosilíceas donde la relación ideal de Al a Si es de 1, tal como se señaló en la secc. III.1. al evaluar la fórmula del ultramar. En la arcilla esta relación es de 1,32, en el ultramar disminuye a 1,09 .

La pérdida de azufre depende básicamente del método las condiciones apropiadas para evitar su pérdida como  $SO_2$ . Determina la cantidad de sodio a incluir pues las cargas negativas de los polisulfuros son compensadas por las de sodio, por ello ambos valores son menores que el esperado teóricamente (cuadro No 3.2) Respecto a la eficiencia de la reacción esta se evalúa en base al residuo blanco, no soluble en  $Br_2^{(24)}$ . Solo la estructura del ultramar se desestabiliza al oxidarse el polisulfuro cromóforo a sulfatos, mas grande. Se disuelve lentamente en anión sulfatos, ac. silícico y catión aluminio .

En la etapa de análisis se determinó que el residuo es de Comparativamente en el ultramar comercial es de 10 %.

### 3.3. METODO DE SINTESIS DE ULTRAMAR AZUL

De la anterior evaluación de las pruebas de síntesis se determina que las condiciones optimizadas para la síntesis del ultramar azul corresponden a las pruebas C, No 4 y No 5 (Secc.II.1.3.2), cuyas muestras azules obtenidas son por tanto usadas en los análisis instrumentales.

El método de la soda por el cual se obtiene un ultramar azul de composición  $Na_6 Al_6 Si_6 O_{24} S_3$  (P.M: 960,0), grado medio a ligero, rico en sodio se adecúa al tipo de arcilla usada, un caolín de composición  $(Al_2O_3)_{1,39} . (SiO_2)_2 (H_2O)_{2,4}$  con alto contenido de aluminio, el cual se elimina en un 26 % p/p a fin de obtener una estructura tridimensional estable.

Tres condiciones importantes permiten la síntesis óptima:

- (1), pretratamiento de la arcilla,
- (2), basificación de la carga y
- (3), creación de atmósfera reductora usando  $H_2S$

El método se describe así :

La arcilla se somete a un tratamiento previo como:(a) digestión con base, (b) digestión con  $H_2SO_4$  (c) calcinación a  $650^\circ C$ .

mezcla con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , azufre, carbon NaOH en máximo 3 %. Se coloca en crisol de porcelana con tapa y se calienta lentamente en atmósfera reductora de  $\text{H}_2\text{S}$  hasta 820 850°C, manteniéndose a esta temperatura durante 2 horas, para luego enfriar cuidadosamente a fin de evitar sobreenfriamientos. El enfriamiento ha de ser muy lento lo que propicia un desarrollo del color azul en toda extensión de la carga. Se deja enfriar se muele el producto que aun es azul-verdoso y se somete a calcinación final a 650° C en atmósfera normal. Se muele, se lava para eliminar sales solubles (sulfatos) y se seca a 100°C.

La velocidad de calentamiento depende del tipo de horno usado. general es rápida hasta los 300°C (o alternativamente muestra se coloca en horno precalentado) y es lenta hasta la máxima temperatura ( 100°C/hr hasta 500°C y 50°C/hr hasta los 850° C). Se sugiere el uso de horno con válvulas que impidan ingreso de aire externo, pero si la descarga de gases de reacción. Para un producto uniforme se sugiere introducir las cargas en forma de pellets compactados.

#### 4. ESPECTROS DE REFLECTANCIA

En la reseña del método de espectroscopía de reflectancia difusa (anexo 3) se menciona la ecuación de Kubelcka y Munck:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}$$

$R_{\infty}$  es la reflectancia difusa evaluada como transmitancia.

$F(R_{\infty})$  es proporcional a el coeficiente de extinción.

Evalúa los datos de transmitancia de la sección II.2. eliminando la interferencia debida a la reflexión especular y permite obtener los espectros de absorción mostrados en el anexo No 9.

##### 4.1. ESPECTROS DE ABSORCION

A. El ultramar comercial de color azul violáceo, presenta un pico de máxima absorción a 553 nm.

B. El ultramar sintetizado y el comercial presentan invariablemente una absorción a 413 nm, mas débil.

C. El ultramar sintetizado respecto al ultramar comercial presenta desplazamiento batocrómico (hacia  $\lambda$  de menor energía) del pico de máxima absorción, el cual se desplaza de 553 nm a 570-580 nm.

Las muestras con este comportamiento son:

C<sub>8</sub>  $\lambda_{max}$  - 570 nm

C<sub>7</sub>  $\lambda_{max}$  - 570 nm

C<sub>18</sub>  $\lambda_{max}$  - 575 nm

C<sub>9</sub>  $\lambda_{max}$  - 575 nm

C<sub>4</sub>  $\lambda_{max}$  575 nm

C<sub>11</sub>  $\lambda_{max}$  - 577 nm

C<sub>14</sub>  $\lambda_{max}$  = 575 nm

C<sub>10</sub>  $\lambda_{max}$  - 575 nm

C<sub>20</sub>  $\lambda_{max}$  - 577 nm

C<sub>6</sub>  $\lambda_{max}$  - 570 nm

C<sub>5</sub>  $\lambda_{max}$  - 570 nm

D. Además del desplazamiento batocrómico algunas muestras evidencian una débil absorción preferencial a 462,5. Se diferencian dos comportamientos:

D.1. Presencia de un hombro a 462,5 nm

C3	$\lambda_{max}$	-	585 nm
C15	$\lambda_{max}$	-	577 nm
C16	$\lambda_{max}$	-	577 nm
C6	$\lambda_{max}$	-	570 nm
C5	$\lambda_{max}$	-	577 nm
C9	$\lambda_{max}$	-	577 nm
C4	$\lambda_{max}$	-	575 nm
C8	$\lambda_{max}$	-	577 nm
C7	$\lambda_{max}$	-	585 nm

D.2. Aparición de una débil absorción a 462,5 nm.

C19	$\lambda_{max}$	-	583 nm
C8	$\lambda_{max}$	-	575 nm
C2	$\lambda_{max}$	-	577 nm

D.3. En los espectros con esta débil absorción la banda a 415 nm presenta estructura hiperfina.

E. Presencia de un punto isosbético a 445 nm en todos los espectros obtenidos.

F. La intensidad de los picos varía entre 1 y 1,5 de transmitancia. Es mayor la transmitancia en las muestras más claras (C3 y C16).

#### 4.2. ANALISIS DE LA INFORMACION

A. La coloración azul violácea del ultramar usado como estandar sería originada por la fuerte absorción a 553 nm que corresponde a la zona del amarillo.

B. El espectro de las muestras sometidas a calcinación final Cx muestra el máximo de absorción a 570-580 nm, en zona del naranja, que originaría el color azul intenso de tono frío característico de las muestras sintetizadas.

C. Puesto que el cromóforo de azufre es el mismo en todos los ultramares sintéticos, el desplazamiento batocrómico está correlacionado con la variación en parametro de celda que se presenta entre las especies pobres y ricas en silicato (2:05)

Se ha encontrado que en las especies ricas en sílice ( $r_{Si} = 0,41$ ), este reemplaza parcialmente al aluminio, mas grande, ( $r_{Al} = 0,50$ ), disminuyendo el parámetro de celda  $a$ . La disminución del espacio disponible para el cromóforo produce un desplazamiento del máximo de absorción hacia  $\lambda$  de mayor energía.

El ultramar de referencia,  $Na_{6,92} Al_{3,59} Si_{7,95} O_{24} S_{3,39}$ , se ha identificado como una especie rica en sílice, presentando desplazamiento hipsocrómico (absorción a mayor energía) respecto al ultramar sintetizado  $Na_{6,25} Al_{3,54} Si_{5,98} O_{24} S_{2,77}$

- D. La absorción a 413 nm en la zona del violeta corresponde a un cromóforo amarillo y se presenta tanto en todos los tipos de muestras de ultramar ( $C_x$ ) como en las estructuras de preultramares ( $C_x$ ), esto es, es tanto un intermediario como una especie capaz de existir en forma estable y que confiere al producto final un matiz verdoso.
- E. En las muestras no calcinadas o con calcinación insuficiente, que presentan un matiz verde-rojizo, es notoria la presencia de un tercer grupo cromóforo cuyo  $\lambda$  de max. absorción esta en los 462,5 nm ; pero que esta ausente en las muestras de color azul. Los espectros de estas muestras en etapas previas a la formación del color azul final sirven para identificar a los posibles intermediarios durante los varios pasos de reacción.
- F. El punto isosbético a 445 nm se reconoce por:
- (a) es un mínimo en todos los espectros, tanto en las muestras con calcinación completa como en las muestras verde-azules.
  - (b) la longitud de onda a la cual aparece es invariante.
- Este punto isosbético al hallarse entre dos  $\lambda_{max}$  muestra que existe un equilibrio reversible entre ambas especies responsables de las  $\lambda_{max}$ , que explica el mayor o menor matiz azul en las muestras.
- G. La diferente transmitancia observada se correlaciona con el % de azufre determinada en el análisis: Las muestras  $C_9$  y  $C_{10}$  contenian un % de azufre menor del promedio : 2,77 % (2,5 %), son mas claras y las que tienen mayor transmitancia, menor

absorbancia

#### 4.3. CORRELACION DE ESPECTROS DE REFLECTANCIA CON LAS PRUEBAS DE SINTESIS

A. Los espectros han mostrado que los productos de síntesis con mayor pureza de color azul son los que presentan dos picos de máxima absorción, a 415 y a 570-580.

El máximo a 570-580 nm se debe a el cromóforo azul.

El pico a 415 nm es debil y se debe a un cromóforo amarillo.

Las muestras correspondientes a estos espectros corresponden las pruebas C, No 4 y No 5, que segun la evaluación de pruebas de síntesis. (Secc. III.3.) presentan las condiciones mas favorables de síntesis.

El cuadro No 4.1. da la relación de muestras,  $\lambda_{max}$  y condiciones de síntesis indicado por el No de prueba y tipo de carga, entre parentésis.

Cuadro No 4.1.-Correlación de No prueba y  $\lambda_{max}$

Muestra	$\lambda_{max}$	Prueba - Carga
C4	570 nm	C, No 5 (c10)
C6	570 nm	C, No 5 (d10)
C7	575 nm	C, No 5 (ds)
C8	575 nm	C, No 4 (ds)
C9	575 nm	C, No 5 (es)
C10	577 nm	C, No 4 (cs)
C11	575 nm	C, No 4 (es)
C14	575 nm	C, No 5 (cs)
C18	577 nm	C, No 5 (c10)
C20	570 nm	C, No 1 (b10)

B. En cuanto a las muestras que aun presentan el pico a 462,5 nm: son las tomadas de la zona inferior del crisol donde el producto es verdoso, o no fue sometido a calcinación final (Ox) En el cuadro se indica las pruebas de síntesis a las que corresponden

Estas muestras presentan tres picos:

El máximo a 570-580 del cromóforo azul es el mas intenso.

- El pico a 462,5 nm se debe a un cromóforo naranja el cual en mezcla con el verde de la muestra le da un tinte marrón. La presencia de este último pico indica que aun falta completar la síntesis por calcinación final, en la cual el color verde pasa a azul.

Cuadro No 4.2.- Muestras con desarrollo parcial del color azul

Muestra	$\lambda_{max}$	Prueba-Síntesis
C <sub>3</sub>	585 nm	C, No 5 (e <sub>5</sub> )
C <sub>15</sub>	577 nm	C, No 5 (c <sub>10</sub> )
C <sub>16</sub>	577 nm	C, No 5 (c <sub>5</sub> )
C <sub>19</sub>	570 nm	C, No 5 (e <sub>10</sub> )
O <sub>2</sub>	577 nm	C, No 4 (e <sub>10</sub> )
O <sub>3</sub>	577 nm	C, No 5 (e <sub>5</sub> )
O <sub>4</sub>	575 nm	C, No 5 (e <sub>5</sub> )
O <sub>5</sub>	577 nm	C, No 2 (c <sub>5</sub> )
O <sub>6</sub>	585 nm	C, No 5 (e <sub>10</sub> )
O <sub>7</sub>	583 nm	C, No 5 (e <sub>5</sub> )
O <sub>8</sub>	575 nm	C, No 5 (d <sub>10</sub> )
O <sub>9</sub>	577 nm	C, No 1 (c <sub>10</sub> )

#### 4.4. INFORMACION FINAL

- A. El grupo cromóforo de los ultramarines azules se identifica por la absorción entre 570 - 550 nm.
- B. Desplazamiento batocrómico del  $\lambda_{max}$  en el producto sintetizado respecto al de referencia, se explica por mayor parámetro de celda  $\alpha$ .
- C. El grupo cromóforo es una forma de azufre en base a la correlación notada entre % de azufre e intensidad de la banda principal.
- D. Además del cromóforo azul se presenta el cromóforo amarillo ( $\lambda$ : 413 nm) tanto en el producto final como en las etapas previas.
- E. Solo en las etapas previas al producto final se encuentra un cromóforo naranja ( $\lambda$  : 462,5 ).

## 5. ESPECTROS IR

En la determinación de espectros IR se usa muestras con desarrollo de color azul.

Evaluadas por reflectancia se escoge las muestras de las pruebas C, No 4 y No 5 obtenidas de tres arcillas pretratadas diferentes (Cuadro No 2.5., Secc. II).

### 5.1. INFORMACION DE ESPECTROS IR

- A. A  $1011-1000\text{cm}^{-1}$  se presenta una intensa banda en todos los ultramaras.
- B. Otros picos se hallan a  $693, 653, 454$  y  $420\text{ cm}^{-1}$ , son menos intensos.
- C. Un pico de menor intensidad, agudo a  $620\text{ cm}^{-1}$  se reconoce en todos los espectros, su intensidad es variable de acuerdo a la mayor o menor intensidad del color de la muestras; en la referencia este pico se halla a  $585$ .
- D. Los picos de las muestras sintetizadas son asimétricos; en la referencia estos picos son simétricos.

### 5.2. ANALISIS DE LA INFORMACION

- A. Las bandas entre  $1100$  y  $900$  permiten distinguir entre las características estructurales de los silicatos (Anexo No 5).
  - (a) Estructuras laminares muestran una única banda cerca a  $1000\text{ cm}^{-1}$ , con las bandas en  $909$  y  $1111$  muy débiles o ausentes.
  - (b) Las estructuras con tetraédros  $\text{SiO}_4$  aislados muestran dos bandas fuertes en la región de  $1000$  y la otra en  $693\text{ cm}^{-1}$ .
  - (c) Estructuras lineales muestran una intensa banda  $1111\text{ cm}^{-1}$
  - (d) Minerales arcillosos presentan una banda doble en la cercanía de  $1000\text{ cm}^{-1}$ .
  - (e) Zeolitas dan bandas muy anchas en la región de  $1000\text{ cm}^{-1}$

y bandas de absorción y reflexión entre 769 y 666.

Según las anteriores características la banda a  $1000\text{ cm}^{-1}$  y las bandas alrededor de  $693\text{-}653\text{ cm}^{-1}$  se adjudican a una estructura tridimensional de silicatos, tectosilicatos (Anexo 1).

B. La banda a  $1000\text{ cm}^{-1}$  se asocia a la frecuencia  $\omega_3$  del enlace Si-O: un movimiento de Si frente al oxígeno a lo largo de los tres ejes, este movimiento implica grandes cambios del momento dipolar y por ello es muy activa en el IR.

C. Las 2 bandas en la región 700 - 720, se atribuyen al enlace Al-O, pues suelen aparecer crecenas a las de Si-O (Anexo 5). Sin embargo, no distinguen entre coordinación tetraédrica u octaédrica de Al con oxígeno.

D. Siendo el grupo cromóforo una especie polisulfuro de azufre, como tal entran en discusión:  $S^-$ ,  $S_2^-$ ,  $S_3^-$ ,  $S_4^{2-}$  etc.

El rango de absorción de estas especies de azufre es amplio, desde los 410 nm para la oscilación de un enlace simple S-S hasta los 1200 para enlaces S-O. Es probable que la absorción a 620 nm se deba al grupo cromóforo.

Respecto a cual de los mencionados es, se recurre a consideraciones estructurales:

El  $S^-$  es muy pequeño para el tamaño de las cavidades del enrejado de los ultramares.  $S_4^{2-}$  es muy grande para el espacio disponible. El color puede deberse al  $S_2^-$  o al  $S_3^-$ , el  $S_2^-$  no absorbe en el IR y quedaría el  $S_3^-$  como el responsable del color. La absorción debida a esta especie puede originar el pico agudo a  $620\text{ cm}^{-1}$ ; donde absorben varias especies de azufre. Sin embargo no puede descartarse la presencia del  $S_2^-$ .

Estos grupos han sido muy estudiados pero aun no se define cual es el verdadero portador del color azul (Secc. I, 2.4.3).

E. La asimetría de los picos de las muestras sintetizadas indica que el entorno de los grupos no es igual. Ello se explica por la presencia de grupos Al-O y Si-O (Si : Al :: 1:1) que conforman el enrejado tridimensional. En tanto que en el ultramar comercial de referencia se tiene mayoritariamente grupos Si-O (Si: Al :: 2:1), de allí que el ambiente sea más regular y los picos más simétricos.

### 5.3. INFORMACION FINAL

A. Se tiene los siguientes grupos en el ultramar:

- Si - O en una estructura tridimensional tectosilicato.
- $S_x^-$  como grupo cromóforo, probablemente el  $S_3^-$ , no se descarta el  $S_2^-$ .
- Al - O.

B. La diferencia entre especies ricas en sílice y pobres la da el espectro IR como un aumento de la simetría de las bandas de absorción en las especies ricas en sílice.

## 6. ESPECTRO RAYOS X

El espectro de rayos X se obtiene para C<sub>10</sub> de la prueba de síntesis C, No 5, que según reflectancia tiene los dos cromóforos (azul, amarillo) de los ultramares azules (Secc. III.4).

### 6.1. INFORMACION DEL ESPECTRO DE RAYOS X

El Anexo 5 (Métodos Instrumentales de Análisis) señala la información que los espectros R-X aportan<sup>(60)</sup>.

#### A. Distancias d(A)

Las distancias d(A) (Cuadro No 6.1) entre los planos se obtienen usando la ecuación de Bragg :

$$\lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

Donde:

- A.  $\theta$  es el ángulo al cual surge interferencia constructiva y es leído del espectro como  $2\theta$ .
- B.  $\lambda$  es la longitud de la onda que es difractada, corresponde a la radiación K $\alpha$  de Cu = 1,542.

#### B. Intensidades (I/I<sub>0</sub>)

Se adjudica a la línea mas intensa el 100 y se da un valor relativo a las otras líneas (cuadro No 6.1).

Cuadro No 6.1.- Angulos  $\theta$ , distancias  $d$  (Å)  
e intensidades relativas

N	$2\theta$	$d$	$I/I_0$
1	13,75	6,43	100 <sup>+</sup>
2	19,5	4,55	10
3	23,9	3,72	100 <sup>+</sup>
4	31,0	2,88	40
5	34,05	2,63	60
6	36,85	2,44	30
7	39,50	2,28	30
8	42,0	2,15	40
9	46,6	1,94	10
10	51,1	1,79	30
11	55,2	1,66	10
12	57,2	1,61	20
13	59,2	1,56	10

## 6.2. ANALISIS DE LA INFORMACION DADA POR R-X

### A. Distancias , $d$ (Å)

Las distancias  $d$  dadas por el espectro de R-X son características del grupo de simetría (G.S.) de cada compuesto, y permiten identificarlo a manera de una huella dactilar.

El procedimiento para reconocer la especie consiste en buscar en las fichas ASTM las 4 primeras líneas mas intensas, que pertenecerán a un compuesto estándar.

En la ficha ASTM de R-X<sup>(61)</sup>, se encuentra que las 4 primeras líneas mas intensas dadas por el cuadro No 6, se presentan en el grupo de compuestos de ultramarinas (Anexo 1, Silicatos).

Ultramar azul	$\text{Na}_{9.5}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{28}\text{S}_4.9$	azul
Hauynita	$(\text{Na},\text{Ca})_{4-8}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{28}(\text{SO}_4)_{1-2}$	blanco
Noselita	$\text{Na}_9\text{Al}_6(\text{SiO}_4)_6\text{SO}_4$	blanco

Se muestra las fichas ASTM de estos compuestos.

Cuadro No 6.2.- Datos ASTM de R-X

## FICHA 2-0325

1134 d 2-0326	3,74	2,91	2,65	6,49	Na <sub>8</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>28</sub> S <sub>4</sub> ·3 Ultramar azul Sulfuro de sodio aluminosilicato		
I/I <sub>0</sub> 2-0325	100	100	100	80			
Rad Cuxα λ 1,542 Filtro, si Dia 57,3 mm cut off coll I/I <sub>0</sub> Visual Ref E. Gruner., Z. Anorg. Chem., 224, 360 (1935)					d Å	I/I <sub>0</sub>	hkl
					6,49	80	110
					4,59	10	200
					3,74	100	211
					2,91	100	310
					2,65	100	222
Sys. Cúbico ao 9,18 bo co A C α β γ Z 1 Dx 2,25 Ref Ibid					2,45	10	321
					2,29	40	400
					2,16	60	330,411
					1,95	10	332
					1,79	80	431,510
S.G. Probabl. T <sup>4</sup> D o T <sup>1</sup> D Análisis							
13,82 % Al					1,66	20	521
19,11 Si					1,62	60	440
16,79 Na					1,57	40	433,530
11,93 S					1,52	40	442,600
N.D. O					1,48	40	532,611

FICHA 2-0331

1144 d 2-0331	3,72	2,63	2,88	6,45	$(Na,Ca)_{+8}Al_6Si_6O_{24}(SO_4)_1$ Hauynita Sulfato de sodio, calcio aluminosilicato		
I/I <sub>0</sub> 2-0325	100	50	30	30			
Rad M <sub>α</sub> K Dia I/I <sub>0</sub> Ref Barth, Z. Krist., <u>83</u> , 409 1932	λ 0,71 cut off	Filtro, si coll			d Å	I/I <sub>0</sub>	hkl
					6,45	30	110
					4,56	10	200
					3,72	100	211
					2,88	30	310
					2,63	50	222
Sys. Cúbico a <sub>0</sub> 9,11 b <sub>0</sub> c <sub>0</sub> A C α β γ Z 1					2,44	20	321
Ref B, WyS, Ibid					2,15	30	411
					1,94	10	332
De Tahiti					1,79	30	510
T <sup>1</sup> <sub>D</sub> P $\bar{4}3M$ o T <sup>0</sup> <sub>D</sub> I $\bar{4}3D$					1,66	10	521
					1,61	30	440

FICHA 2-0339

1208 d 2-0353	3,69	2,61	2,13	6,40	$Na_8Al_6(SiO_4)_6SO_4$ Noselita Sulfato de sodio aluminosilicato		
I/I <sub>0</sub> 2-0325	100	60	60	30			
Rad MoK <sub>α</sub> Dia I/I <sub>0</sub> Visual Ref Barth, Z. Krist. <u>83</u> , 409 (1932)	λ 0,71 cut off	Filtro, si coll			d Å	I/I <sub>0</sub>	hkl
					6,40	30	110
					4,52	10	200
					3,69	100	211
					2,86	50	310
					2,61	60	222
Sys. Cúbico a <sub>0</sub> 9,04 b <sub>0</sub> c <sub>0</sub> A C α β γ Z 1 D <sub>x</sub> 2,25					2,42	30	321
Ref WyS					2,26	20	400
					2,13	60	411
					1,93	10	332
					1,78	40	510
T <sup>1</sup> <sub>D</sub> P $\bar{4}3M$ o					1,65	10	521
T <sup>0</sup> <sub>D</sub> I $\bar{4}3D$					1,60	50	440

Según las tres fichas: 2-0335, 2-0331, 2-0339, las tres especies pertenecen al mismo grupo de simetría:  $T^+_d$ , del sistema cúbico.

Muestran un espectro R-X propio del grupo, con índices de planos hkl e intensidades características que los diferencian de otras especies con igual grupo de simetría.

Es consecuencia de tener el mismo enrejado de sodio-aluminosilicato, (Fig. A2-1, Anexo 2), en base al ordenamiento de tetraedros de oxígeno que contienen Si parcialmente reemplazado por aluminio. La diferencia entre los miembros de este grupo se debe al tipo de grupo incluido en el centro, y vértices, de esta armazón:

Ultramares	Ión radical de azufre, $Sx^-$
Noselita	Sulfato $SO_4^{2-}$
Hauyna (Ca reemplaza parcialmente Na)	Sulfato $SO_4^{2-}$

### B. Intensidades

Las intensidades de las líneas no concuerdan en un 100 % con las dadas en las fichas ASTM.. Esta variación surge de las condiciones experimentales, por dos razones<sup>(60)</sup>.

- 1) Orientación preferida.
- 2) Extinción.

Estos factores se detallan en el anexo No 5, Análisis por rayos X

### C. Parametro de celda

La distancia interplanar dhkl medida en ángulos rectos de los planos, es una función de los índices de planos (hkl) y las constantes del reticulo (a, b, c,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ).

La relación exacta depende del sistema cristalino. Para el grupo del ultramar el sistema cristalino es cúbico y las distancias entre los planos se dan en el cuadro No 6.1. (Secc. III).

En el sistema cúbico la relación toma una forma relativamente simple:

$$(cubico)dhkl = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Se calcula la constante  $a$  para las 5 primeras líneas (Cuadro No 6.3), obteniéndose  $a$  de 9,11 Å.

Cuadro No 6.3. Parametro de celda

d(Å)	hkl	a(Å)
6,43	110	9,09
4,55	200	9,10
3,72	211	9,11
2,88	310	9,11
2,63	222	9,11

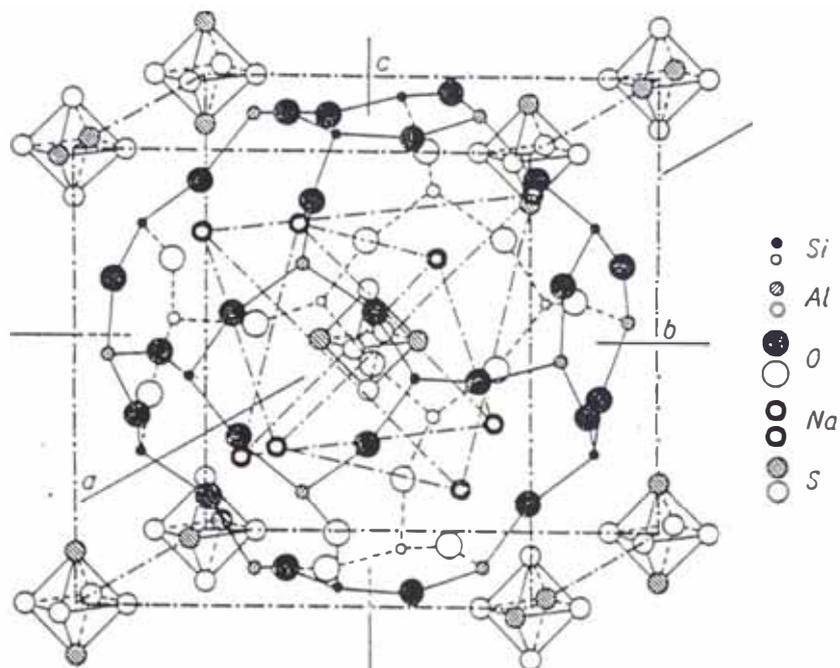
### 6.3. INFORMACION FINAL

El compuesto sintetizado pertenece al grupo de compuestos de la sodalita, hauynita, ultramaras, pertenecientes al grupo de simetría  $T^d$ ; por su composición química se identifica como un ultramar azul de fórmula  $\text{Na}_6 \text{Al}_6 \text{Si}_6 \text{O}_{24} \text{S}_3$ , con parámetro de celda 9,11 Å.

La estructura asociada a los ultramaras se muestra en la Fig.No 6.1.

En la estructura se identifican los anillos de 4 enlaces Si-O y Al-O alternados, en las caras del cubo unidad. Los oxígenos son parte de tetraédros que unidos conforman anillos de 6 miembros en los vértices del cubo. Los sodios tienen como vecinos mas cercanos a tres oxígenos. Los azufres se sitúan según Leschewski y Jaeger al centro y en las esquinas del cubo <sup>(24),(25)</sup>.

Fig. No 6.1. Estructura cristalina del ultramar



La Fig. No 6.2. muestra la posición de los átomos en cortes según planos  $(2,0,0)$  y  $(1,1,0)$ . Tomando como radio iónico 1,4 Å para el Oxígeno, 1,0 Å para el sodio y para silicio y aluminio un radio medio de 0,5 Å, se determina el espacio disponible para la especie de azufre, es de  $\sim 6,5$  Å.

Las especies  $S_2^-$ , con una distancia de enlace de 2 Å (Anexo 3), y la especie  $S_3^-$ , son los posibles grupos cromóforos. No se han reportado datos de la distancia de enlace para esta última especie pero referencialmente para el  $S_3^{2-}$  es de 2,15 Å <sup>(62)</sup> y el ángulo de enlace es  $103^\circ$ .

Es evidente que el requerimiento espacial de la forma  $S_3^-$ , con menos carga negativa que el  $S_3^{2-}$  es menor, ya que a mayor carga negativa mayor es el tamaño del ión.

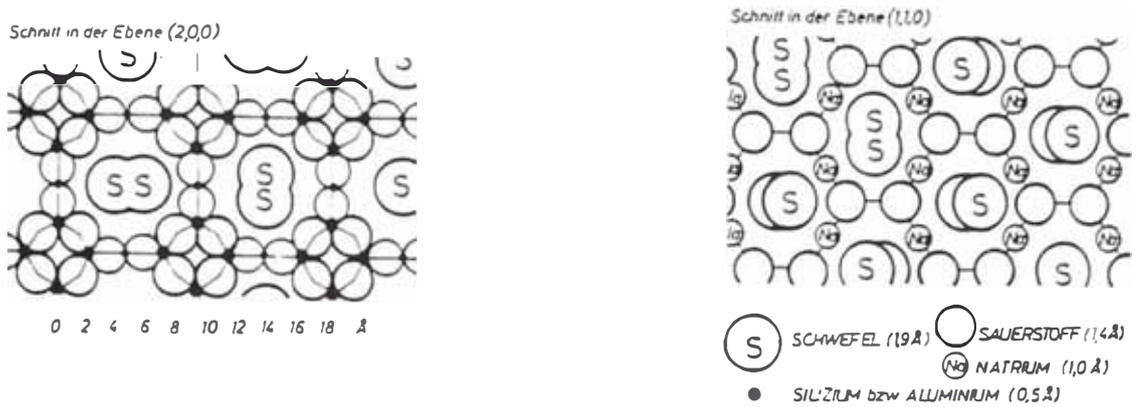
Determinando el espacio que éstas requieren, con un radio de acción del azufre de 1,9 Å <sup>(2:19)</sup> se tiene que el  $S_2^-$  se ubica en un espacio de 5,8 Å, por lo cual entraría holgadamente en la cavidad reticular del ultramar.

Si para el  $S_3^{2-}$  este espacio es 7,5 Å; la especie  $S_3^-$ ,mas

pequeña, entrara en la cavidad del ultramar.

Remitiéndose al espectro infrarojo, este indica la presencia de una especie de azufre del tipo  $S_x$  (Secc. III.5.), que correspondería al  $S_3$ , pero también puede presentarse el  $S_2$ , que su requerimiento espacial es menor.

Fig No 6.2.- Posición de los átomos en los planos (2,0,0) y (1,1,0)



#### IV. CONCLUSIONES SUGERENCIAS Y RECOMENDACIONES

## 1. CONCLUSIONES

1. El pigmento azul sintetizado tiene la composición  $\text{Na}_6 \text{Al}_6 \text{Si}_6 \text{O}_{24} \text{S}_3$  que corresponde a los identificados como pigmentos del tipo ultramar
2. El método de síntesis empleado y las condiciones experimentales se adecúan a la composición de la arcilla utilizada
3. Se encuentra que de los dos grupos importantes de arcillas que se investigan: bentonitas y caolines, la apropiada a la síntesis de ultramares es la del tipo caolín, (1) por su composición química donde la relación Si :Al es 1:1, pero principalmente por (2) su estructura ,que pierde agua hidroxílica manteniendo una estructura hexagonal residual de enlaces Si-O que favorecen la construcción de la estructura tridimensional característica de los tectosilicatos , que incluyen al ultramar
4. Las condiciones de síntesis recomendables son:
  - (1) temperatura máxima de síntesis en el rango 820 - 850 C
  - (2) introducción de  $\text{H}_2\text{S}$  en la etapa de calentamiento
  - (3) enfriamiento lento del preultramar verde
  - (4) basificación de las cargas cuando la razón Al:Si excede a 1
  - (5) pretratamiento de arcillas que incluyen (A) calcinación a 500 -600 C , (B) digestión moderada con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  , (C) digestión moderada con base NaOH 10 %
5. Las modificaciones introducidas respecto a otros métodos de síntesis presentan las implicancias favorables:
  - A. La basificación de las cargas:
    - (1) La velocidad de calentamiento es mayor lo cual reduce el tiempo de calentamiento usual de 6-7 hr a 4-5 hr
    - (2) La introducción de  $\text{H}_2\text{S}$  sólo es de importancia a las temperaturas próximas a las máxima temperatura (790 C)

B. El tratamiento con ac. sulfúrico para el caolín PZ

(1) El producto es de color azul uniforme

5. De los análisis de composición realizados así como de los espectros de reflectancia e infrarojo y de la difracción de R-X se concluye que el ultramar sintetizado es de grado medio a ligero, rico en sodio
6. Del espectro IR y del espacio dado por las cavidades en el retículo se desprende que grupos cromóforos probables son:  $S_3^-$  y/o  $S_2$

## 2. SUGERENCIAS Y RECOMENDACIONES

1. El mecanismo posible planteado en el anexo II sugiere un estudio posterior para corroborarlo. Principalmente estudiarían
  - (1) los cambios estructurales de la arcilla, la formación de estructuras zeolíticas y finalmente el enrejado de ultramar a través de un seguimiento por rayos X
  - (2) Las diversas especies cromóforas a partir del azufre,  $S_8$ , mediante espectroscopia IR, obtenidas a las diversas temperaturas de síntesis, pero cuidando que no ocurra oxidación, para lo cual han de aislarse en atmósfera inerte
2. En cuanto a la síntesis es posible disminuir el tiempo de calentamiento y la cantidad de  $H_2S$  gaseoso si se sustituye el azufre  $S_8$  por  $Na_2S$ , ya que se observa que en la mezcla de síntesis comienzan a aparecer los sulfuros al basificarla
3. La identificación del grupo cromóforo aun es incierta y su estudio implica determinación (1) de la carga negativa (2) de la composición y (3) su posición exacta en el retículo para lo cual se sugiere estudios de ionofóresis, de IR y Raman y rayos X respectivamente

4. Para posteriores estudios y/o síntesis del ultramar azul se recomienda la caracterización de la arcilla pues la composición y características de ellas varían de una cantera a otra, enfatizándose que en el método de la soda las más apropiadas son las del tipo caolín
  
5. La síntesis realizada con la arcilla conteniendo Si: Al de 1:1 lleva a la forma de ultramar rico en sodio, sin embargo las formas ricas en sílice que tienen otros matices de azul podrían obtenerse si se varía la relación de Si : Al por adición de silicatos.
  
6. El ultramar azul puede ser punto de partida para los otros ultramares: rojo, verde, violeta, ya que aparentemente solo cambian los grupos cromóforos (Anexo B), por ello se sugiere como tema de investigación el desarrollar métodos sintéticos para estas variedades a partir del azul

## VI. BIBLIOGRAFIA

## BIBLIOGRAFIA

1. Winnacker K., Química Industrial Inorgánica, v. II, E. G. Gilli 1957, pag 513-515.
2. Giggenbach W., El ión  $S^{2-}$ , el principio coloreado de las soluciones azules del azufre y de los ultramarines, 1966, Miller W.S.
3. Moser F., Handbook de pigmentos, T. I, Ed. por Temple Patton, A. Wiley Interscience Pub., N.Y., 1973, pag 409-415.
4. Pashkov Timofeeva, Stepanova, F., 181,214 (Cl C 09 c) April 15, 1966 appl. March 15, 1965, Scientific Research and Design technological Institute, extracto del C. A. 1966 (65) P 8405c.
5. Bluecher, J., Enciclopedia de Química Industrial, Ed. Tecnos, 1965, pag 1273-1274.
6. Wäetgertner, O., Tecnología Química, Ed. Grijalbo, 1920, pag 1025.
7. Kirk, J., Othmer, W., Enciclopedia de Tecnología Química, v. XIII, pag 765.
8. American Cyanamid Co., Patente US.2,628,920, Feb 17 1953, extracto del C.A. 1953 (47) 6673d.d.
9. Rowwell B., Patente CAN.514,761, July 19, 1955, extracto C.A. 1955 (51) 5421e.
10. Douglas Ch., US.3,026,283, Mar 20, 1962. Appl Mar 24, 1958, extracto C.A. 1962 (65) 2365f.
11. Brice L., US.2,710,263, June 7, 1955. extracto C.A. 1955 (51) 6398c.

12. Roth Ch., US.3,061,576, Oct 30, 1962, Appl Mar 3, 1960, extracto C.A. 1962 (66) 10945a.
13. Cooke Th., US.2,742,375, Apr 17 1956, extracto C.A. 1956 (53) 3281b.
14. Spengeman W., Pigmentos para polimeros Ind. Eng. Chem. 44, 1104-1107 (1952).
15. Weber K., GER.1,095,724 (CL 78D) Dec 22, 1960. Appl Jan 28, 1960, extracto C.A. 1961 (64) 213a.  
Rososku Kanayama, BELG.644,442 June 15, 1964. appl Feb. 27, 1964, extracto C.A. 1964 (70) 2371e.
16. Chemiegeseell. Gunderh., M.B.H. FR.1,543,049, 10 oct 1968. Ger appl 17 nov 1966, extracto C.A. 1966 (74) 18043a.
17. Gessonan Geo., US.2,728,965, Dec 13, 1955 extracto C.A. 1955 (52) 8931c.
18. Riehliing H., US.2,793,746, Dec 11, 1956 extracto C.A. 1956 (54) 8649f.
19. Lyons J., US.2,892,776, Jun 30, 1959, extracto C.A. 1959 (60) 4560c.
20. Herman E., Betonst. Zeit., 26 110-113 1960.
21. Kinatowski S., Bull. Soc. Chim. France 10, pag 2115-19 (1963).
22. Dudzik J., Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. 15 (9), pag 409-12 (1967).
23. Barrer R., J. Chem. Soc. 1954, pag 4641-4651.
24. Hoffman U., et al., Z. Anorg. Allg. Chem. 367, pag 119-129 (1969).

25. Hoffman U., Schwarz K., Z. Anorg. Allg. Chem. 378, pag 152-159 (1970).
26. Sir Bargg L., Estructuras Cristalinas de Minerales, Cornell U. Press, 1965, pag 171, 340-345, 371-374.
27. Garenel D., Jorunal Am. Chem. Soc. 77, 6399-6400 (1955).
28. Yanaguchi Goro., Bull. Chem. Soc. Jap. 1968 41 (11) pag 2645-50.
29. Beattcher R., Naturforsch. A., 1968 23 (11) pag 1766-70 (ger).
30. Cotton F. A., Harmon J., Hedges R., J. Am. Chem. Soc., 98, pag 1417-1422 (1976).
31. Giggenbach W., J. Chem Soc. Dalton Trans. pag 729-731 (1973).
32. Jackes E., Guimet Usines Guimet S. á. r. l. and Societe anom. etablissements. S. Valery Brit 629,345, June 3, 1953 C.A. 1953 (47) 10869a.
33. Gritsun S., Polytechnic. Institute Novocheb, USSR.487,919 (C1C09c, F27b) 15 oct 1975 appl 1 971 210 11 Dec 1973, extracto C.A. (84) 19641r.
34. Batelle Institute E. V. FR.2,020,483, (C1C09c) 10, Jul 1970, Appl. 5 feb 1969, extracto C.A. 1969 (79) 4529c.
35. Kummins Ch., US.2,738,288, Mar 13, 1956, extracto C.A. 1956 (50) 12501hi.
36. Woodbridge R., J. Chem. Educ. 26 pag 552 (1949).
37. Word R., Prener R., J Am. Chem. Soc. 72 pag 2780-1 (1950).
38. Colorificio Italiano ITAL.648,764, (C1C09c), nov '12, 1962,

- Appl. March 16, 1961, extracto C.A. 1961 (64) 13571e.
39. Large E.W., *Aur. Perf. Cosme.* **77**, (9) pag 42-44 (1962).
40. Dragulescu V., *Bul. Stunt. Tech. Inst.*, **6** (1), pag 33-9 (1961).
41. Order R., Hill R., US.2,806,802, Sept. 17, 1957 extracto C.A. 1958 (52) 2424a.
- 42 Gessler E., Kummins Ch. US.2,535,057, Dec 26, 1950 extracto C.A. 1951 (45) 2681e.
43. Kummins Ch., US.2,544,693, May 13, 1951 extracto C.A. 1951 (45) 4945fg.
44. Kummins Ch., GER.810,054, Aug 6, 1951 (CL22F.8) SE. US.2,544,695, extracto C.A. 1953 (47) 4630g.
45. Patente US.2,628,920, Feb 17, 1953, extracto C.A. 1953 (47) 6673d.
46. Belyaer A., *J. Applied Chim.*, (USSR) **19**, pag 329-32 (1946).
47. Whitting S., US.2,441,950, May 25, 1948, extracto C.A. 1948 (42) P6550-51.
48. Knippo A., US.2,442,173, May 25, 1948, extracto C.A. 1948 (42) P6551g.
49. Kamet K., JAP.7,405,433, (C124A4) 18 Jan 1974 Appl 7,245,039, 9 may 1972, extracto C.A. 1972 (84) 3498a.
50. Gritsun S., *Nauch. Tsenkra Vyssh.*, **4**, pag 29 1952 (Rus)
51. Nirendra M., *Indian Ceram.*, 1969, **14** (3), pag 86-9.

52. Faktorovich L., *Stroit Arkhitekt*, 1970, **13** (6), pag 108-12.
53. Nirendra M., *Indian Ceram.*, 1969, **14** (5), pag 190-3.
54. Delgado M., *Revista de Química*, Vol III, **2**, pag 133-41 (1989)  
Perú.
55. Singer F., *Cerámica Industrial*, Vol I., Ed. Urmo, 1979.
56. Vogel, A., *Química Analítica Cuantitativa*, 1965, pag 670, 720.
57. Grimm R., *Applied Calay Mineralogy*, N.Y. Toronto, London, Mc  
Graw Hill, 1962, pag 7-17.
58. Gmelims Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Teil B,  
1959, pag 483.
59. Gomez J., *Elementos Encadenados*, O.E.A., Serie Química, **5**,  
1968,
60. Cullity B.D., *Elements of X-Ray difraction*, Addison - Wesley  
Pub. Comp., 1978.
61. X-Ray Powder Data File, Set 1-5 (revised), Ed. Staff,  
*Inorganic Volumen*, ASTM, 1967, pag 212-214.
62. King A.J., *Z. Kristallog., Kristallgeom., Kristallphys.,  
Kristallchemie*, **94**, pag 439-46 (1936)
63. Sir Bragg L., *Crystak Structures of Minerals*, Vol IV, pag 281.
64. Cotton F.A., Wilkinson G., *Química Inorgánica Avanzada*, 1986  
Ed. Limusa, pag 472.
65. Brown G., *The X-ray Identification and Crystal Structures of  
Clay Minerals*, Mc Graw Hill, 1960, pag 50-94.

66. Clark R., *J. Chem. Ed.*, **41**, pag 488-92 (1964).
67. Saksena B., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Soc.*, **57**, pag 242-255 (1961).
68. Denk G., Menzel W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **382**, pag 210-16 (1971)