

PIGMENTOS Y TEMPERATURA

Carmen Roque P.* - Rómulo Ochoa L.**

RESUMEN

Una vasta variedad de pigmentos inorgánicos, adquieren su estabilidad a determinadas temperaturas. El presente trabajo muestra los cambios de color dependientes de la temperatura. Así, por ejemplo, los óxidos de hierro sufren los siguientes cambios:

Rojo Sangre	25° C
Rojo Oscuro	500
Rojo Marrón	800
Marrón Oscuro	1000
Negro	1200

Se ha realizado la investigación con PbCrO_4 , que es amarillo a temperatura ambiental y rojo ladrillo a 800°C, y con $\text{Cr}(\text{BO}_3)_3$, verde oscuro a 600°C y verde claro a 1000°C.

Este trabajo de alguna manera refuerza la teoría del campo cristalino en relación a las transiciones electrónicas, de modo especial de los electrones de orbitales *d* por efecto de fotones de la región visible del espectro electromagnético.

* UNMSM, Facultad de Química e Ingeniería Química.

** PUCP, Departamento de Ciencias, Sección Química.

INTRODUCCION

1. Objetivos

Uno de los objetivos del presente trabajo es el estudio del efecto de la temperatura en un grupo de pigmentos inorgánicos. Se observa, por ejemplo, que un determinado pigmento preparado a temperaturas ambientales, con un color característico, secado a lo sumo a 105°C., cambia de color variando las temperaturas hasta unos 1200°C.

Otro objetivo consiste en justificar estos cambios de color a través de la correlación del color con la teoría del campo cristalino que permite remover la *degeneración* del nivel de energía de los *orbitales atómicos d* y así permitir transiciones electrónicas prohibidas, con el impacto de la radiación visible.

Finalmente indicaremos la posibilidad de predecir cambios de color por desplazamiento de las bandas de absorción de los pigmentos por efecto de la temperatura.

2. Aspectos teóricos

Todo material que muestra un color indica que ha interactuado con la energía radiante de la región visible, habiendo absorbido todas las bandas excepto una que ha tenido la suficiente energía como para efectuar una promoción de uno de los electrones de alguno de los *orbitales d*, si se trata de átomos, o de electrones de los *orbitales no enlazantes* de las moléculas orgánicas, hasta el nivel de los *orbitales antienlazantes* de la misma.

Las bandas visibles no absorbidas son reflejadas dando lugar a una mezcla, teniendo así ante nuestros ojos, el color que caracteriza al material en observación. Si todas las bandas de la región visible son absorbidas, entonces no hay color, diremos más bien el "color" es negro. Por el contrario si no hay absorción de ninguna banda, el material deja pasar la radiación visible y no se observa ningún color como es el caso del vidrio incoloro, o bien si es opaco, el "color" será un blanco, tal como es el óxido de cinc, llamado pigmento blanco.

Las transiciones electrónicas, consecuencia de la interacción energía radiante-materia, a las que nos referimos son:

- a) **Atómicas**, fig. 1 [1] que se explica como un ion libre M^{n+} de un metal de **transición** tiene sus cinco orbitales d en nivel energético igual (degeneración quintuple).

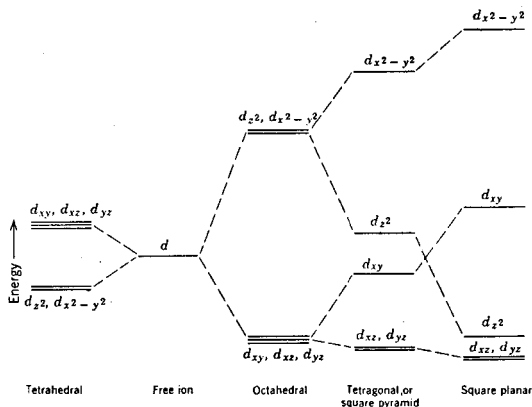


Fig. 1. Desdoblamiento de los orbitales en un ión central, d , por efecto de un campo cristalino, de varias estructuras.

Pero cuando aniones, X^- , o moléculas polares, NH_3 , H_2O , etc. se aproximan al catión dentro de una solución en un número 4, tetraédrico; 6, octaédrico o pirámide cuadrada, y a veces quedando el número de ligandos reducido a un cuadrado plano.

De este modo los aniones o moléculas polares forman un campo eléctrico (cristalino al estado sólido) que remueven la “degeneración” a dos niveles energéticos y aun hasta cuatro niveles. Así es comprensible que los electrones de un ion metálico están en condiciones de ser promovidos de un nivel a otro superior, por el impacto de fotones de la región visible.

Es también comprensible la justificación de absorción de bandas de la región visible por el pigmento cuando se le ilumina con “luz blanca”, reflejando las bandas restantes del espectro visible, mostrando así el color.

- b) **Moleculares**, fig. 2, [2] que se explica por la formación de orbitales moleculares en una combinación lineal entre orbitales atómicos al metal con orbitales moleculares del ligando.

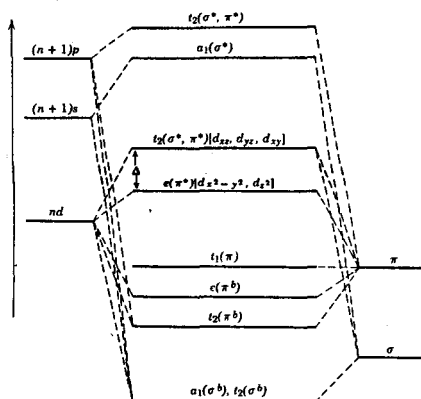


Fig. 2. Diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares para un complejo tetraédrico metálico.

Es una explicación de los pigmentos órgano-metálicos, sobre todo cuando el metal no se ioniza y los ligandos son compuestos orgánicos. Es un modelo que refuerza la teoría del campo cristalino, esencialmente iónico.

3. Los pigmentos

Son sustancias coloreadas, óxidos o sales insolubles mayormente de metales de transición. Se les encuentra en la naturaleza o se sintetizan por oxidación de los metales o por precipitación de ácidos y bases. Estos reactivos, cuando menos uno de ellos, contienen un metal de transición.

En la fabricación de pigmentos inorgánicos se utilizan operaciones muy variadas. Sólo algunas de ellas, como la trituración y pulverización son de uso general. Los pigmentos sintéticos se preparan por procedimientos húmedos y secos, que incluyen operaciones de disolución, precipitación, filtración, lavado, calcinación, etc. [3].

4. Propiedades de los Pigmentos.

Poder Colorante. El poder colorante es la capacidad de un pigmento para variar la apariencia cromática de otro. El color de un determinado pigmento corresponde a la facultad que tiene para reflejar ciertas longitudes

de onda, cuya combinación conjunta constituye el color propio de aquella resistencia.

El poder colorante de un pigmento en general aumenta al decrecer el tamaño de las partículas y al revés, disminuye cuando aumenta de tamaño.

Estabilidad. Es la resistencia a la decoloración ante la luz solar o ciertos compuestos que contaminan la atmósfera como los gases industriales. Estos pueden modificar la composición química del pigmento [3].

5. Los Pigmentos y la Temperatura

Si bien es cierto, que el color de una sustancia está explicada con la teoría del campo cristalino y su efecto en los *electrones d* del metal de transición, no es simple de explicar la variación del color por efecto de la temperatura.

Sin embargo podemos racionalizar en los siguientes términos: el color de los pigmentos preparados a temperatura ambiente tienen el valor de Δ_o , esto es, el desnivel de energía entre los niveles de los orbitales e_g y t_{2g} , se calcula por la banda de transición de un electrón t_{2g} a e_g [4]. Es este desnivel el que varía por efecto de la temperatura, debido a que con el aumento de ésta, la red cristalina original se “comprime” y es muy posible que el desnivel Δ_o , se reduzca haciendo que las transiciones requieran de fotones de menor energía. Este análisis lleva a pensar que la banda inicial se desplaza hacia el “rojo” y el color real (el complementario) se desplaza al “azul”. Este desplazamiento significa un gradual cambio de color, y por tanto predecible. La confirmación de esta hipótesis se demostrará en la parte experimental.

PARTE EXPERIMENTAL

1. Material, reactivos y aparatos.

Para la realización de este trabajo se hicieron uso de los siguientes materiales:

- Vasos de precipitación
- Mortero de porcelana
- Tamiz malla 230-325
- Cápsulas de porcelana y otros comunes.

Reactivos:

Se ha hecho uso de reactivos técnicos o de grado industrial:

- Acido crómico, H_2CrO_4
- Oxido de plomo (litargirio) PbO
- Acido bórico, H_3BO_3 y
- Oxido de hierro (ocre rojo) Fe_2O_3

Aparatos:

- Mufla 1100 °C
- Horno computarizado de 1700°C Thermolyne, 46100

2. Procedimiento.**a) Pigmento oxido de hierro (ocre rojo)**

El óxido de hierro, pigmento natural, es un mineral de hierro con contenido de arcilla cuya constitución morfológica y aspecto coloreado lo hace aceptable como sustancia coloreante [5].

Se coloca en una cápsula de porcelana unos 50g de ocre rojo. Se calcina en la mufla a unos 500°C. Se deja unos 15 minutos; luego se enfría, se lava y seca.

Esta operación se repite con porciones similares de ocre aumentando la temperatura gradualmente hasta unos 1200°C. Observándose de esta manera una variación de tonos que van desde el color rojo, pasando por rojos-marrón hasta un color negro (Tabla 1).

b) Amarillo de cromo ($PbCrO_4$)

Para la obtención del amarillo de cromo partimos de óxido de plomo o litargirio (PbO) y el ácido crómico (H_2CrO_4) precipitando el $PbCrO_4$ (amarillo) el cual es lavado y decantado, y secado a 100°C. Posteriormente se somete a las temperaturas que se muestra en la Tabla 2.

c) Obtención del pigmento verde de cromo [6]

Se mezcla ácido bórico H_3BO_3 y ácido crómico H_2CrO_4 en la proporción molar 1:1, se calcina a 600°C. Una vez calcinado se realiza

el siguiente tratamiento: lavado, molienda húmeda, decantación, secado a 100°C, molienda en seco y tamizado. Obtenido de esta manera el pigmento verde, se coloca unos 50g en una cápsula de porcelana y se le somete a temperaturas comprendidas de 700 a 1200°C, obteniéndose tonos del pigmento, se va aclarando a medida que se incrementa la temperatura (1000°C) pasando del verde musgo a un verde claro. (Tabla 3)

RESULTADOS Y DISCUSION

En cuanto a los resultados obtenidos lo señalamos en las siguientes tablas:

1. a) Variaciones del color (tonos) del ocre rojo.

Tabla 1

Color (Tono)	Temperatura °C
Rojo sangre	25
Rojo oscuro	500
Rojo marrón	800
Marrón oscuro	1000
Negro gris	1200

Como se aprecia en la Tabla 1, el color va cambiando a medida que la temperatura se incrementa.

La propiedad importante del ocre de modificar su coloración y otras propiedades físicas por efecto de la temperatura, es debido a la calcinación.

Así, el ocre-pardo amarillento cambia por la calcinación y la pérdida del agua de hidratación, en óxido de hierro color rojo, ha habido una oxidación de Fe (II) a Fe (III). La intensidad de los tonos que se obtienen después de la calcinación, depende de la composición química del mineral.

Gran parte de los pigmentos llamados ocre que se emplean en pinturas, pertenecen a los colores térreos y se encuentran en la naturaleza, cuya constitución morfológica y aspecto coloreado lo hacen aceptable para servir como cuerpo colorante, son productos

de degradación de feldespatos que contienen hierro a ocre arcillosos.

- b) Pigmento amarillo de cromo y su variación con la temperatura.

Tabla 2

Color	Temperatura °C
Amarillo	25
Amarillo mostaza	400
Amarillo anaranjado	500
Anaranjado intenso	600
Rojo anaranjado	750
Rojo ladrillo	800
Se funde	900

En la Tabla 2 se muestra el cambio de coloración por efecto de la temperatura, el color varía del amarillo fuerte a un rojo ladrillo pasando por tonos anaranjados. Así mismo se pudo observar que el tono rojo ladrillo no muestra mucha estabilidad cuando se le hace la prueba de la suspensión en agua de cola, pues parece ser que al estar en contacto con el ambiente vuelve a un tono amarillo-anaranjado. Puede justificarse por una oxidación con el aire dando lugar a la formación de dos óxidos: $2 \text{PbCrO}_4 + 1/2 \text{O}_2 (\text{aire}) \rightarrow \text{Pb}_2 \text{O}_3 + 2 \text{CrO}_3$. El CrO_3 es rojo.

- c) Verde de cromo y su variación con la temperatura.

Tabla 3

Color (Tono)	Temperatura °C
Mezcla amarilla	25
Verde oscuro (musgo)	600
Verde militar oscuro	700
Verde militar claro	800
Verde hoja	900
Verde claro	1000
Verde hoja (oscuro)	1300

Estas variaciones (Tabla 3) de tonalidades por efecto de la temperatura de dichos pigmentos se apoya en la teoría del campo cristalino, expuesta al comienzo, y otras por reacciones redox. A 600°C, hay evidentemente una reducción de Cr (VI) a Cr (III), por la presencia del H_3BO_3 , cuyo mecanismo no es simple explicarlo.

La variación de color se debe a transiciones electrónicas que requieren una mayor ó menor energía según las interacciones en la red cristalina.

A bajas temperaturas observamos un color determinado de un pigmento debido a una determinada transición electrónica del ion metálico.

Al aumentar la temperatura el ambiente alrededor del ion metálico se modifica, es decir, distancia metal-aniones, a consecuencia de esto se modifican las estructuras cristalinas y, por tanto, hay modificación de la energía necesaria para la transición electrónica.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- * Es posible obtener diferentes tonalidades de los pigmentos inorgánicos a partir de un mismo pigmento, por efecto de un aumento de la temperatura.
- * La mayoría de los pigmentos inorgánicos se obtienen de fuentes minerales, naturales. Casi todos son componentes químicos en los cuales se encuentra un metal de transición.
- * La variación del color se debe a transiciones electrónicas que requieren una mayor o menor energía según las interacciones en la red cristalina.
- * Al aumentar la temperatura se modifican las distancias metal-anión y también las estructuras cristalinas. Por tanto hay modificación de la energía del campo cristalino, y para la transición electrónica. Como consecuencia hay un cambio de color.
- * Al obtener un pigmento es muy importante hacerle la prueba de pintura a la cola, sólo así podemos decir si su propiedad cubriente no se ha alterado.
- * Se debe tener cuidado con el tiempo de permanencia de cada pigmento en las temperaturas pre-establecidas.

BIBLIOGRAFIA

1. F. Basolo y R. Pearson; **Mechanism of Inorganic Reactions, Theory of Coordinate Bond**, J. Wiley and Sons, 1967, p. 52-123.
2. A. Cotton y G. Wilkinson; **Basic Inorganic Chemistry, Ligand Field Theory**. J. Wiley and Sons, 1976, p. 361-367.
3. F. Schöster - Seminario - Pigmentos Inorgánicos, su Estabilidad en Función de la Temperatura y Estructura Cristalina, 1989, PUCP.
4. F. Basolo y R. Johnson, **Química de los Compuestos de Coordinación**. Editorial Reverté, Barcelona, 1976, p. 49-57.
5. L.A. Espinoza, Obtención de Ogres de Hierro a partir de la Chatarra de Hierro por Métodos Electroquímicos. Tesis Bachiller en Ingeniería Química, Facultad de Química é Ingeniería Química, 1972, UNMSM.
6. Max Doener, **Los Materiales de Pintura y su Empleo en el Arte**, Editorial Reverté S.A., 1982.