



**UNIVERSIDAD DE OVIEDO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  
PIGMENTOS DE COBRE**

**(Química Inorgánica)**

**TRABAJO FIN DE GRADO EN QUÍMICA**

***Natalia Camiña Ferreiro***

**Oviedo, Junio 2022**

# ÍNDICE

1. ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS.....	3
2. RESUMEN.....	4
3. INTRODUCCIÓN.....	5
3.1. Pigmentos de cobre naturales.....	6
3.2. Pigmentos de cobre sintéticos.....	8
3.3. Malaquita.....	9
3.4. Verdigrís.....	11
4. OBJETIVOS .....	14
5. PARTE EXPERIMENTAL .....	15
5.1. Reactivos y disolventes utilizados .....	15
5.2. Técnicas de caracterización empleadas .....	15
5.2.1. Análisis elemental (CHN).....	15
5.2.2. Análisis termogravimétrico (ATG) .....	15
5.2.3. Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR).....	15
5.2.4. Difracción de rayos X de polvo cristalino (DRX en polvo).....	15
5.3. Preparación y caracterización de los pigmentos .....	16
5.3.1. Síntesis de malaquita, $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ( <b>1</b> ) .....	16
5.3.2. Síntesis del verdigrís $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ( <b>2</b> ), a partir de $\text{Cu}_2\text{O}$ .....	16
5.3.3. Síntesis del verdigrís $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( <b>3</b> ), a partir de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .....	17
5.3.4. Síntesis del verdigrís $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ( <b>4</b> y <b>5</b> ), a partir de cobre metálico.....	17
6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	19
6.1. Síntesis de malaquita ( <b>1</b> ) .....	19
6.2. Síntesis de verdigrís ( <b>2</b> ).....	21
6.3. Síntesis del verdigrís monohidrato ( <b>3</b> ) .....	23
6.4. Síntesis del verdigrís a partir de cobre metálico ( <b>4</b> y <b>5</b> ) .....	25
7. CONCLUSIONES.....	27
8. BIBLIOGRAFÍA.....	28

## 1. ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

a.C.:	Antes de Cristo
ac:	Acuoso
Aprox.:	Aproximadamente
ATG:	Análisis termogravimétrico
CHN:	Análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno.
DRX:	Difracción de rayos X
FT-IR: (Fourier-Transform Infrared spectroscopy)	Espectroscopía de infrarrojos de transformada de Fourier
g:	Gas
l:	Líquido
min:	Minutos
Rto:	Rendimiento
s:	Sólido

## 2. RESUMEN

Los pigmentos son un tipo de colorante que se distinguen por su baja solubilidad y por no presentar interacciones con la matriz que los rodea, habitualmente. Pueden presentar múltiples aplicaciones, además de como colorantes, algunos pueden actuar como anticorrosivos o como materiales piezoeléctricos, por ejemplo.

En el presente trabajo de fin de grado se estudia la síntesis de varios pigmentos, en concreto, de dos pigmentos de Cu, malaquita  $[\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2]$  y verdigrís  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ , por ser muy utilizados desde la antigüedad y además en este caso de fácil síntesis.

Se analiza la influencia de la cantidad de  $\text{NH}_3$  añadida en la síntesis del  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  por ser un factor clave tanto en la pureza como en el rendimiento del producto obtenido. Se pone a prueba, también, la síntesis histórica, quedando reflejado que esta es muy lenta y da lugar a un bajo rendimiento.

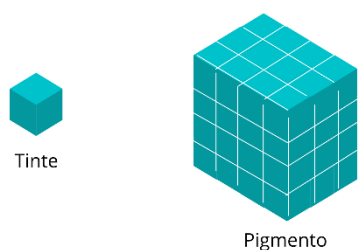
Los materiales sintetizados se caracterizarán mediante análisis termogravimétrico (ATG), difracción de rayos X en polvo (DRX en polvo), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y análisis elemental (CHN).

### 3. INTRODUCCIÓN

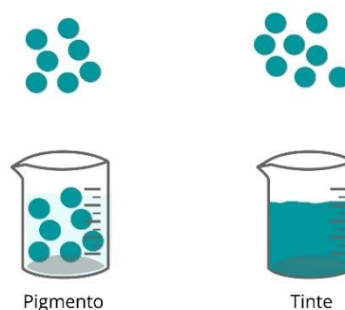
Se define como colorante cualquier sustancia que proporciona color a un material o a una superficie. La definición química de colorante asocia el color de una sustancia a la energía implicada en las transiciones electrónicas que ocurren en los átomos y moléculas que la constituyen. Esta energía debe estar comprendida en las longitudes de onda de la región visible del espectro electromagnético para que pueda apreciarse el color.<sup>1</sup>

Los tintes son colorantes solubles y pueden verse como un cromóforo aislado (Figura 1), ya que, todo el cromóforo está disponible para absorber la luz y la solución puede resultar transparente. Estos compuestos no son abrasivos, pero presentan problemas de migración (estos pueden ser de un material a otro o entre capas del mismo material), sublimación y toxicidad.<sup>2</sup>

Un pigmento se distingue por su baja o nula solubilidad.<sup>3</sup> Generalmente, se procesan en estado sólido y se aplican como una dispersión heterogénea (Figura 2). Un pigmento absorbe menos luz que un tinte, por lo que el color será menos intenso, debido a su insolubilidad, ya que muchos cromóforos permanecen anulados por sus vecinos (Figura 1). El control tamaño de partícula es fundamental para conseguir una buena absorción, ya que cuanto mayor sea el tamaño, mayor número de cromóforos habrá en el interior de la partícula que no estén disponibles para proporcionar color.



**Figura 1: Representación de la partícula de un tinte y un pigmento.**



**Figura 2: Aplicación de los tintes (disolución) y de los pigmentos (dispersión).**

La dispersión formada por estos compuestos no es perfectamente clara porque la luz se dispersa y se refleja dependiendo del tamaño de partícula y del índice de refracción del pigmento. A diferencia de los tintes, los pigmentos no presentan interacciones con la matriz que los rodea y si las hay son débiles, además sus propiedades físicas no se ven afectadas por la matriz.<sup>2</sup>

Los pigmentos pueden clasificarse atendiendo a su origen (naturales o sintéticos)<sup>4</sup> o a su naturaleza química (inorgánicos u orgánicos).<sup>5</sup> Los pigmentos inorgánicos son aquellos que no

contienen carbono y suelen contener metales. Tienen mayor estabilidad química y térmica que los orgánicos. Generalmente, tienen una estructura cristalina específica, formada por una red que integra el componente cromóforo y los posibles componentes modificantes. Son muy utilizados en el mundo del arte, como por el ejemplo los óxidos de hierro.

Los pigmentos orgánicos son compuestos que contienen carbono en su fórmula molecular. Tienen mayor poder de tinción que los inorgánicos y los tonos se ven más limpios. Algunos tienen sistemas conjugados planos como las ftalocianinas de cobre.<sup>5</sup>

Además de como colorantes los pigmentos pueden tener otras aplicaciones más concretas como por el ejemplo el CoO-ZnO, que es anticorrosivo o el Ca-ZrO<sub>2</sub> dopado con Ni que presenta aplicaciones piezoeléctricas.

Entre todos los pigmentos, destacan los de cobre, siendo muy empleados artísticamente desde el Antiguo Egipto.

### **3.1. Pigmentos de cobre naturales**

Existen pigmentos naturales de cobre donde el metal se encuentra formando distintos tipos de compuestos, siendo los más comunes:

**Óxidos:** el más abundante es la cuprita u óxido de cobre(I) (Cu<sub>2</sub>O), es de color rojo y se puede obtener de manera natural, pero es común su forma artificial como reactivo para la síntesis de verdigrís [Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O]. Cuando este óxido se expone a altas temperaturas se transforma en tenorita u óxido de cobre(II) (CuO) de color negro. La cuprita suele aparecer combinada con otros minerales como: limonita de color pardo [FeO(OH)·nH<sub>2</sub>O] o tenorita; así como acompañando al cobre nativo (color rojo característico).<sup>6</sup>

**Hidróxidos:** el más frecuente es la espartinita o hidróxido de cobre(II) (CuOH)<sub>2</sub> de color azul.

**Carbonatos:** son los más relevantes, tanto por ser productos frecuentes de corrosión, como por ser pigmentos muy utilizados durante la antigüedad. Estos son la azurita o dihidroxibicarbonato de cobre(II) [Cu<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>] de color azul y la malaquita o dihidroxicarbonato de cobre(II) [CuCO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>] de color verde. Ambos son importantes minerales de cobre que además están relacionadas entre sí, y que aparecen frecuentemente asociadas en los mismos yacimientos. Estos compuestos se forman cuando el metal o algunos de sus minerales se encuentran en un ambiente húmedo y en presencia de CO<sub>2</sub>. Los yacimientos de azurita y malaquita son

abundantes en Europa, incluida España. La azurita y la malaquita han sido empleadas, además de como pigmentos, para otro tipo de aplicaciones; la malaquita, por ejemplo, se empleaba como cosmético en el Antiguo Egipto, y en la Edad Media se utilizaba como vomitivo y remedio contra los cólicos. Actualmente, ambos son mayormente utilizados como piedra ornamental.<sup>6</sup>

**Cloruros:** se forman cuando el metal o alguna de sus aleaciones se pone en contacto con tierras salinas, o en un ambiente húmedo rico en NaCl. Aparecen como incrustaciones de color verde formadas por distintas mezclas de cloruros. El más importante como pigmento es la atacamita siendo utilizada desde el siglo XI hasta el XV, aunque algunos autores atribuyen su presencia en las obras de arte a la transformación de azurita sintética en presencia de cloruro sódico. Su fórmula química es  $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$ , trihidroxicloruro de cobre(II), y sus colores varían enormemente, pudiendo ser amarillo o una gran amplitud de verdes debido a la presencia de inclusiones o impurezas de otros minerales.<sup>6</sup>

**Sulfatos:** se desarrollan a partir de minerales de cobre que se encuentran en presencia de niveles elevados de  $\text{SO}_2$  o  $\text{H}_2\text{S}$ . La más conocida es la brochantita o hexahidroxisulfato de cobre(II)  $[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_6]$ , de color verde, y se ha empleado como pigmento desde la antigüedad.

**Fosfatos:** se forman en condiciones alcalinas. Existen diferentes fosfatos de cobre, pero solo uno ha sido utilizado como pigmento, la pseudomalaquita o tetrahidroxifosfato de cobre(II) con fórmula  $[\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4]$ , es de color verde azulado, muy similar a la malaquita, de ahí su nombre.<sup>6</sup>

**Nitratos:** su presencia es muy limitada en minerales de Cu por ser solubles en agua, por tanto, su uso como pigmentos también es escaso. El más conocido es la gerhardtita o trihidroxinitrato de cobre(II)  $[\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3]$ , de color verde oscuro.

**Silicatos:** el más común es la crisocola (verde azulado brillante), un silicato complejo de cobre(II) con fórmula  $[(\text{Cu}^{2+}, \text{Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ . Es muy insoluble y puede aparecer asociada a azurita, cuprita, malaquita e incluso Cu nativo.

En la antigüedad, el nombre crisocola se utilizó para designar a la azurita, a la malaquita e incluso al verdigrís. Por esta razón, este término puede resultar confuso en algunos textos escritos antes de s. XVI.

La existencia de numerosos minerales de cobre disponibles con colores llamativos propició su uso como pigmentos hasta finales del s. XVIII. A pesar de su abundancia, se desarrollaron

procesos para sintetizar pigmentos de cobre nuevos a partir de sus minerales o mediante la oxidación del metal.<sup>6</sup>

### 3.2. Pigmentos de cobre sintéticos

El cobre es químicamente estable frente a la acción de ácidos inorgánicos; solamente reacciona con ácido sulfúrico concentrado y ácido nítrico. Sin embargo, es inestable frente a la acción de ácidos orgánicos como el ácido fórmico o el ácido acético y frente a la acción de otros oxidantes inorgánicos como cloruros y sulfuros. La acción de estos corrosivos aumenta con la humedad y la temperatura. Como consecuencia de la reacción de oxidación provocada por los compuestos anteriormente mencionados, se forma una pátina constituida por la acumulación de los productos de corrosión.

Existe una gran cantidad de pátinas compuestas por cobre, pero las más comunes son las formadas por: atacamita, brochantita, cuprita, malaquita y paratacamita. La mayor parte presentan una coloración verdosa, de ahí que se las conozca coloquialmente como verdín.

Este comportamiento del cobre era conocido desde la antigüedad y fue aprovechado para sintetizar nuevos pigmentos.

Acetatos de cobre: se producen por la acción ácido acético sobre el metal. Esta reacción puede producirse en presencia de otras sustancias con el fin de alterar la composición del acetato obtenido. Estos acetatos pueden presentar diferentes grados de hidratación y basicidad,  $\text{Cu}_x(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{OH})_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .<sup>7</sup>

Azul verditer: es la versión sintética de la azurita. Se conoce como azul Bremen, azul de plata, azul bice o azul de montaña, entre otros. La composición química es idéntica a la de la azurita, pero la morfología de las partículas es diferente, variando tanto en tamaño como en forma.<sup>7</sup>

Verde verditer: es la versión sintética de la malaquita. Se conoce también como verde bice, verde Bremen y verde montaña. Se obtenía mezclando nitrato de cobre con carbonato de calcio. Su estructura cristalina es exactamente igual que la de la malaquita, pero su morfología es completamente diferente. Se caracteriza por su forma esferúlica.<sup>7,8</sup>

Verde de Scheele: es un arsenito de cobre(II)  $[\text{Cu}(\text{HAsO}_3)_2]$ , muy tóxico. También se conoce como verde de arsénico, verde de París o verde esmeralda.



Verde de Schweinfurt: también se conoce como verde de París o verde esmeralda, pero es un acetato arsenito de cobre(II)  $[3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ , que puede ser preparado por el método al acetal o por el método al sulfato.

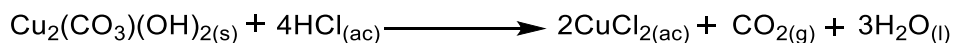
Azul y verde de ftalocianina: son compuestos organometálicos complejos, puesto que se trata de cuatro grupos isoindol unidos mediante cuatro átomos de nitrógeno coordinados con un ión  $\text{Cu}^{2+}$ , que le confiere su particular color. El azul de ftalocianina o azul monastral es una ftalocianina de cobre(II) de fórmula  $[\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Cu}]$ . El verde de ftalocianina deriva de la halogenación del anterior, es una ftalocianina de cobre clorada de fórmula  $[\text{C}_{32}\text{H}_3\text{Cl}_{13}\text{N}_8\text{Cu}]$ . También se conoce otro derivado de estos, una ftalocianina de cobre clorobromada, que posee un color verde amarillento.<sup>9</sup>

Azul egipcio: también conocido como azul de Alejandría, azul pompeyano o cuprorivaíta fue el primer pigmento de Cu sintetizado, y sustituyó a la crisocola. No es un producto de corrosión, pero sí un pigmento sintético. Es un silicato mixto de Cu y Ca de fórmula molecular  $\text{CaOCuO}(\text{SiO}_2)_4$ .<sup>8</sup>

De entre los pigmentos anteriormente mencionados, nos centraremos en dos, la malaquita y el verdigrís, que posteriormente serán sintetizados en el laboratorio.

### 3.3. Malaquita

La malaquita es un hidróxido de carbonato de cobre(II) de fórmula  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ . Es un mineral secundario, puesto que se crea por la oxidación de minerales primarios de cobre, como el cobre nativo.<sup>10</sup> A menudo se encuentra en grandes aglomeraciones botrioidales (redondeadas) con una estructura fina y fibrosa.<sup>9</sup> Al igual que la azurita, reacciona con ácido clorhídrico liberando  $\text{CO}_2$  (Esquema 1), dando lugar a disoluciones de color azul-verdoso.



#### Esquema 1. Reacción de la malaquita con ácido clorhídrico.

Es un mineral muy abundante y geográficamente distribuido. Se encuentra en la parte superior (menos profundas) de los yacimientos de cobre, es decir, en las zonas donde la presencia de oxígeno es aún notable (zonas oxidadas). Suele asociarse a la azurita, aunque también puede aparecer en combinación con otros minerales como la cuprita, pseudomalaquita, óxidos y aluminosilicatos. Es el mineral más abundante de Cu (posee un 57% en peso de Cu).

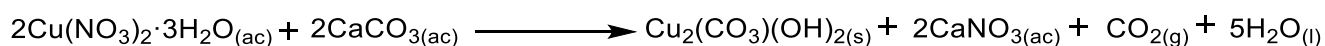
En función del tamaño de grano, la malaquita presenta diferentes tonalidades que varían desde verdes más pálidos a verdes más intensos. Quizá por ello, ha sido menos utilizada que la azurita en la pintura europea, a pesar de ser más abundante.

Su uso como pigmento se remonta al antiguo Egipto donde se aplicaba ya como pintura en tumbas desde la IV Dinastía.

Fue ampliamente utilizada en las pinturas chinas en los siglos IX y X, así como en otros lugares como Japón, donde se utilizó mucho en pergaminos y biombos.

En algunos textos a este compuesto se le denomina colla, que proviene del griego y significa pegamento para oro, pues fue muy utilizado para soldar oro.

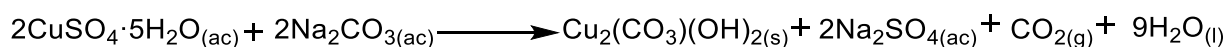
En el s. XVI aparecen las primeras menciones a la variante sintética de la malaquita, también llamada verde verditer. Esta variante sintética se hacía siguiendo el Esquema 2.<sup>9</sup>



**Esquema 2: Obtención de malaquita a partir de nitrato de cobre(II).**

La malaquita sintética puede distinguirse de la natural basándose en 3 características: el tamaño de partícula, la morfología y las impurezas. En el pigmento natural, las partículas suelen ser grandes y con los bordes afilados producidos al triturar el mineral, su tamaño varía mucho y es difícil de homogeneizar, además suele presentar pocas impurezas y estas están distribuidas aleatoriamente. En la variante sintética los granos son homogéneos, redondeados y pequeños, llegando a formar agregados. Esto concuerda con la morfología esperada para un precipitado.

Otra posibilidad para la síntesis de malaquita es la mencionada por Tanaka y Yamane y Solomon<sup>10,11</sup> que consiste en disolver carbonato de sodio en una solución de sulfato de cobre hidratado (Esquema 3). El sulfato podría sustituirse por nitrato.<sup>12</sup>



**Esquema 3: Obtención de malaquita a partir de sulfato de cobre(II).**

Una aplicación interesante que puede tener la malaquita es su uso como adsorbente de tintes en aguas residuales. Los tintes han provocado una gran preocupación por su toxicidad y porque al ser fotoquímicamente estables, evitan la entrada de la luz solar en el agua, dificultando las actividades fotosintéticas de los organismos acuáticos.

Se estudió un compuesto formado por nanopartículas de malaquita fijadas en la superficie de arcilla de bentonita para la eliminación de dos tintes usados como modelo, azul de metileno (catiónico) y rojo Congo (aniónico). El nanocompuesto resultó muy eficaz para la eliminación de ambos tintes, dando los mejores resultados para el azul de metileno a pH alcalinos y para el

rojo Congo a pH ácidos. Este compuesto se sintetiza cargando nanopartículas de malaquita en una superficie de arcilla de bentonita y como los precursores no son tóxicos, podría denominarse como respetuoso con el medioambiente. Al no ser dañino para el medio y resultar efectivo en los dos tipos de tintes, catiónico y aniónico, podría ser un material prometedor en la eliminación de tintes tóxicos en aguas residuales.<sup>13</sup>

### 3.4. Verdigrís

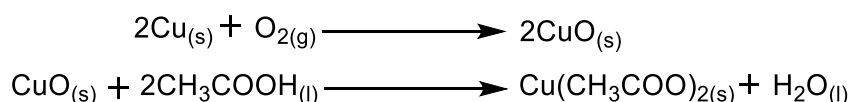
El verdigrís es un pigmento de origen sintético, el cual fue muy utilizado en el ámbito artístico desde la antigüedad (s. IV a.C.), aunque los textos difieren en la finalización de su uso entre los ss. XIX y XX, existiendo patentes de esta época sobre su obtención y la mejora de su producción. Es un compuesto que presenta distintos tonos de verde y que resulta de la corrosión del cobre provocada por el ácido acético. La reacción puede producirse en presencia de otras sustancias como por ejemplo sales, jabón, miel, orina, etc.; dando lugar a diferentes tipos de verdigrís. El más común y que tomaremos como referencia para nuestra síntesis es el acetato de cobre(II) neutro ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), que puede presentar diferentes grados de hidratación, aunque el más habitual es el monohidrato. Otros de los más habituales son los acetatos de cobre(II) básicos, que siguen la fórmula  $\text{Cu}_x(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{OH})_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . También se conoce como verdigrís a un hidroxloruro de cobre(II) hidratado llamado verde de sal y que corresponde a la fórmula  $[\text{xCuCl}_2 \cdot \text{yCu}(\text{OH})_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}]$ .<sup>6</sup>

Se puede considerar un pigmento histórico, puesto que actualmente se ha sustituido por otros pigmentos sintéticos más estables y llamativos.

Según el momento y el lugar de utilización, ha recibido distintos nombres como cardenillo, verdete, verdín o viride.

Además de como pigmento, este compuesto de cobre ha sido empleado como tinte para diversos objetos, debido a su solubilidad en agua, incluyendo tinta para escribir e incluso para elaborar esmeraldas artificiales. Se conoce su uso como agente desecante para acelerar el secado de pinturas al óleo, como mordiente y como aditivo para que colores más oscuros se sequen mejor. En un período temprano también se le dio un uso medicinal por su efecto astringente, siendo muy utilizado para curar las llagas y evitar que las heridas formen abscesos. El producto de su calcinación se usa para paliar el dolor provocado por el pinzamiento de nervios. Además, en presencia de amoníaco puede aplicarse como colirio para tratar las fístulas. También puede emplearse como vomitivo.<sup>14</sup>

La mayoría de las recetas coinciden en el uso de láminas de cobre y vinagre, mencionando muchas de ellas que el cobre no debe tocar el vinagre y la oxidación debe producirse por la acción de los vapores. Teóricamente, el ácido acético no es lo suficientemente fuerte como para conseguir oxidar al Cu, por lo que se piensa que lo que realmente pasa es que el oxígeno del aire oxida al cobre transformándolo en óxido de cobre(I). Y probablemente, sea este óxido el que reacciona con el ácido acético para dar nuestro producto siguiendo la siguiente reacción:<sup>15</sup>

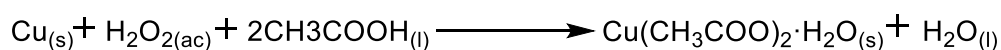


**Esquema 4: Acción del ácido acético sobre una lámina de cobre en presencia de oxígeno.**

Muchos métodos de síntesis coinciden además en que la mezcla debe dejarse reaccionar durante bastante tiempo, variando éste entre los 15 días y los 6 meses, y concuerdan en que debe mantenerse a una temperatura de 40 °C aproximadamente. En la antigüedad para lograrlo se introducía el recipiente que contenía la mezcla en estiércol. Aunque no queda claro si el recipiente debe quedar cerrado o no, la mayoría de los autores mencionan el cierre hermético.

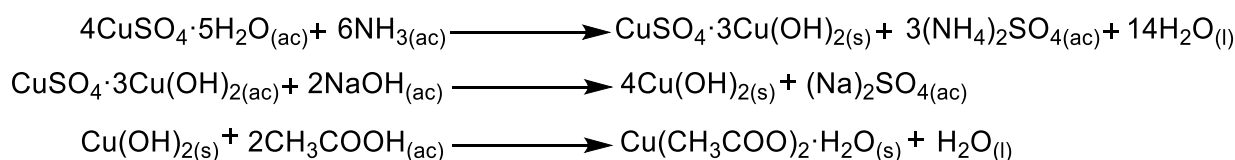
Tanto el acetato neutro como el básico, manifiestan un cambio de color de azul verdoso a verde que es evidente después de 28 días. A partir de entonces, el cambio de color es insignificante. Este cambio es menos pronunciado con el verdín neutro. Estos cambios de color probablemente se deben a las reacciones que pueden ocasionarse entre el verdigrís y las resinas, aceites o proteínas presentes en las obras de arte. Los intentos de reproducir algunas recetas dan como resultado el verdín neutro o una mezcla de formas neutras en distintos grados de hidratación y básicas.

Otra posible opción, que se menciona en la bibliografía, es la mezcla de polvo de Cu con una disolución caliente  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$  glacial (Esquema 5). Se menciona que la reacción es muy exotérmica. La disolución se filtra y se evapora dando lugar al pigmento.



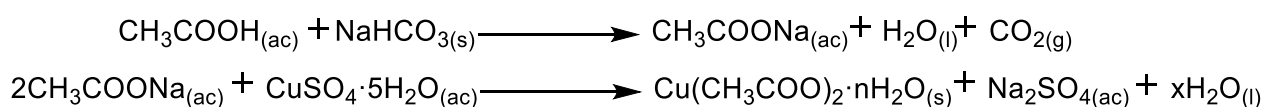
**Esquema 5: Síntesis de verdigrís mediada por  $\text{H}_2\text{O}_2$ .**

Existe una síntesis para el acetato monohidratado que se realiza en varios pasos (Esquema 6): primero se mezcla sulfato de cobre con amoníaco, a esta mezcla se le añade hidróxido de sodio y por último se añade ácido acético glacial puro.



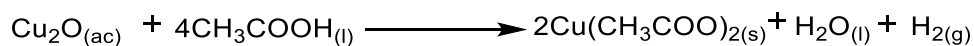
**Esquema 6: Síntesis del verdigrís en tres pasos.**

También se menciona en otros textos la reacción del acetato de sodio con sulfato de cobre hidratado, obteniendo este acetato por reacción de bicarbonato y ácido acético<sup>16,17</sup> (Esquema 7).

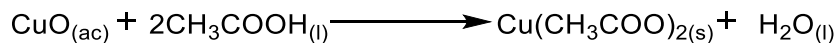


**Esquema 7: Obtención de verdigrís hidratado a partir de un acetato y una sal.**

Otra posibilidad es el uso de cuprita o tenorita como material de partida (Esquemas 8 y 9), como ya hemos mencionado anteriormente. Estas reacciones son mencionadas por Chavez<sup>18</sup> y son las siguientes:



**Esquema 8: Obtención de verdigrís a partir de óxido de cobre(I).**



**Esquema 9: Obtención de verdigrís a partir de óxido de cobre(II).**

## 4. OBJETIVOS

El principal objetivo de este trabajo es el estudio de la síntesis de distintos pigmentos de cobre. Para ello, se han seleccionado la malaquita y el verdigrís por ser muy representativos y ampliamente utilizados. Así, los objetivos secundarios de este trabajo son:

### I. Estudio de la síntesis de la malaquita $\{\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2\}$ .

Para ello se realizará la reacción de una sal de cobre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) con un carbonato ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) y se caracterizará el sólido resultante mediante FT-IR, CHN, ATG y DRX en polvo.

### II. Estudio de la síntesis del verdigrís $\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}\}$ .

Para ello se realizarán tres experimentos distintos: i) reacción de  $\text{Cu}_2\text{O}$  con ácido acético glacial; ii) síntesis en 3 pasos, donde inicialmente se harán reaccionar distintas cantidades de una disolución de  $\text{NH}_3$  con  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y posterior tratamiento con  $\text{NaOH}$ , el precipitado formado se hará reaccionar con  $\text{CH}_3\text{COOH}$  glacial; y iii) reacción de cobre metálico (una lámina) con vapores de ácido acético.

Todos los compuestos se caracterizarán por FT-IR, CHN, ATG y DRX en polvo.

## 5. PARTE EXPERIMENTAL

### 5.1. Reactivos y disolventes utilizados

Todos los reactivos ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}$  en láminas,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  glacial y vinagre de manzana comercial) fueron utilizados como se recibieron. Como disolvente únicamente se utilizó agua destilada.

### 5.2. Técnicas de caracterización empleadas

#### 5.2.1. Análisis elemental (CHN)

El análisis elemental de composición Carbono, Hidrógeno y Nitrógeno se llevaron a cabo con un analizador elemental C, N, H, S Elemental Vario EL.

#### 5.2.2. Análisis termogravimétrico (ATG)

Los análisis térmicos se llevaron a cabo con una termobalanza ATG-SDTA 851e (Mettler) en el rango de temperatura comprendido entre los 25 y 800 °C, empleando atmósfera de nitrógeno, y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

#### 5.2.3. Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros de infrarrojo han sido registrados en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Paragon 1000. Se han efectuado en estado sólido en pastillas de KBr recogiendo una zona del espectro comprendida entre 4000 y 450  $\text{cm}^{-1}$ . La intensidad de las bandas de absorción viene indicada entre paréntesis por: *md* = muy débil, *d* = débil, *m* = media, *f* = fuerte, *mf* = muy fuerte. El error en la determinación de las posiciones de las absorciones es del orden de  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 5.2.4. Difracción de rayos X de polvo cristalino (DRX en polvo)

La difracción de rayos X en muestras de polvo se llevó a cabo empleando un difractómetro PANalytical X'Pert Pro, con radiación de Cu a longitud de onda  $K_{\alpha 1} = 1,54060$  y  $K_{\alpha 2} = 1,54443$  Å. Se realizó un escaneo en continuo del rango 5-80° con un tamaño de paso de 0,017.

## 5.3. Preparación y caracterización de los pigmentos

### 5.3.1. Síntesis de malaquita, $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ (1)

En un vaso de precipitados de 250 mL se disolvieron 6,24 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (25 mmol) en 25 mL de agua y en otro se disolvieron 2,92 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (27,5 mmol) en 25 mL de agua. Con agitación vigorosa, se añadió, lentamente, la disolución de carbonato sobre la de sulfato, deteniendo la adición temporalmente al apreciar gran cantidad de burbujas debidas a la liberación de  $\text{CO}_2$ , hasta añadir la disolución al completo. Se agitó la mezcla durante 2h y se dejó reposar 24 h.

Posteriormente la mezcla resultante se filtró por gravedad durante 15 min y el sólido obtenido (1) se secó al aire.

Aspecto: Sólido azul

Rto: 89%

**ATG.** (10 °C/min, atm.  $\text{N}_2$  (g)) Pérdida 9,9% (25-150 °C, agua), 22,38% (150-800 °C, descomposición). Residuo cerámico 67,72% (CuO e impurezas); **CHN.** Experimental %C 3,164 %H 1,284 Calculado %C 5,432 %H 0,912; **DRX.**  $2\theta$  (°): 12,79 (6,74 Å), 17,66 (1,37 Å), 19,06 (7,25 Å), 24,06 (1,51 Å), 31,38 (41,48 Å), 35,64 (0,90 Å); **FT-IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3415 (a), 2364 (md), 1474 (a), 1405 (a), 1115 (mf), 835 (d), 618 (m), 473 (a).

### 5.3.2. Síntesis del verdigrís $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (2), a partir de $\text{Cu}_2\text{O}$

En un matraz schlenk de 50 mL se mezclaron 3,6 g de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (25 mmol) y 13 mL  $\text{CH}_3\text{COOH}$  glacial (227 mmol) y se agitó la mezcla durante 24 h. El sólido se filtró por gravedad y el producto se dejó secar al aire.

Aspecto: sólido verde

Rto: 90%

**ATG.** (10 °C/min, atm.  $\text{N}_2$  (g)) Pérdida 21% (25-120 °C, agua y ácido acético), 46,43% (200-320 °C, descomposición). Ganancia 2,6% (320-650 °C, oxidación Cu). Residuo cerámico 35,17% ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ); **CHN.** Experimental %C 23,30 %H 3,112 Calculado %C 26,45 %H 3,329; **DRX.**  $2\theta$  (°): 14,28 (0,58 Å), 18,93 (0,03 Å), 20,65 (0,60 Å), 24,73 (0,16 Å), 25,25 (0,04 Å); **FT-IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3476 (f), 3376 (f), 3272 (m), 2361 (md), 1718 (d), 1600 (mf), 1445 (mf), 1354 (d), 1051 (d), 1033 (d), 691 (f), 628 (m).



### 5.3.3. Síntesis del verdigrís $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3), a partir de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

En un vaso de precipitados de 250mL se disolvieron 4,31 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (17 mmol) en 50 mL de agua. Gota a gota y bajo agitación se añadieron 12 mL de una disolución de  $\text{NH}_3$  al 10% en volumen. La mezcla se filtró por gravedad durante 10 min. El precipitado obtenido se disolvió en 40mL de agua y se le añadieron 8,5 mL de una disolución de  $\text{NaOH}$  2M (17 mmol). La mezcla formada se filtró a gravedad durante 10 min. Al precipitado se le añadieron 40 mL de una disolución de ácido acético al 10% en peso (69,9 mmol). Se agitó durante 5 min y se dejó cristalizar durante 48 h. Posteriormente los cristales formados se filtraron y se dejaron secar.

Aspecto: cristales verdes azulados

Rto: 27%

El proceso anterior se realizó por triplicado variando las cantidades de amoníaco añadidas. En uno de los casos se añadieron 30 mL de amoníaco al 10% en volumen, esta disolución no se pudo filtrar antes de la adición del  $\text{NaOH}$  debido a la ausencia de precipitado, por lo que la sosa se añadió directamente a la disolución. En otro experimento se añadieron 15 mL de amoníaco al 7% en volumen, repitiendo exactamente los mismos pasos que en el proceso original.

**ATG.** (10 °C/min, atm.  $\text{N}_2$  (g)) Pérdida 9% (25-170 °C, agua), 55,6% (170-320 °C, descomposición). Ganancia 2,4% (320-550 °C, oxidación del Cu). Residuo cerámico 37,8% ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ); **CHN.** Experimental %C 24,58 %H 3,046 Calculado %C 24,06 %H 4,039; **DRX.** 2 $\theta$  (°): 12,91 (0,13 Å), 14,47 (0,63 Å), 16,60 (0,69 Å), 24,91 (0,09 Å), 25,35 (0,08 Å); **FT-IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3475 (*f*), 3375 (*f*), 3272 (*m*), 2989 (*md*), 2360 (*d*), 2342 (*d*), 1600 (*mf*), 1445 (*mf*), 1421 (*f*), 1354 (*d*), 1052 (*d*), 1033 (*d*), 692 (*m*), 628 (*d*), 599 (*a*).

### 5.3.4. Síntesis del verdigrís $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (4 y 5), a partir de cobre metálico

En un recipiente hermético se introdujo un vial con ácido acético glacial al 6% en volumen y una lámina de cobre, sin que el cobre y el ácido lleguen a ponerse en contacto.

El recipiente se introdujo en una estufa a 45 °C durante 20 días. El sólido formado se raspó de la lámina de cobre.

Aspecto: Sólido azul-turquesa

**ATG.** (10 °C/min, atm. N<sub>2</sub> (g)) Pérdida 9,5% (25-165°C, agua), 57% (205-380 °C, descomposición). Ganancia 4,3% (380-650 °C, oxidación del Cu). Residuo cerámico 37,8% (Cu<sub>2</sub>O); **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3478 (*mf*), 3375 (*mf*), 3270 (*f*), 2998 (*d*), 2941 (*d*), 2469 (*md*), 2383 (*md*), 1615 (*mf*), 1435 (*mf*), 1354 (*m*), 1052 (*m*), 1033 (*m*), 692 (*f*), 628 (*m*).

El proceso se repitió con vinagre de manzana comercial en lugar de ácido acético.

Aspecto: Sólido verde-turquesa

**ATG.** (10 °C/min, atm. N<sub>2</sub> (g)) Pérdida 8% (25-163 °C, agua), 43,2% (170-320 °C, descomposición). Ganancia 5,5% (320-620 °C, oxidación del Cu). Residuo cerámico 54,3% (Cu<sub>2</sub>O); **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3477 (*m*), 3375 (*m*), 3270 (*d*), 1602 (*f*), 1444 (*f*), 1421 (*m*), 1052 (*md*), 1033 (*md*), 692 (*m*), 628 (*d*).

## 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 6.1. Síntesis de malaquita (1)

El pigmento malaquita,  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$  (1) se sintetizó por reacción del  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , según se indica en el Esquema 3, utilizando un exceso de carbonato. El producto se obtuvo con un 89% de rendimiento. La caracterización se realizó mediante FT-IR, DRX en polvo, CHN y ATG.

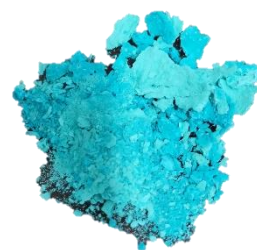
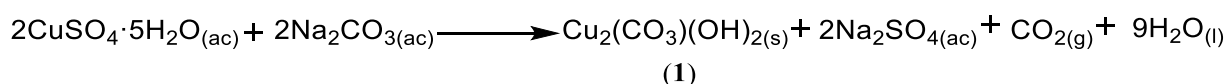


Figura 3: Malaquita.



Esquema 3: Obtención de malaquita a partir de sulfato de cobre.

El espectro de FT-IR de  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$  (1) (Figura 4) mostró la presencia de una gran cantidad de agua, por lo que se intentó secar el sólido a vacío en un desecador pero el espectro obtenido no varió de manera apreciable. El agua se observa en la banda ancha presente a  $3415\text{ cm}^{-1}$  debida a las tensiones OH, aunque una parte de éstas se corresponde también a los grupos OH presentes en nuestro compuesto. Las frecuencias de vibración características del  $\text{CO}_3^{2-}$  suelen hallarse alrededor de  $1400\text{ cm}^{-1}$  y entre los  $880\text{--}860\text{ cm}^{-1}$ , pero las bandas pueden desplazarse levemente debido a la presencia de los cationes  $\text{Cu}^{2+}$  presentes.<sup>19</sup> Por tanto, los picos a  $1474\text{ cm}^{-1}$  y  $1405\text{ cm}^{-1}$  se corresponden a los modos de tensión simétrica y antisimétrica del enlace C-O; mientras que el pico a  $835\text{ cm}^{-1}$  que presenta un hombro, probablemente de otro pico solapado, se corresponde con la flexión del enlace C-O.

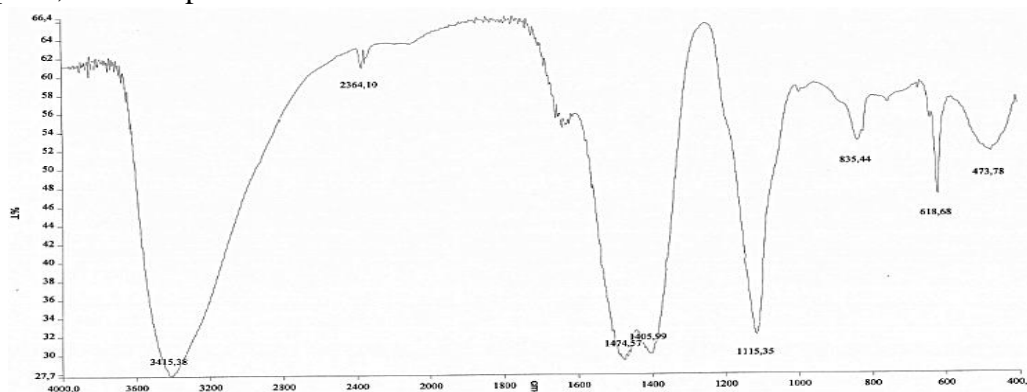


Figura 4: Espectro IR experimental de la malaquita.

El espectro de difracción obtenido (Figura 5) mostró los picos de difracción que se observan en la Tabla 1, y que se corresponden con los descritos para el mismo compuesto en la bibliografía<sup>20</sup> (ver espectro en la Información Suplementaria). Sin embargo, en nuestra muestra se observó una mayor anchura de picos cristalográficos y la presencia de un halo ancho de fondo, lo que



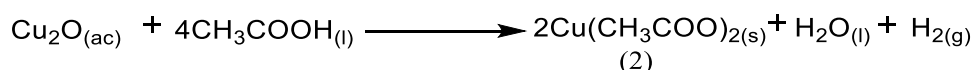
## 6.2. Síntesis de verdigrís (2)

El pigmento  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (2) se sintetizó por reacción de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y ácido acético glacial, según se indica en el Esquema 8, utilizando un exceso de ácido acético. El producto se obtuvo con un rendimiento del 90%.

La caracterización se realizó al aire mediante FT-IR, DRX en polvo, CHN y ATG.



Figura 7: Verdigrís obtenido a partir del óxido.



Esquema 8: Obtención de verdigrís a partir de óxido de cobre(I).

El FT-IR del compuesto (Figura 8) tiene la misma forma que el espectro teórico dado en la bibliografía<sup>6</sup> mostrando las bandas a  $1600\text{ cm}^{-1}$  y  $1445\text{ cm}^{-1}$  debidas a la tensión simétrica y antisimétrica del grupo carboxilato.

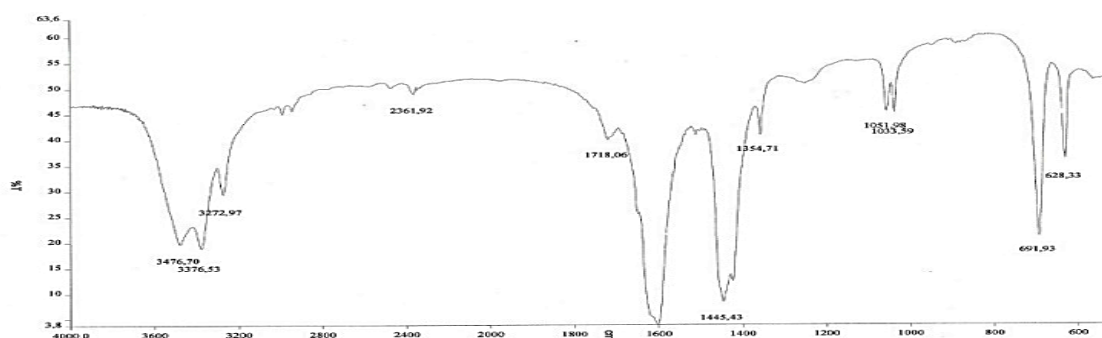


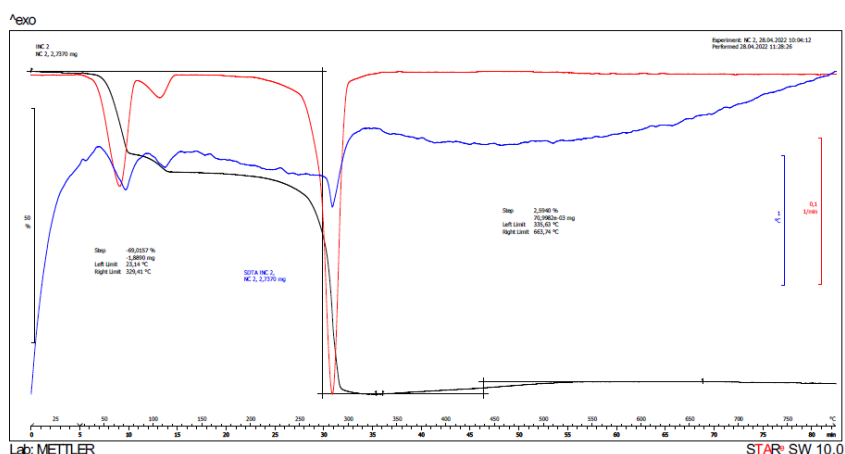
Figura 8: Espectro FT-IR experimental del compuesto 2

En el DRX (ver Información Suplementaria) se observan los picos mostrados en la Tabla 1. Los picos de difracción obtenidos son coherentes con los esperados para este compuesto según la bibliografía.<sup>21</sup> Además, se aprecia un pico muy intenso a un ángulo de  $12,74^\circ$  que quizá sea debido al plano 110 del acetato de cobre monohidratado que pueda estar contaminando nuestro producto. La intensidad del pico a  $25,24^\circ$  es mucho mayor de la esperada, lo que posiblemente se deba a que esté solapada con la señal del acetato de cobre hidratado que aparece a ángulos coincidentes. Todo ello, nos hace pensar que tenemos una mezcla de acetato de cobre anhidro y monohidratado.

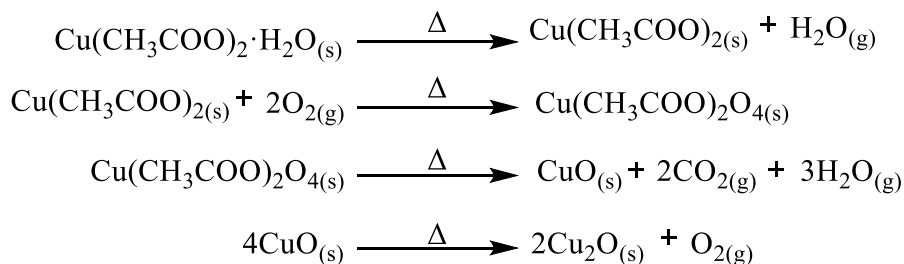
**Tabla 1: Datos de DRX para 2**

Plano	2θ (°) (bibliografía)	2θ (°) (experimental)	Intensidad relativa (bibliografía)	Intensidad relativa (experimental)	d (Å)
110	11	10,27	1	1	0,5837
002	12	12,24	0,83	0,95	-0,0306
112	15	14,29	0,46	0,68	-0,6043
221	24	24,72	0,46	0,67	-0,1551
202	24,5	25,24	0,38	1,50	0,0435

En el ATG (Figura 19) se aprecia una pérdida de masa del 46.43% debida a la descomposición del acetato en CuO principalmente (Esquema 11). La descomposición se produce en dos etapas ya que inicialmente puede que se forme un oxalacetato inestable, acompañado de la pérdida de agua causada por la presencia de impureza de verdigrís monohidratado, que descompone posteriormente en CuO.<sup>21</sup> La ganancia de masa observada a altas temperaturas se debe a la oxidación de este óxido dando como producto Cu<sub>2</sub>O.<sup>22</sup>



**Figura 9: Curva ATG para el compuesto 2 (en negro).**



**Esquema 10: Reacción de descomposición del verdigrís.**

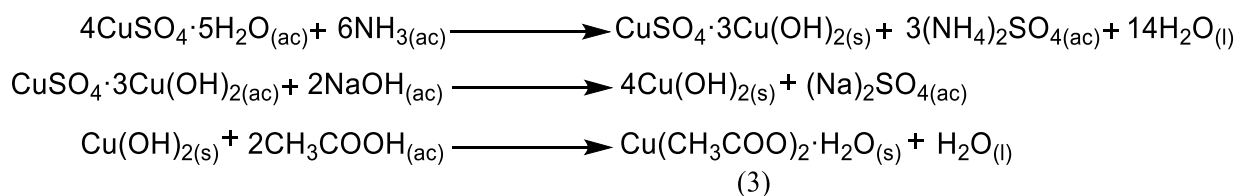
El análisis elemental muestra un valor experimental ligeramente más bajo en carbono y en hidrógeno del esperado para el acetato de cobre anhidro (experimental: %C 23,30; %H 3,112. Calculado para Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>: %C 26,45; %H 3,329), coherente con la mezcla anteriormente mencionada.

### 6.3. Síntesis del verdigrís monohidrato (3)

El compuesto  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (3) se sintetizó siguiendo la reacción en tres pasos descrita en el Esquema 6. Se variaron las cantidades de amoníaco utilizadas para intentar conseguir la mayor pureza posible (ver parte experimental). El producto más puro y cristalino se obtuvo con un rendimiento del 27%, a partir de la adición de 12 mL de amoníaco al 10%. La caracterización se realizó mediante ATG, FT-IR, CHN y DRX en polvo.



Figura 10: Vista al microscopio de los cristales de verdigrís



Esquema 6: Síntesis del verdigrís (3) en tres pasos.

El infrarrojo obtenido experimentalmente (Figura 11) es muy similar al teórico (ver Información Complementaria). Las bandas presentes a  $3475 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3375 \text{ cm}^{-1}$  y  $3272 \text{ cm}^{-1}$  se corresponden a las tensiones del grupo OH. Los picos intensos presentes a  $1600 \text{ cm}^{-1}$  y  $1445 \text{ cm}^{-1}$  se corresponden con las tensiones antisimétrica y simétrica del enlace C-O, respectivamente. A  $1421 \text{ cm}^{-1}$  se aprecia un pico asociado a la flexión antisimétrica del grupo metilo y a  $1354 \text{ cm}^{-1}$  se aprecia la flexión simétrica del mismo grupo.

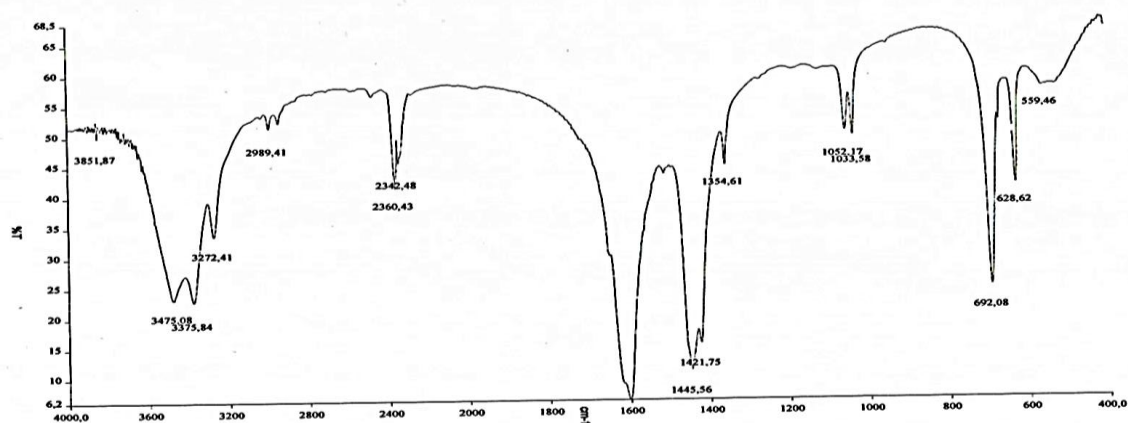


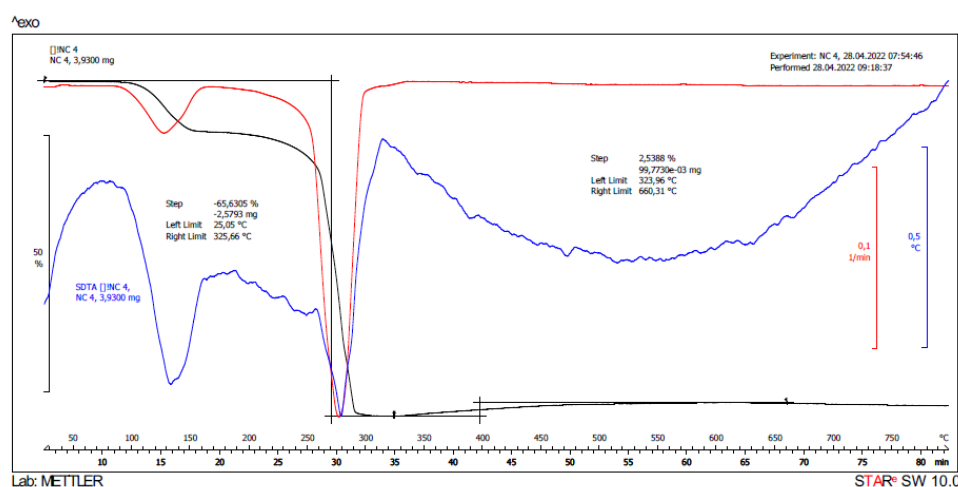
Figura 11: Espectro FT-IR experimental del producto 3

En difracción de rayos X (ver difractograma en la Información Suplementaria) se ha obtenido un espectro perfectamente coincidente con el encontrado en la bibliografía,<sup>21</sup> tanto en la posición de los picos como en la relación de intensidades.

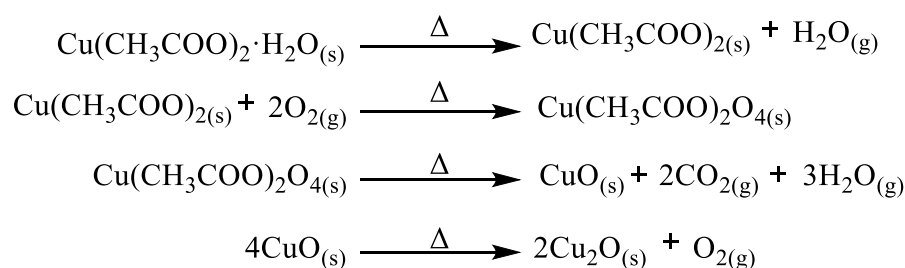
**Tabla 2: Datos DRX del producto 3**

Plano	2θ (°) (bibliografía)	2θ (°) (experimental)	Intensidad relativa (bibliografía)	Intensidad relativa (experimental)	d (Å)
110	12,5	12,91	1	1	0,1329
002	14	14,45	0,53	0,12	0,6275
112	16,5	16,57	0,47	0,10	0,6948
221	24,5	24,89	0,35	0,25	-0,0851
202	25,5	25,35	0,41	0,19	0,0821

En el espectro de ATG (Figura 12) observamos una primera pérdida de masa del 9% que se corresponde a la eliminación del agua que presenta el compuesto en su estructura. A partir de 170 °C se observa una pérdida de masa más acusada (55,6%) y esta es debida a la descomposición del acetato de cobre en óxidos de cobre, como hemos mencionado anteriormente y que sigue el Esquema 11. A temperaturas altas se produce la misma ganancia de masa que en el caso del acetato deshidratado debida a la oxidación del cobre (CuO a Cu<sub>2</sub>O).



**Figura 12: ATG experimental del acetato de cobre monohidratado**

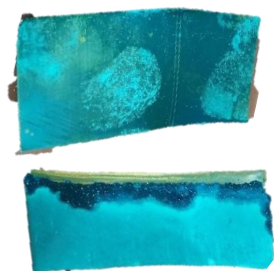


**Esquema 11: Reacción de descomposición del verdigrís.**



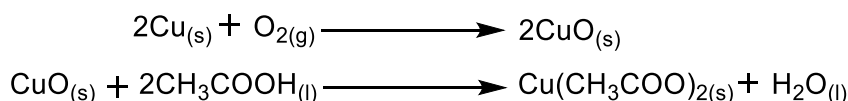
## 6.4. Síntesis del verdigrís a partir de cobre metálico

El compuesto  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  se sintetizó a través de la reacción descrita en el Esquema 4, donde



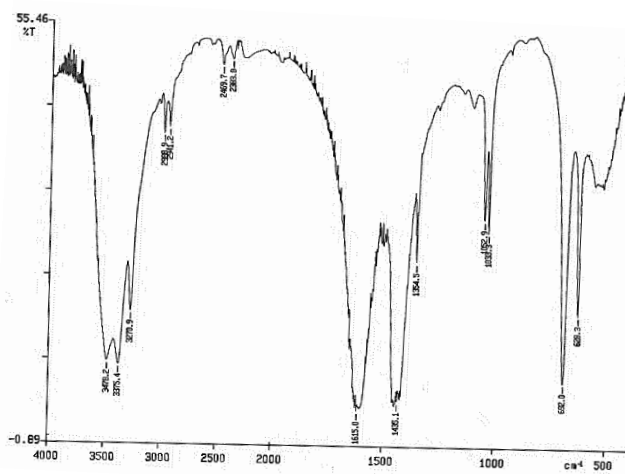
**Figura 13: Láminas de Cu afectada por ácido acético (arriba) y por vinagre (abajo)**

se somete una lámina de cobre a ácido acético glacial y vinagre de manzana comercial. Los recipientes se revisaron a los 7 días, sin apreciar cambios en el recipiente que contiene el vinagre comercial. Como consecuencia, se añadió otro vial más de vinagre al recipiente y se dejó reaccionar la lámina de cobre hasta un total de 21 días, para ambos recipientes. La caracterización se realizó únicamente mediante ATG y FT-IR, debido a la poca cantidad de muestra disponible.

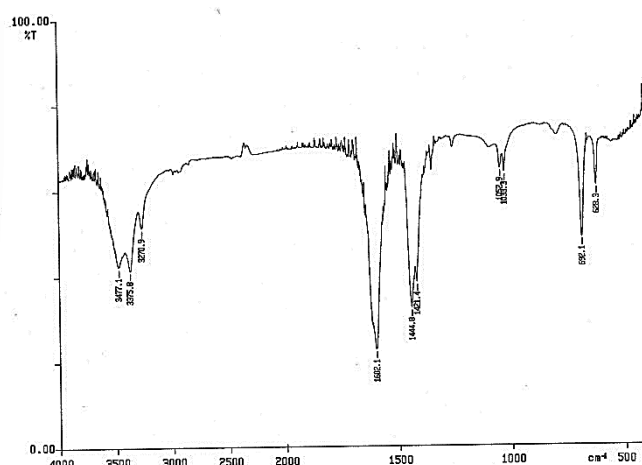


**Esquema 12: Acción del ácido acético sobre una lámina de cobre en presencia de oxígeno.**

En los espectros de FT-IR (Figuras 14 y 15) se observó que para ambos  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , el formado a partir de acético y el formado a partir de vinagre, son similares, variando, únicamente, la cantidad de agua presente en el producto final. Es notorio que en el espectro de la síntesis con vinagre (Figura 14) el agua tiene mucha más presencia que en el de la síntesis con ácido acético (ver bandas entre  $3270\text{ cm}^{-1}$  y  $3478\text{ cm}^{-1}$  en la Figura 15); esto es consecuente con lo esperado debido a la mayor proporción de agua en el vinagre que en el ácido acético glacial.



**Figura 14: IR del verdigrís a partir de vinagre**



**Figura 15: IR del verdigrís a partir de ácido acético**

La banda presente en ambos espectros entre 3270-3478  $\text{cm}^{-1}$  se debe a la tensión del enlace O-H del agua. Las bandas presentes alrededor de 1600  $\text{cm}^{-1}$  y entre 1430-1440  $\text{cm}^{-1}$  son debidos a la tensión del enlace C-O. En la Figura 15 se diferencia un pico 1421  $\text{cm}^{-1}$  que no se aprecia en la Figura 14 debido a solapamientos y que se debe, al igual que los picos que salen en ambas ilustraciones a 1300  $\text{cm}^{-1}$ , a las flexiones del grupo metilo.

En los ATG (Figuras 16 y 17) se observan una primera pérdida de masa en ambos espectros debida a la eliminación del agua (9% aprox. en ambos casos) y que como era de esperar es un más intensa en el producto obtenido a partir del vinagre (Figura 16). La pérdida de masa del 9% parece indicar que se obtiene el producto monohidratado, ya que esta pérdida es típica de una molécula de agua. Se aprecia una pérdida de masa muy notable sobre los 200 °C debida a la descomposición en óxidos de cobre, principalmente  $\text{CuO}$ . Como hemos mencionado en casos anteriores, la ganancia de masa producida a altas temperaturas se debe a la oxidación de este óxido de cobre para dar  $\text{Cu}_2\text{O}$ . La descomposición sigue el Esquema 11.

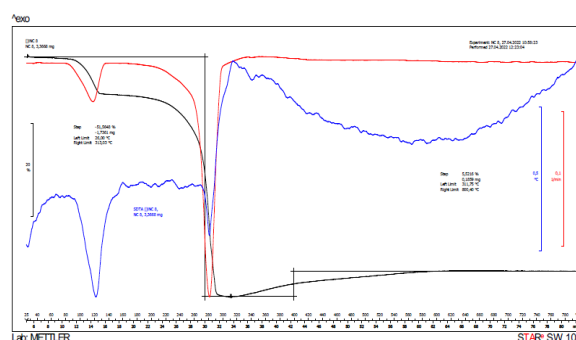
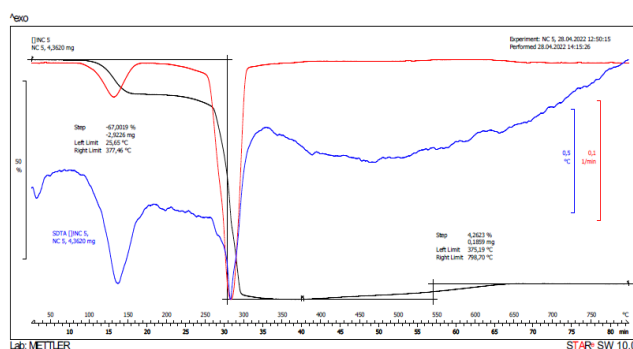
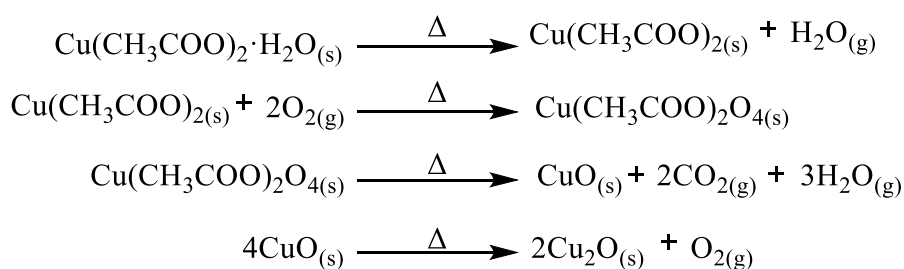


Figura 16: ATG de verdigrís a partir de vinagre

Figura 17: ATG de verdigrís a partir de ácido acético



Esquema 11: Reacción de descomposición del verdigrís.

## 7. CONCLUSIONES

- Los métodos empleados han permitido obtener el  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**3**) con un elevado nivel de pureza. El  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (**2**, **4** y **5**) se han obtenido con ciertas impurezas del producto monohidratado.  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$  (**1**) se ha obtenido impuro ya que no ha sido posible eliminar el agua retenida dentro de su estructura.
- El rendimiento obtenido en la síntesis del verdigrís a partir de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (27%) ha sido bajo debido al nivel de dificultad que presenta el tratamiento con  $\text{NH}_{3(\text{ac})}$  del  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Al ser una reacción en 3 pasos con múltiples procesos de filtración, existen diversas etapas donde puede perderse producto.
- Se puede determinar que la cantidad de amoníaco añadida en la síntesis de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**3**) influye notablemente en la pureza y en el rendimiento con que se obtiene el mismo.
- El análisis de DRX en polvo indica un alto grado de cristalinidad para el compuesto  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**3**).
- La síntesis histórica del verdigrís a partir del cobre metal y vapores de vinagre o ácido acético resulta ser un proceso muy lento, del que se obtiene muy bajo rendimiento.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Marcano, D. *Introducción a la Química de los Colorantes*; Colección Divulgación Científica y Tecnológica; **2018**.
- (2) Miley, J. Polymeric Colorants. *Pure & Appl. Chem.* **1996**, 1423–1428.
- (3) Clarke, E. A.; Anliker, R. Organic Dyes and Pigments. In *The Handbook of Environmental Chemistry*; Springer, **1980**, 3.
- (4) Venil, C. K.; Zakaria, Z. A.; Ahmad, W. A. Bacterial Pigments and Their Applications. **2013**, 48, 1065–1079.
- (5) Hao, Z.; Iqbal, A. Some Aspects of Organic Pigments. *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 203–213.
- (6) Sancho Cubino, N. *Verdigrís, pigmento histórico de cobre: estudio de su composición y color a partir de reproducciones de antiguas recetas*. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, **2016**.
- (7) Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T. *Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*; Routledge, **2008**.
- (8) Andrés, M. S. Alquimia: Pigmentos y colorantes históricos. *An. Quím.* **2010**, 8.
- (9) Roy, A. *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*; National gallery of art: Washington, **1993**.
- (10) Solomon, S. D.; Rutkowsky, S. A.; Mahon, M. L.; Halpern, E. M. Synthesis of Copper Pigments, Malachite and Verdigris: Making Tempera Paint. *J. Chem. Educ.* **2011**, 88, 1694–1697.
- (11) Tanaka, H.; Yamane, M. Preparation and Thermal Analysis of Synthetic Malachite  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . *J. Therm. Anal.*, **1992**, 38, 627–633.
- (12) Teodora Ferreira; Raquel Cristovão; António E. Candeias. Síntese e caracterização de pigmentos, um projecto laboratorial de Química na Arte. *BSPQuímica* **2003**, 63..
- (13) Srivastava, V.; Sillanpää, M. Synthesis of Malachite@clay Nanocomposite for Rapid Scavenging of Cationic and Anionic Dyes from Synthetic Wastewater. *J Environ Sci (China)* **2017**, 51, 97–110.
- (14) Dioscórides, P. *Acerca de La Materia Medicinal y de Los Venenos Mortíferos*; Traducido por: de Laguna, A., Ediciones de Arte y Bibliofilia, **1983**.
- (15) Cano Díaz, E. Efecto de los vapores de los ácidos acético y fórmico en la degradación y patinado del cobre, Universidad Complutense de Madrid, **2005**.
- (16) Bearn, J. G. *The Chemistry of Paints, Pigments and Varnishes*; **1923**.
- (17) Brumlen, L. Improvement in Processes for Manufacturing Verdigris, **1857**.
- (18) Chavez, K. L.; Hess, D. W. A Novel Method of Etching Copper Oxide Using Acetic Acid. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148.
- (19) Du, Y.; Wang, L.; Guo, D.; Ma, Z.; Shen, L. Preparation of Basic Copper Carbonate Microspheres by Precipitation Method; **2015**.
- (20) Senvaitiene, J.; Smirnova, J.; Beganskienė, A.; Kareiva, A. XRD and FTIR Characterisation of Lead Oxide-Based Pigments and Glazes. *Acta Chim. Slove*, **2007**, 54, 185–193.
- (21) Bette, S.; Kremer, R. K.; Eggert, G.; Tang, C. C.; Dinnebier, R. E. On Verdigris, Part I: Synthesis, Crystal Structure Solution and Characterisation of the 1–2–0 Phase ( $\text{Cu}_3(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{OH})_4$ ). *Dalton Transactions* **2017**, 43.
- (22) Lin, Z.; Han, D.; Li, S. Study on Thermal Decomposition of Copper(II) Acetate Monohydrate in Air. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2012**, 107, 471–475.

- (23) Naumova, M. M.; Pisareva, S. A. A Note on the Use of Blue and Green Copper Compounds in Paintings. *Stud. Conserv.* **1994**, *39*, 277–283.
- (24) Mactaggart, A. Refiners' Verditer. *Stud. Conserv.* **2022**, *10*.
- (25) Buarod, E.; Pithakratanayothin, S.; Naknaka, S.; Chaiyasith, P.; Yotkaew, T.; Tosangthum, N.; Tongsri, R. Facile Synthesis and Characterization of Tenorite Nanoparticles from Gas-Atomized Cu Powder. *Powder Technol.* **2015**, *269*, 118–126.
- (26) de la Roja, J. M.; Baonza, V. G.; San Andrés, M. Application of Raman Microscopy to the Characterization of Different Verdigris Variants Obtained Using Recipes from Old Treatises. *Spectrochim. Acta Part A* **2001**, *68*, 1120–1125.
- (27) Vyboishchik, A.; Popov, M. Production of Deep-Coloured Pigments from Non-Ferrous Raw Materials. *Mater. Today Proc.* **2021**, *38*, 1560–1563.
- (28) Wiggins, M. B.; Heath, E.; Garcia, J. A. Multidisciplinary Learning: Redox Chemistry and Pigment History. *J. Chem. Educ.* **2019**, *96*, 317–322.
- (29) Gómez, S. S.; Moya, M. S. A.; Rodríguez, J. L. B.; Muñoz, A. R.; Roja, J. M. de la R. de la; Baonza, V. G. Proceso de obtención del Verdigris. Revisión y reproducción de antiguas recetas. Primeros resultados. El Grupo Español del IIC (International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works), **2002**; 349–355.
- (30) Scott, D.; Taniguchi, Y.; Koseto, E. The Verisimilitude of Verdigris: A Review of the Copper Carboxylates. *Stud. Conserv.* **2001**, *46*, 73–91.
- (31) Eastaugh, N. *The Pigment Compendium: Optical Microscopy of Historical Pigments*; Elsevier Butterworth-Heinemann **2004**.
- (32) Gettens, R. J. Identification of the Materials of Paintings. *Stud. Conserv.* **1966**, *11*, 52–53.
- (33) Gettens, R. J.; Fitzhugh, E. W. Malachite and Green Verditer. *Stud. Conserv.* **1974**, *19*, 2–23.