

Les “ Blues ” d’outremer

Synthèse par déplacement de dérivés du bleu d’outremer

Amélie Bérubé et Mathieu Bourbonnais

Collège André-Grasset, Finalistes au Prix étudiant

Pendant longtemps, les peintres ont recherché un bleu parfait semblable au lapis lazuli ; le bleu d’outremer est l’homologue synthétique qui répond aux attentes de ceux-ci. Au cours de nos expériences, nous avons créé cet aluminosilicate en modifiant certains paramètres de base tels que : la température et le temps de chauffage, et l’action de différents ions. Pour ce faire, nous avons chauffé du kaolin, du soufre, du charbon ainsi que du carbonate de sodium avec un brûleur Mecker. Sous les conditions favorables nous avons réussi à obtenir un magnifique bleu. Notre hypothèse soutient qu’il est possible de modifier la couleur de l’outremer ou l’intensité du bleu en modifiant les paramètres mentionnés ci-haut, ce qui a été vérifié. Ces modifications sont certainement dues à la structure tétraédrale de ce zéolite.

Ce nouveau composé synthétique surpasse même le composé original... En effet, il est possible de le retrouver dans différentes teintes et nuances de bleu, violet et rouge. Cet éventail de couleur est dû à l’arrangement tridimensionnel du tétraédral d’ AlO_4 et de SiO_4 ; la nature des ces ions est responsable de la variation des couleurs. De plus, le bleu d’outremer est caractérisé par la présence d’un désordre dans la distribution du Si et de l’Al ce qui permet des changements de couleurs. Par contre, le système du lapis lazuli est plutôt ordonné, empêchant ces variations.

La recette la plus courante pour synthétiser le bleu d’outremer comprend du kaolin, du soufre, du carbonate de sodium et du charbon. La formule idéale du bleu d’outremer est $\text{Na}_{7.5}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{4.5}$ selon les recherches effectuées à l’université de Cambridge (1994). D’autres façons moins connues comme celle de Bibby and Dale sont aussi utilisées pour synthétiser cet aluminosilicate à l’université du Wisconsin-Milwaukee (1994).

Introduction

Contexte historique

Le bleu d’outremer est le composé synthétique équivalent à la pierre semi-précieuse nommée lapis lazuli. Cette pierre fut très recherchée à l’époque de la Renaissance et même au Moyen-Âge. En effet, Marco Polo, lors de l’un de ses périples, découvrit ce lazurite en Afghanistan et le rapporta en Europe. Le lapis lazuli fut entre autres utilisé par les peintres, premièrement pour la pureté de sa couleur bleutée. De plus, le pigment du lapis lazuli est insensible aux variations de pH, et il s’altère peu avec le temps. Pendant plusieurs siècles, le lapis lazuli avait une valeur supérieure à celle de l’or. En effet, cette pierre était rare et on la retrouvait dans des endroits difficiles d’accès. Or, en 1824, un concours fut lancé par “La Société Française d’Encouragement pour l’Industrie Nationale” afin de trouver un procédé pour synthétiser ce magnifique bleu. Finalement, en 1828, M. Jean-Baptiste Guimet réussit l’exploit et donna naissance à un composé synthétique : le bleu d’outremer.

Contexte théorique

Hypothèse

Au cours de nos expériences, nous tenterons de prouver qu’il est possible de synthétiser du bleu d’outremer en faisant varier certains paramètres. Tout d’abord, le temps de chauffage en absence d’oxygène par rapport au temps de chauffage en présence d’oxygène, et la température. Ensuite, nous essayerons de changer la couleur originale du bleu d’outremer en rouge et en jaune par transfert d’ions.

Description de l’expérience

Systemes étudiés et matériels utilisés

Nos manipulations nous ont permis de découvrir la molécule de bleu d’outremer. Sa fabrication est simple : du carbonate de sodium (Na_2CO_3) de la compagnie ANACHEMIA, du sélénium (S) de la compagnie FISHER, du nitrate d’argent (AgNO_3) de la compagnie MCB, du charbon de la compagnie FISHER, et finalement du kaolin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) de la compagnie ACP

Chemicals inc. Tous ces produits sont disponibles au laboratoire de chimie du collège André-Grasset.

Les instruments du montage de chauffage : brûleur Mecker, bec Bunsen, creuset de 15 ml de porcelaine avec couvercle, triangle et anneau, support, pinces à creuset. Nous avons aussi utilisé un montage de filtration sous vide pour filtration à eau. Finalement nous avons préparé un montage qui maintenait la température d'une éprouvette à $(120 \pm 5)^\circ\text{C}$. Pour ce faire nous avons préparé un bain d'huile avec du dioctylphtalate, et nous avons maintenu à température désirée sur une plaque chauffante. Il est aussi très important d'y ajouter une pastille rotative afin d'uniformiser la température de l'huile dans le bécher.

Pour terminer, nous avons testé notre pigment d'outremer dans différentes huiles : huile minérale, huile de castor, huile pour bébé, dioctylphtalate, huile de maïs, huile de lin, polymère. Et évidemment des pinces et une toile pour essayer notre peinture à l'huile maison.

Déroulement de l'expérience

Nous avons fait cinq tentatives de synthèse du bleu d'outremer. Au premier essai nous avons utilisé une préparation de faïence, charbon, soufre et carbonate de sodium. Nous avons chauffé pendant une heure et sept minutes avec couvercle et pendant vingt-trois minutes sans couvercle. Nous avons retiré la substance du creuset afin de faire une filtration sous vide avec de l'eau distillée. Le résultat final est plutôt sablonneux et d'un brun très foncé !

Pour le deuxième essai, nous avons reçu le kaolin. On a donc effectué la même recette mais en remplaçant la faïence par le kaolin. Nous avons chauffé deux creusets avec des Meckers et un avec un Bunsen. Les résultats furent concluants, c'est-à-dire que nous avons obtenu une minime quantité de bleu d'outremer variant de la couleur bleu moyen à bleu pâle.

Pour la troisième tentative, nous avons effectué cinq montages. Trois de ceux-ci avait le mixte 1 (charbon, kaolin, S, Na_2CO_3), le quatrième avait le mixte 2 (charbon, kaolin, Se, Na_2CO_3), et le cinquième était composé du mixte 1 et 2. Finalement, nous avons obtenu un bleu très intense en quantité importante dans un creuset sur trois avec le mixte 1. Dans le creuset qui contenait le mixte 2 nous avons obtenu un rouge sang, les autres contenant n'avaient aucune couleur significative présente.

Pour avoir une plus grande quantité de bleu pour les démonstrations et les tests, nous avons tenté la synthèse encore une fois. Cette fois-ci, trois creusets ont été installés, un avec le mixte 1 mentionné plus tôt, un autre avec le mixte 1 et de AgNO_3 et le dernier avec le mixte 2. Nous avons doublé lors de cet essai le temps de chauffage avec couvercle. Les résultats ne furent guère satisfaisants. En effet, on retrouva seulement

quelques traces de bleu dans l'un des creusets et rien dans les autres.

La température de chauffage est l'un des paramètres que nous avons vérifiés. Nous avons chauffé à l'oxygène à une température approximative de 3000°C et plus. Résultat : un trou ! Eh oui, la porcelaine fond ! On obtient donc la fusion du creuset et de notre mixture devenue bleuâtre et rougeâtre par la fièvre qui l'a envahie.

Afin d'élargir notre éventail de couleurs, nous avons tenté de métamorphoser notre bleu en jaune en le laissant nager dans de AgNO_3 . Nous avons chauffé pendant 54 heures à une température de $(120 \pm 5)^\circ\text{C}$ une éprouvette scellée contenant un échantillon de bleu d'outremer déjà synthétisé et de AgNO_3 en excès sous forme solide. Mais nous avons ri jaune ! En effet, il n'y a eu aucune modification dans l'éprouvette. Nous avons aussi essayé avec de AgNO_3 en solution saturée. Mais les résultats ne furent guère plus concluants.

Analyse des données

Tableau 1 : Recette de départ du bleu d'outremer (mixte 1)

Ingrédients	masse	amasse
kaolin	6,62g	0,02g
charbon	0,79g	0,02g
NaCO_2	6,62g	0,02g
souffre	3,97g	0,02g

Cette recette est celle utilisé pour la synthétisation du bleu d'outremer.

Tableau 2 : Recette de départ du rouge d'outremer (mixte 2)

Ingrédients	masse	amasse
kaolin	6,62g	0,02g
charbon	0,79g	0,02g
NaCO_2	6,62g	0,02g
sélénium	3,97g	0,02g

Comme on peut le constater, il s'agit de la même recette, le soufre étant remplacé par le sélénium afin d'obtenir du rouge.

Interprétation des résultats

Tout comme prévu, nous avons réussi à synthétiser du bleu d'outremer et des dérivés de celui-ci.

La présence de couleur dans le lapis lazuli est due à la présence d'ions polysulfures dans la structure tétraédral de cet aluminosilicate. Par conséquent, en fusionnant ensemble une mixture d'aluminosilicate de sodium satisfaisante et du soufre on obtient du bleu

d'outremer. On peut donc déduire que la faïence n'est pas une mixture d'aluminosilicate satisfaisante puisque aucune trace de bleu n'a été découverte.

Afin de procéder à la fusion des réactifs, il faut chauffer intensément. Avec divers métaux, il nous a été possible de déterminer le domaine de température d'une flamme de brûleur Mecker. Le fer fond à 1500°C et le chrome résiste à la flamme avec une température de fusion égale à 1800°C. À cette température, la porcelaine devient rouge vif ce qui signifie un chauffage de bonne intensité d'après Richard G. Woodbridge (1962). Mais la porcelaine a ses limites. Dans notre éternelle quête d'intensité de chauffage, nous avons chauffé avec une torche à oxygène (>3000°C). La porcelaine n'a pas résisté à cette chaleur infernale, et s'est fusionnée à notre outremer.

Le temps de chauffage est aussi un facteur influent sur la couleur. En effet, plus la durée de chauffage est longue, plus la couleur sera intense. Cependant, il faut aussi considérer le temps de non-exposition et d'exposition à l'air. Nos résultats les plus appréciables furent lors d'un chauffage de 12 heures avec un couvercle et de 9 heures sans couvercle sur le creuset. Donc l'apport en oxygène de l'air est important et l'outremer requiert un minimum de temps d'exposition à celui-ci.

Il faut aussi considérer que si le creuset est trop plein, un plus grand temps de chauffage n'améliorera pas le rendement. Car la surface de contact est limitée, l'oxygène n'arrive pas à atteindre le fond et le chauffage n'est pas aussi uniforme. Afin d'optimiser la productivité, il est préférable de diminuer la quantité aux tiers du creuset.

Une des différences entre le lazurite naturel et le bleu d'outre-mer est que ce dernier peut échanger des ions et changer de couleur. En effet, les constituant de l'outremer sont mobiles et ils sont sujets à plusieurs permutations. En remplaçant l'atome de soufre par du sélénium, nous avons synthétisé un outremer rouge sang. On remarque que le soufre et le sélénium font partie de la même famille chimique (VI). Nous pourrions donc tenter, dans une expérience future, la synthèse avec les autres membres de cette famille, soit le tellure et le polonium.

Une autre technique pour transférer des ions consiste à transformer l'outremer bleu existant en outremer d'argent de couleur jaune. Selon Francis Mauritius Jaeger (1930), le bleu d'outremer en présence de nitrate d'argent en excès se décompose partiellement sous l'influence de l'hydrolyse produit par l'AgNO₃, (le plus stable des sels d'argent). Or, si le nitrate d'argent n'est pas en solution, il ne se retrouve pas sous forme saline. Par conséquent, il ne peut agir sur l'aluminosilicate. Le protocole nous informe qu'il est préférable de chauffer 50 heures. Même si ce n'est pas indiqué nous pouvons supposer qu'il s'agit de 50 heures continues, car nous avons chauffé 25 heures ponctuelles d'arrêts et les réactifs n'ont subi aucune modifi-

cation. On pourrait émettre l'hypothèse qu'en laissant le système refroidir, la réaction n'a pas le temps de s'amorcer.

Finalement, il serait intéressant de pouvoir faire varier de nouveaux paramètres, tels que la variation de pression, la présence des gaz ambiants et les proportions de la recette.

Conclusion

Lors de cette expérience, nous avons réussi à synthétiser du bleu d'outremer à partir d'une recette aux proportions définies. Nous avons fait varier quelques paramètres tels que la température de chauffage, le temps de chauffage en absence et en présence d'oxygène et les échanges d'ions. Dans le peu de temps dont nous disposions, nous avons réussi à synthétiser un magnifique bleu d'outremer. Notre seule déception est que nous ne sommes pas parvenus à synthétiser du jaune d'outremer.

Pour terminer sous une touche artistique, nous avons préparé quelques peintures bleutées en mélangeant notre pigment à différentes huiles. Les résultats sont étonnants considérant le peu de temps dévoué à leur conception. En approfondissant davantage les méthodes de fabrication de peintures, il serait possible de créer notre propre peinture pour nos canevas... en bleu et rouge.

Remerciements

Nous aimerions remercier tout ceux qui ont permis la réalisation de ce projet. Le département de chimie : Serge Caron, Diane Champagne, Alain Lachapelle, Paul Leduc et Ginette Trudeau. Aussi Normen McCabe pour sa contribution à l'élégante présentation de ce document. Et finalement M. Alain Bouilhaut qui nous a fourni pinceaux et canevas pour nos réalisations artistiques.

Bibliographie

- Butler, A. R. et Gash, R. "A higher shade of blue". Chemistry in Britain, (nov. 1993). Pp. 952-954.
- Gordillo, M. C. et Herrero, C. P. "Statistic of tridimensional order in ultramarine" The Journal of Physical Chemistry, vol.97, n° 31 (nov. 1993). Pp. 8310-8315.

- He Heyong, Barr, Terry L. et Klinowski, Jacek.
“ ESCA Studies of Framework silicates with the so-
dalite structure. 2. ultramarine ”. The Journal of
Physical Chemistry, vol.98, n° 33 (1994). Pp. 8124-
8127.
- Joeger, Francis Mauritius. Spatial arrangements of
atomic systems and optical activity. New York,
1930. Pp. 403-441.
- Pauling, Linus. General chemistry. W. . Freeman and
company, San Francisco, 1956. Pp. 623-625.
- Woodbridge, Richard G. “ Ultramarine an inorganic
preparation ” Journal of chemical education, vol.39,
(nov. 1962). P. 892.