ESTUDIO DEL PROCESO DE DESHIDROXILACIÓN-REHIDROXILACIÓN TÉRMICA DE LA PIROFILITA

A. DURÁN, L.A. PÉREZ-MAQUEDA Y J.L. PÉREZ-RODRÍGUEZ

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. CSIC-Universidad de Sevilla. C/ Américo Vespucio, s/n. 41092 Sevilla

INTRODUCCIÓN

La pirofilita es un filosilicato $[Al_2Si_4O_{10}(OH)_2]$ que aparece con una pureza de hasta un 90 %, acompañada de otros minerales como caolinita, cuarzo, mica, etc. La pirofilita tiene una estructura dioctaédrica con cationes aluminio en coordinación octaédrica entre dos capas de SiO₄ tetraédricas. El calentamiento de la pirofilita provoca la recombinación de grupos OH liberando agua y produciendo la pirofilita deshidroxilada constituida por Al en coordinación 5, formando una estructura de bipirámide trigonal distorsionada que se encuentra entre dos láminas con tetraedros de Si también distorsionados (Wardle y Brindley, 1972; Mackenzie y col., 1985).

La deshidroxilación de pirofilita es un proceso aún no comprendido en toda su extensión. Recientemente, Wang y col. (2002) han observado, en base a un estudio por espectroscopia infrarroja, la presencia de un intermedio, lo que indicaría que la deshidroxilación es un proceso heterogénero en dos etapas.

El objetivo de este trabajo es el estudio de los procesos de deshidroxilación y la posible rehidroxilación de la pirofilita mediante el uso combinado de diversos métodos experimentales tales como análisis térmico (TG), difracción de rayos-X y principalmente espectroscopia IR, ya que esta última ha demostrado ser muy sensible para el estudio de grupos –OH pertenecientes a la estructura de estos minerales.

MATERIALES Y MÉTODOS

La pirofilita procedente de Zalamea la Real es una mezcla de pirofilita, caolinita, ilita y esmectita, con una pequeña cantidad de rutilo y cuarzo. Esta pirofilita ha sido purificada siguiendo el método propuesto por Pérez-Rodríguez y col. (1985), y Maqueda y col. (1986). La fracción menor de una micra objeto de estudio se ha separado por un procedimiento de centrifugación (Jackson, 1975).

Los análisis termogravimétricos (TG) fueron realizados al aire en un analizador Seiko TG/DTA 6300, con calentamiento programado de 10°C/min. Para la obtención del diagrama de difracción de rayos-X, se utilizó el difractómetro X'PERT PRO, Philips, que cuenta con cámara de alta temperatura HTK 120 incorporada, y detector Philips X'Celerator.

Para el estudio por espectroscopia infrarroja, varias muestras de 3 mg de pirofilita fueron calentadas a temperaturas entre 500º y 1000º C durante 1 hora, tras lo cual,

cada muestra se mezcló con 900 mg de bromuro potásico y con 200 mg de la mezcla resultante se hicieron pastillas de 10 mm de diámetro que se calentaron a 110º C durante 24 horas para eliminar el agua absorbida. Las medidas se realizaron con un espectrómetro Nicolet 510 con detector DTGS y fuente Globar. Un total de 200 scans fueron realizados en cada medida con una resolución de 4 cm-1 en el rasgo espectral comprendido entre 4000 y 400 cm⁻¹. Para el análisis de los datos se dispuso del software formado por los programas Omnic y Peak Fit. Las posiciones de los picos y el cálculo de la absorbancia-área integrada (intensidad de las distintas bandas) fueron determinados por el método de la segunda derivada y la aproximación a funciones gaussianas con líneas base lineales. Finalmente, un espectrómetro Termo-Nicolet Nexos FT-IR con cámara de alta temperatura incorporada fue usado para medidas espectroscópicas bajo condiciones de calentamiento in situ.

RESULTADOS

El análisis termogravimétrico de esta fracción (<1 µm) de la muestra de pirofilita (Figura 1) indica que la deshidroxilación sucede en una única etapa de perdida de peso entre aproximadamente 400 °C y 675 °C, de acuerdo con datos previos (Pérez-Maqueda et al. 2004). La deshidroxilación también se estudió por difracción de rayos X con cámara de alta temperatura mediante la evolución de la difracción basal 003 de la pirofilita. Así, esta difracción apareció a 28.5º de 20 para la pirofilita original y a 29º para la muestra deshidroxilada tras calentar a 675ºC (Figura 2). Este desplazamiento de la reflexión basal indica una disminución del espacio interlaminar producido por el proceso de deshidroxilación. Mediante este método experimental no se observó la presencia de nuevas reflexiones que indicaran la presencia de alguna fase intermedia.

La espectroscopia infrarroja (IR) permite caracterizar el proceso de deshidroxilación mediante un seguimiento de la evolución de la bandas correspondientes a grupos OH. En particular se ha realizado un estudio de la evolución de tres bandas correspondientes a grupos OH que aparecen a 3675, 3690 y 3702 cm⁻¹. La primera de estas bandas (3675) corresponde a una tensión de OH estructural de la pirofilita, mientras que las útimas dos bandas de OH (3690 y 3702) no se observan en la pirofilita original sino que aparecen tras el tratamiento térmico. La presencia de estas dos últimas bandas se ha atribuido a la presencia de



Figura 1: Termograma de deshidroxilación de la pirofilita.



Figura 2: Pico de difracción 003 para la pirofilita original (a) y calentada a 675 °C (b)

una fase intermedia desconocida en la deshidroxilación de pirofilita (Wang et al, 2002). La Figura 3 representa la evolución de la intensidad de estas tres bandas con la temperatura a la que fueron calentadas las muestras previamente al registro del espectro de IR. Esta figura muestra una disminución inicial de la intensidad de las tres bandas con la temperatura hasta unos 600 °C, seguida de un aumento de la intensidad hasta 750 °C y finalmente de otra disminución hasta unos 1000 °C. Estos datos parecen ser contradictorios con aquellos obtenidos por los otros métodos experimentales previamente analizados, termogravimetría y difracción de rayos X de alta tempe-



Figura 3: Intensidad de las bandas de absorción de IR a 3675 (a), 3690 (b) y 3702 cm⁻¹ (c) frente a la temperatura

ratura, pues la espectroscopia infrarroja muestra el incremento de la intensidad de las bandas de OH a temperaturas a las cuales la deshidroxilación debe ser completa. Además, nuevos grupos hidroxilo que no estaban presentes en la pirofilita original han sido detectados en el material previamente calentado. Este comportamiento se puede atribuir a una rehidroxilación de la pirofilita parcial o totalmente deshidroxilada al enfriarse a temperatura ambiente.

Para corroborar este comportamiento, se calentó una serie de muestras a diferentes temperaturas (600º C, 700º C, 750 °C, 800° C y 850° C), se dejaron al aire durante 12 horas, y se registraron las perdidas de peso. Los valores de perdida de peso resultante en función a la temperatura de calentamiento se recogen en la Figura 4. Es significativo que tras el calentamiento a 750º C y posterior enfriamiento se observa la máxima ganancia en peso, de forma similar a lo que indica el estudio espectroscópico (Figura 3) donde las bandas correspondientes a OH alcanzan su intensidad máxima para esta temperatura. La pérdida total de peso en el proceso de deshidroxilación de la pirofilita es del 4.9 % y la pérdida que se produce para las muestras calentadas a 750º C y posteriormente enfriadas a temperatura ambiente es del 1.1%, por lo que se puede deducir que el porcentaje de OH presente en la muestra rehidroxilada corresponde al 22% de lo que existía en la pirofilita original. La relación de intensidades de las bandas de absorción arrojan valores similares, así, la intensidad de la banda de absorción a 3675 cm⁻¹ después del calentamiento a 750°C y posterior enfriamiento es 0.578, mientras que la intensidad de las nuevas bandas de OH formadas a 3690 cm⁻¹ y 3702 cm⁻¹ es 0.271 y 0.217, respectivamente, por lo tanto, la suma de intensidades de las tres bandas que aparecían después del calentamiento y posterior enfriamiento a temperatura ambiente arroja un valor de 1.066, que corresponde al 21 % de la intensidad de la muestra original (5.043). Todos estos resultados confirman la presencia de un proceso de rehidroxilación que puede llegar a representar un ~21% del total de hidroxilos en el material original.

Aún quedaba por confirmar si las dos nuevas bandas de OH a 3690 cm⁻¹ y 3702 cm⁻¹ se producen durante el proceso de deshidroxilación o si son fases que ya se formaron a alta temperatura., para ello se realizaron experiencias de espectroscopia IR en cámara de alta temperatura, cuyos resultados se recogen en la Figura 5. Así, a 550 °C, temperatura a la que la muestra se está deshidroxilando,



Figura 4: Pérdida de peso de las muestras tras calentamiento a diferentes temperaturas durante una hora y enfriamiento a temperatura ambiente durante 12 horas.



Figura 5: Espectros de IR a 550 °C (a) y después del calentamiento y enfriamiento a temperatura ambiente (b).

se observó una única banda en el rango 3600-3720 cm⁻¹ centrada alrededor de 3660 cm⁻¹. Esta banda debe corresponderse con la que se registra a 3675 cm⁻¹ a temperatura ambiente, y que a alta temperatura aparece ligeramente desplazada debido al efecto de la temperatura. Al enfriar la muestra a temperatura ambiente, el espectro de infrarrojo mostró, junto con la banda de 3675 cm⁻¹, dos nuevas bandas a 3690 y 3702 cm⁻¹ debidas al proceso de rehidroxilación. Si el material se somete a nuevos ciclos de calentamiento-enfriamiento, el proceso de deshidroxilación-rehidroxilación continua, pero la intensidad de las bandas disminuye con el numero de ciclos, de tal forma que después de unos cinco ciclos el material ya no se rehidroxilaba más. Estos resultados confirman que las nuevas bandas de OH se producen durante el proceso de rehidroxilación y no se pueden atribuir a fases intermedias de alta temperatura durante la

deshidroxilación de la pirofilita. Se puede por lo tanto concluir que se ha puesto de manifiesto que no existen evidencias de que la deshidroxilación de la pirofilita sea un proceso heterogéneo que suceda a través de un intermedio, como han propuesto algunos autores en la bibliografía, y que las muestras de pirofilita parcial o totalmente deshidroxiladas sufren procesos de rehidroxilación cuando se enfrían al aire tal y como se ha evidenciado por espectroscopia infrarroja y medidas de ganancia de peso. La deshidroxilación completa e irreversible de la pirofilita se produce a 1000°C, calentamientos a temperaturas inferiores producen deshidroxilación parcial y reversible en un proceso gradual.

REFERENCIAS

- Farmer, V.C. (1974). The layer silicates in The Infrared Spectra of Minerals (V.C. Farmer, editor), monograph 4, Mineralogical Society, London, 361-363.
- Jackson, M.L. (1975). Soil Chemical Analysis. Advanced Course, 2nd edition ed.; published by the author: Madison; Madison, Wis.
- Mackenzie, K.J.D., Brown, I.W.M., Meinhold, R.H. and Bowden, M.E. (1985). Journal American Ceramics Society 68, 266-272.
- Maqueda, C., Pérez-Rodríguez, J.L. and Justo, A. (1986). Analyst, 11, pp 1107-1108.
- Pérez-Maqueda, L.A., Montes, O.M., González-Macías, E.M., Franco, F., Poyato, J. and Pérez-Rodríguez, J.L. (2004). Applied Clay Science, 24, 201-207.
- Pérez-Rodríguez, J.L., Maqueda, C., and Justo, A. (1985). Clays and Clay Minerals, 33, 563-566.
- Wardle, R. and Brindley, G.W. (1972). American Mineralogist, 57, 732-750.
- Wang, L., Zheng, M., Redfern, S.A.T., and Zhang, Z. (2002). Clays and Clay Minerals, 50, 272-283.