

PURIFICACION FENOLL HACH-ALÍ y JUAN LUIS MARTÍN VIVALDI

ESTUDIO DE COMPLEJOS ORGANICOS DE SILICATOS
MEDIANTE LA TECNICA DEL ANALISIS
TERMICO DIFERENCIAL

I. VERMICULITA - H₂O Y VERMICULITA - ETILENGLICOL (*)

SUMMARY. — A calorimetric study of the thermal dehydration and deglycolation processes of vermiculite is done by means of D.T.A.

As well as D.T.A. curve for hydrated vermiculite presents three endothermal peaks, in agreement with the loss of water in three stages (first monolayer, part of second monolayer and last molecules of this layers attached to cations, D.T.A. curve for glycolated vermiculite presents only two, as it is expected for a monolayer complex, losing first fold free glycol molecules and lately the last one) attached to interlayer cations.

Any how, heat of desorption are not apparently in agreement with above situation of molecules. But if the energies involved as lattices collapse are calculated and taked into account it is shown how free water and glycol molecules are bounded loosely, as heat of desorption are only slightly superior to the respective vaporization heats. Water and glycol molecules involved at higher temperature are strongly chemisorbed probably by the interlayer Mg cation.

I. - Introduccion.

De acuerdo con las investigaciones de Mathieson y Walker (1954) y Walker y Cole (1957), en una vermiculita magnésica normal, las capas de silicato están separadas por dobles capas de moléculas de agua coordinadas a los cationes Mg de cambio.

El número de moléculas de agua asociables a cada catión de cambio, es del orden de 16, de las cuales solo 12 se ocupan en condiciones atmosféricas normales.

(*) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. Sección de Mineralogía de Arcillas de la Estación Experimental del Zaidín del C.S.I.C.

Presentato en la III Reunión del Grupo de Cristalografía Pura y Aplicada celebrada en Sevilla en Mayo de 1968.

Del estudio de la vermiculita mediante análisis térmico diferencial Walker y Cole (1957) deducen que los tres efectos endotérmicos en las regiones de 100°, 175° y 280°C, corresponden respectivamente a la pérdida de las moléculas de agua en bicapa (en número variable con la humedad relativa), de cinco de las ocho moléculas de agua en la monocapa formada, y finalmente de 2,25 a 3 de las moléculas de agua restantes ligadas al catión.

En el presente trabajo se estudia mediante análisis térmico diferencial el proceso de deshidratación térmica y se calculan las energías de desorción de las moléculas de agua, teniendo en cuenta las modificaciones estructurales ocasionadas por el tratamiento térmico. Con la misma técnica se ha estudiado la energética de la desorción del etilenglicol adsorbido interlaminarmente en vermiculita, estudiando las modificaciones estructurales, como en el caso anterior, por difracción de rayos X.

II. - Material y metodos experimentales.

Se ha operado con vermiculita magnésica de Beni-Buxera (Marruecos) (Hoyos et al, 1950). Para la formación del complejo orgánico se ha utilizado etilenglicol, reactivo purísimo de la Firma Schuchard.

Molida la muestra, tamizada por 270 ASTM y mantenida en atmósfera de SO_4H_2 al 50% hasta equilibrio de peso, se procedió a evacuarla en vacío menor que 0,1 mm de Hg en presencia de P_2O_5 . Una vez alcanzado peso constante se añadió etilenglicol en exceso. Pasadas 24 horas se sometió a desorción según el método descrito por Dyal y Hendricks (1950).

Las curvas de análisis térmico diferencial se obtuvieron en un equipo de A.T.D. automático con velocidad de calentamiento programada a 10°C por minuto y registro fotográfico (Martín Vivaldi et al, 1963, 1963a, 1963b; Fenoll Hach-Ali et al, 1965; Fenoll Hach-Ali, 1967). Las áreas de los efectos térmicos se midieron con un planímetro.

III. - Resultados experimentales y discusion.

A. - Hidrato de vermiculita.

La Fig. 1ª muestra una curva de A.T.D. de la vermiculita previo equilibrio de peso en atmósfera de SO_4H_2 al 50%. En la tabla I (columna 1) se dan las calorías deducidas de los efectos endotérmicos co-

rrespondientes. En las columnas 2 y 3 se hallan los datos correspondientes a las moléculas de agua por mol de vermiculita y por catión de cambio deducidas del siguiente modo:

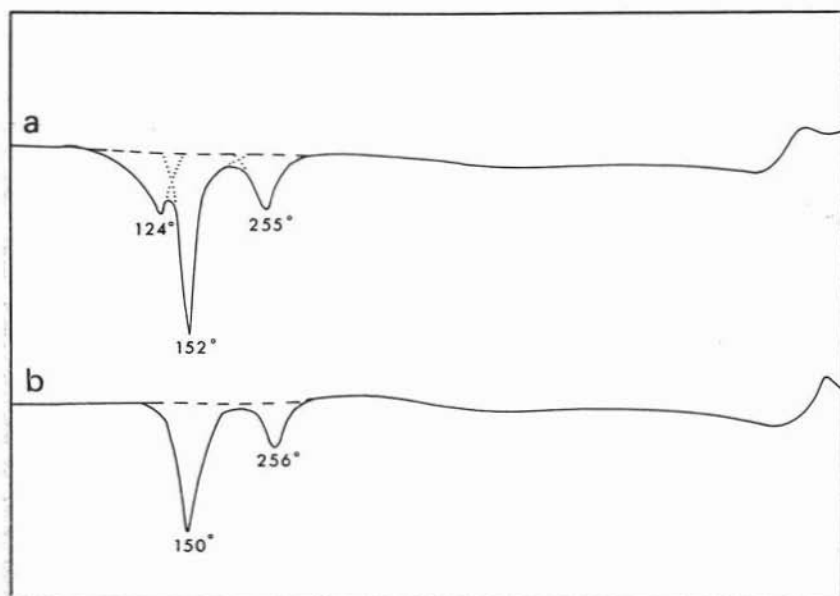


Fig. 1. — Curvas de A.T.D. de vermiculita-Mg-H₂O.

a) muestra en equilibrio de SO₂H₂ al 50%;

b) muestra desecada a vacío < 0,1 mm. de Hg en presencia de P₂O₅.

La pérdida de peso de una muestra equivalente calentada a 400°C (temperatura a la cual se supone que la vermiculita ha perdido prácticamente toda el agua interlaminada) es del 14,3%, lo que representa 7,38 moléculas de agua por mol de vermiculita, o lo que es igual, 14,76 moléculas de agua por catión magnesio según su fórmula mineralógica (Hoyos et al, 1950). Si del número de moléculas de agua por mol se descuentan las que corresponden al segundo y tercer efectos endotérmicos de la curva de A.T.D., según el esquema propuesto por Walker y Cole (1957), el resto debe ser el número de moléculas correspondientes al primer efecto para el estado de hidratación de la muestra problema.

TABLA I
 Desorción térmica de H_2O en vermiculita-Mg.

Muestra	Efecto térmico	1		2		3		4		5		6	
		catorcias		moléculas H_2O por mol vermiculita (a)		moléculas H_2O por cation		% pérdida de agua		Calores de desorción en kcal/mol (e)		Calores de desorción corregidos en kcal/mol (f)	
equilibrio en SO_4H_2 al 50%	primero	1,78	3,38(b)	6,76	6,54	$Q_1 = 6,6$	$E_1 = 13,7$	—	—	—	—	—	—
	segundo	3,53	2,50(c)	5	4,84	$Q_2 = 18,7$	$Q_2 = E_2 = 18,7$						
	tercero	1,25	1,25(d)	3	2,42	$Q_3 = 13,5$	$E_1 = 28,3$						
Vacío $\angle 0,1$ mm de Hg y P_2O_5	primero	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	segundo	2,82	2,00	4	3,88	20,4	20,4						
	tercero	1,15	1,25	3	2,42	12,8	28						

(a) Según esquema propuesto por Walker y Cole (1957).

(b) En bicapas.

(c) No ligadas al cation en monocapas.

(d) Ligadas al cation en monocapas.

(e) Deducidos del A.T.D. sin corrección alguna.

(f) Teniendo en cuenta la contracción de la red.

La columna 4 de la tabla citada anteriormente, muestra los porcentajes de pérdida de agua correspondientes a las cantidades anteriores. En la columna 5 se dan los calores de desorción en kcal/mol de H_2O calculados a partir de los datos anteriores.

De la contemplación detenida de dicha tabla, se observa el hecho aparentemente contradictorio de que las energías de desorción correspondientes al primero y segundo efecto endotérmico son muy dispares (6,6 frente a 18,7 kcal/mol), a pesar de tratarse, según el esquema de Walker y Cole, de moléculas con una situación energética similar, no ligadas directamente al catión. Además, el calor de desorción de las moléculas de agua desorbidas durante el primer efecto no solo es bajo sino incluso inferior al calor de vaporización del agua (9,75 kcal/mol) lo cual no es lógico para unas moléculas adsorbidas interlaminarmente. Finalmente la energía de desorción deducida del tercer efecto es inferior a la del segundo lo que resulta evidentemente contradictorio tratándose de moléculas ligadas al catión.

No es posible, por tanto, el aceptar el esquema simplificado del proceso de deshidratación propuesto por Walker y Cole (1957) que hace depender la magnitud de los efectos de A.T.D. exclusivamente del número de moléculas de agua, sino que deben intervenir de modo decisivo la situación energética de dichas moléculas adsorbidas.

Si se analiza detenidamente el proceso de deshidratación debe recordarse que durante las etapas primera y tercera la red sufre dos contracciones desde 14,3 Å a 11,6 Å y desde 11,6 Å a 9,6 Å respectivamente, no presentando contracción alguna la etapa segunda. Si a dichos procesos de contracción, exotérmicos, los denominamos E_2 y E_5 respectivamente los calores de desorción correspondientes a los tres efectos de la curva de A.T.D. se pueden expresar mediante las siguientes relaciones:

$$Q_1 = E_1 - E_2$$

$$Q_2 = E_3$$

$$Q_3 = E_4 - E_5$$

En la columna 6 de la tabla I se dan los calores de desorción en kcal/mol de H_2O corregidos teniendo en cuenta los valores de E_2 y E_5 calculados teóricamente (Fenoll Hach-Alí, 1967).

La superposición del proceso exotérmico de la primera contracción a la desorción del 6,54% de agua durante el primer efecto endotérmico explica el por que dicho efecto es de menor intensidad que el segundo,

en el que solo se pierde un 4,84% de agua. Los calores de desorción de estos efectos, una vez corregido los del primero, son muy próximos como corresponde a moléculas de agua libre. El valor ligeramente superior para el segundo efecto puede ser debido en primer lugar a que quedan menos moléculas de agua adsorbidas y en segundo lugar al hecho de estar formando monocapa. Así mismo el calor de desorción por mol, corregido del efecto exotérmico de la segunda contracción, para el tercer efecto endotérmico dá un valor de un orden de magnitud superior a los anteriores como corresponde a moléculas de agua residuales energéticamente retenidas por los cationes Mg.

La figura 1 b muestra la curva de análisis térmico diferencial de la vermiculita magnésica que ha sido sometida a vacío menor que 0,1 mm de Hg y en presencia de P_2O_5 , tal como se prepara para formar el complejo glicolado. La ausencia del primer efecto endotérmico, así como la pérdida de peso de un 8%, demuestra que en esas condiciones solo se han eliminado las moléculas de agua situadas en bicapa y parte de las moléculas no ligadas al catión situadas en monocapa. En concordancia con ello el diagrama de difracción de rayos X presenta un espaciado de 11,6 Å.

Además los calores de desorción deducidos para los efectos endotérmicos segundo y tercero de la curva de A.T.D. de esta muestra, están en buena concordancia con los correspondientes de la muestra no desecada previamente a vacío; el valor ligeramente superior para el segundo efecto endotérmico, se debe a que el calor de desorción lo referimos al agua libre en monocapa deducida de la pérdida de peso a vacío y posiblemente la muestra se rehidrata algo mientras se prepara en el bloque portamuestras, con lo que dicho efecto se debe a un porcentaje de agua ligeramente superior.

B. - Vermiculita-Mg-Etilenglicol.

En la figura 2 se reproducen las curvas de análisis térmico diferencial de varios complejos de vermiculita desecada previamente por tratamiento térmico a 350-400°C (curvas 1 y 2) y desecada en vacío menor que 0,1 mm de Hg en presencia de P_2O_5 (curvas 3 y 4) y posteriormente tratadas con etilenglicol y desorbidas en las condiciones ya indicadas en el apartado II. Las cantidades retenidas fueron 0,165 grs. EG/gr de muestra para el caso de la desecada por calentamiento y 0,156 grs EG/gr de muestra para la desecada a vacío.

Si se compara la curva 1 con la de la vermiculita hidratada, los efectos endotérmicos a 124 y 152°C han sido sustituidos por un único efecto a 113°C, mientras que el de 255°C permanece, aunque a temperatura sensiblemente superior (316°).

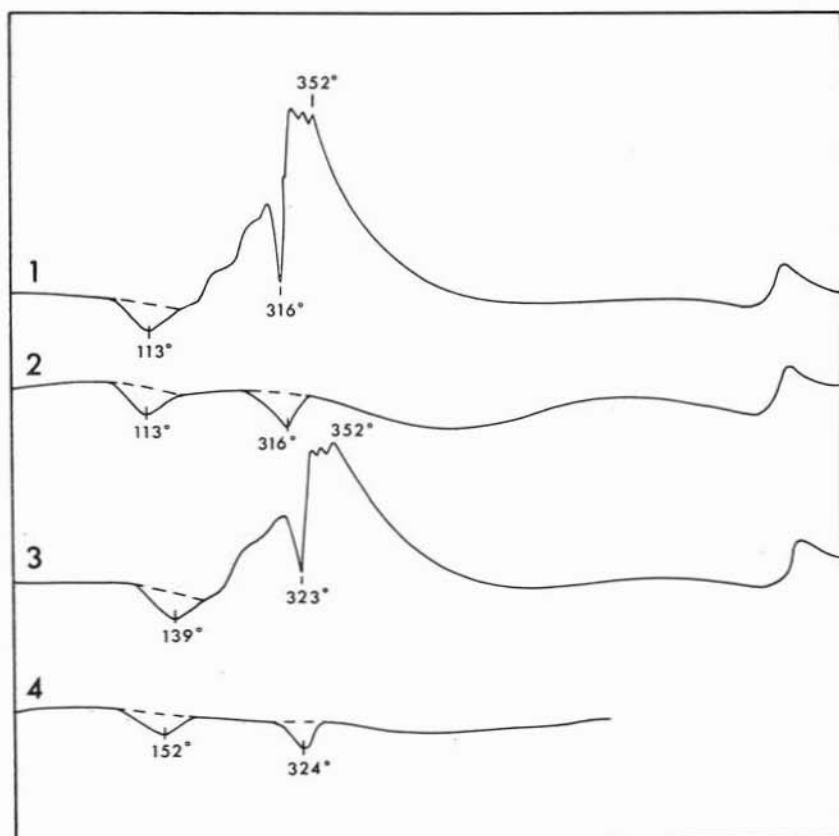


Fig. 2. — Curvas de A.T.D. del complejo vermiculita-Mg etilenglicol.

1. Muestra desecada previamente por tratamiento térmico a 350°C.
2. id. anterior. Rodaje realizado en atmosfera de nitrógeno.
3. Muestra desecada previamente a vacío $< 0,1$ mm. de Hg en presencia de P_2O_5 .
4. id. anterior. Rodaje realizado en atmosfera de nitrógeno.

En la Tabla II se observa que los espaciados d_{001} para la muestra tratada con etilenglicol preparada previamente por desecación a vacío (columna 1) son practicamente los mismos que para la muestra preparada por desecación previa a 350°C (columna 3) y no se modifican por calentamiento a la temperatura comprendida entre el primero y segundo

TABLA II

Espaciados e intensidades de las fotografías de difracción de vermiculita-Mg tratada con E.G.

(1)		(2)		(3)		(4)		(5)	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
14,71	10	14,71	10	14,15	10	14,15	10	9,60	6
8,03	2	7,07	2	7,36	1	7,05	1	4,66	5
4,73	4	4,60	4	4,54	5	4,79	5	3,12	3
3,55	3	3,59	4	4,28	3	4,32	3	2,65	5
2,86	3	2,86	4	3,49	4	3,79	2	2,49	5
2,65	5	2,65	4	2,79	3	3,49	5	2,21	2
2,54	5	2,54	5	2,65	5	2,79	4	2,09	2
2,39	5	2,38	6	2,54	5	2,65	5	1,91	1
2,26	1	2,27	1	2,38	4	2,61	4	1,74	1
2,19	1	2,21	1	2,05	2	2,52	5	1,65	1
2,07	1	2,07	2	1,99	2	2,35	5	1,54	7
2,01	1	2,00	2	1,75	2	2,25	1	1,41	2
1,74	2	1,74	2	1,53	6	2,18	1	1,32	2
1,66	2	1,67	2	1,32	3	2,07	2	1,30	2
1,54	6	1,54	6			1,99	2		
1,44	1	1,44	1			1,74	1		
1,32	3	1,33	3			1,64	1		
1,29	1	1,30	1			1,53	6		
1,27	1	1,27	1			1,31	3		

(1) Vermiculita-Mg (P_2O_5) - E.G.

(2) Vermiculita-Mg (P_2O_5) - E.G. - 180°C.

(3) Vermiculita-Mg (350°C) - E.G.

(4) Vermiculita-Mg (350°C) - E.G. - 180°C.

(5) Vermiculita-Mg (350°C) - E.G.: - 400°C.

efecto endotérmico (columnas 2 y 4), contrayéndose cuando se calienta a una temperatura superior a la del segundo efecto endotérmico (columna 5).

Se observa sin embargo que en la muestra glicolada desecada previamente a vacío el espaciado d_{001} permanece en 14,71 Å, igual que el hidrato, debido probablemente a un reajuste del agua residual formando bicapa. En la muestra glicolada, previamente desecada a 350°C, el espaciado es de 14,15 Å, ya que la dimensión de una monocapa de etilenglicol es ligeramente inferior a la de la doble capa de moléculas de agua. Incluso después de calentar a 180°C permanecen dichos espaciados. El hecho de que contraiga solamente a 9,6 Å después de calentada a 400°C se debe probablemente a que se crea una interstratificación de láminas de vermiculita-Mg seca, con láminas solvatadas o más probablemente con carbono grafitico.

La Tabla III contiene las calorías deducidas de la curva (2) (Fig. 2) de análisis térmico diferencial del complejo glicolado con vermiculita desecada previamente a 350°C (columna 1). La columna 2 contiene las pérdidas de peso del complejo al ser calentado a temperaturas de 180°C y 400°C, y deben corresponder por tanto a la pérdida de etilenglicol producida durante el primero y el segundo efecto endotérmico. En la columna 4 se ha corregido del efecto de contracción de la red el valor correspondiente al segundo efecto endotérmico. Por

TABLA III

Desorción térmica de etilenglicol en Vermiculita-Mg (a)

Efecto térmico	1	2	3	4
	Calorías	Grs. de E.G.	Calores de desorción en kcal/mol (b)	Calores de desorción corregidos en kcal/mol (c)
primero	1,06	$0,53 \times 10^{-2}$	12,6	12,6
segundo	0,72	$0,47 \times 12^{-2}$	9,3	54

(a) Complejo formado con muestra desecada a 350°C.

(b) Deducidos del A.TD. sin corrección alguna.

(c) Teniendo en cuenta la contracción de la red.

tratarse de un complejo en monocapa el primer efecto no requiere corrección ya que representa la pérdida de moléculas de etilenglicol libres.

Una observación de los resultados de dicha tabla hace ver que, como en el caso del agua anteriormente discutido, la magnitud de los efectos endotérmicos no está en relación con las cantidades de etilenglicol térmicamente desorbidas, sino con la situación de las moléculas. En efecto, si no se tiene en cuenta la energía de contracción de la red durante el segundo proceso, se obtiene un número de kcal/mol de E.G. no sólo inferior a las del primer efecto endotérmico, sino incluso inferior al calor de vaporización del etilenglicol (11,85 kcal/mol), lo que no es lógico tratándose de unas moléculas residuales que deben quedar fuertemente retenidas por el catión de cambio.

El etilenglicol desorbido térmicamente durante el primer efecto endotérmico, para el que no es preciso considerar energía de contracción alguna, proporciona unas calorías solo ligeramente superiores al calor de vaporización del etilenglicol, como corresponde a moléculas no ligadas al catión.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- DYAL R. S. y HENDRICKS S. B. (1950). *Soil Sci.* 69, n. 6, 421-432.
- FENOLL HACH-ALI P., MARTIN VIVALDI J. L. y GIRELA VILCHEZ F. (1965). *Proc. First Int. Congr. Thermal Analysis (1st ICTA)*, 42, 154-155.
- FENOLL HACH-ALI P. (1967). *Complejos orgánicos de silicatos: comportamiento térmico y estructura*. (Tesis Doctoral, 1966). Publicaciones de la Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.
- HOYOS DE CASTRO A., GONZALES GARCIA F. y MARTIN VIVALDI J. L. (1950). *Anal. R.S.E. Fís. y Quím.* XLVI B, 717.
- MARTIN VIVALDI J. L., GIRELA VILCHEZ F. y RODRIGUEZ GALLEGO M. (1963). *Rev. Ciencia Aplicada*, 91, 111-118.
- MARTIN VIVALDI J. L. y GIRELA VILCHEZ F. (1963 a). *Rev. Ciencia Aplicada*, 92, 227-235.
- MARTIN VIVALDI J. L. y GIRELA VILCHEZ F. (1963 b). *Rev. Ciencia Aplicada*, 93, 320-327.
- MATHIESON A. McL. y WALKER G. F. (1954). *Amer. Min.*, 39, 231-255.
- WALKER G. F. y COLE W. F. (1957). Chap. VII in «The differential Thermal investigation on clays». R. C. MacKenzie.