

Caracterización de tobelita obtenida mediante síntesis hidrotermal de caolinita a 200°C.

/ MARÍA-JOSÉ BENTABOL MANZANARES, MARÍA-DOLORES RUIZ CRUZ

Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga. Campus de Teatinos s/n. 29071, Málaga (España)

INTRODUCCIÓN

La tobelita, el análogo amónico de la moscovita, $[(\text{NH}_4)(\text{AlSi}_3\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2)]$ fue descrita por primera vez por Higashi (1981) en andesitas alteradas hidrotermalmente.

La tobelita ha sido sintetizada anteriormente utilizando distintos materiales de partida, tales como geles o mezclas de óxidos, en condiciones reductoras (Hallan y Eugster, 1976, Vocken y col., 1987, Harlov y col., 2001), cambio catiónico entre moscovita y soluciones amónicas o sales (Eugster y Muñoz, 1966, Stoch y col. 1980) y a partir de caolinita (Shigorova y col., 1981, Sucha y col., 1998). Las condiciones de síntesis están comprendidas en un rango entre 250°-650°C de temperatura y 100 – 200 MPa de presión.

El objetivo de este trabajo es la caracterización mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja (FTIR), espectroscopía Raman, y microscopía electrónica de transmisión (HRTEM-AEM) de tobelita formada a partir de caolinita a menor temperatura que en trabajos previos (200°C) y a la presión equivalente a la del vapor de agua a esa temperatura (15.54 MPa).

Este trabajo forma parte de una investigación más extensa sobre la tobelita sintética en diferentes sistemas químicos, para analizar la posible laguna de miscibilidad en la serie tobelita-moscovita y la capacidad de la tobelita sintética para alojar cationes divalentes en la capa octaédrica.

METODOLOGÍA

Como material de partida se ha utilizado caolinita de Georgia de baja cristalinidad (patrón KGa-2) sometida a una intensa molienda.

Los experimentos se han realizado en dos sistemas químicos $(\text{NH}_4)\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (reacción 1) y $(\text{NH}_4)\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ (reacción 2), en reactores de teflón de 50 cm³ (Parr 4744), a temperatura constante de 200°C ($\pm 3^\circ\text{C}$), presión equivalente a la del vapor de agua a esa temperatura (15.54 MPa), y tiempo de reacción entre 1 y 90 días.

RESULTADOS

Difracción de rayos X

El estudio mediante DRX revela que la tobelita se forma, desde los primeros días de reacción, únicamente en el primer sistema químico; en el segundo únicamente se produce la recristalización de la caolinita (Fig. 1B). A mayores tiempos de reacción se produce un aumento de la cristalinidad de la tobelita (Fig. 1A).

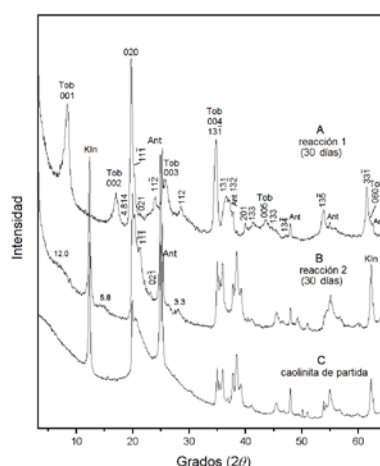


fig.1. Diagramas de DRX obtenidos de muestras en polvo desorientado A y B reacciones en los sistemas químicos ensayados y C caolinita de partida.

Los diagramas de difracción de rayos X corresponden a un politipo 1M y el refinamiento estructural de los parámetros de la celda proporciona los siguientes parámetros: $a=5.219(0.004)$

Å , $b=9.021(0.007)$ Å , $c=10.556(0.009)$ Å y $\beta=101.41^\circ$.

Espectroscopía Infrarroja

En general, el espectro de las micas amónicas es similar al de la moscovita (Fig. 2), excepto por la presencia de las bandas de absorción de la molécula libre de amonio. La tobelita muestra una banda en la región espectral alrededor de 1418 cm⁻¹, correspondiente a la deformación de la molécula NH_4^+ (ν_4) y tres bandas menos definidas a 3314 (ν_3), 3169 (ν_2) y 3031 cm⁻¹ ($\nu_2\nu_4$), en la zona de vibración de los grupos OH.

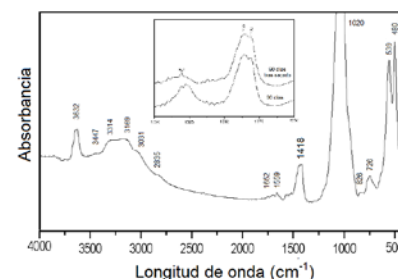


fig.2. Espectro de infrarrojos de los productos sólidos de la reacción 1. Arriba la zona correspondiente a 1750-1350 cm⁻¹ ampliada.

La deconvolución de la banda centrada a 1418 cm⁻¹ revela la presencia de dos bandas (1435 y 1403 cm⁻¹)

Espectroscopía Raman

No existen datos previos de espectroscopía Raman de tobelita.

En comparación con los espectros de la moscovita, los espectros de tobelita muestran bandas más anchas.

La zona más informativa del espectro es la situada entre 1200 y 3150 cm⁻¹. En esta zona, aparece una banda intensa a 3627-3633 cm⁻¹, correspondiente a los grupos OH, y una banda a ~3070 cm⁻¹ probablemente debida a la combinación de varios modos del NH_4^+ .

palabras clave: Tobelita, síntesis hidrotermal, espectroscopía Raman, DRX, micas.

keywords: tobelite, hydrothermal synthesis, Raman spectroscopy, XRD, micas.

Estudio mediante TEM/AEM

El estudio de TEM/AEM revela que la tobelita sintética consiste en partículas delgadas, con diferentes tamaños (Fig.3): partículas pequeñas con longitudes del orden de 400 Å y espesores del orden de 60 Å coexisten con partículas más grandes (2000x200 Å).

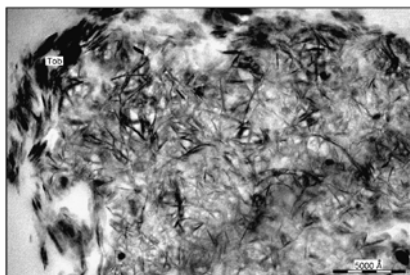


fig.3. Imagen textural de TEM de los productos sólidos de la reacción 1 tras 30 días de reacción.

Las imágenes de alta resolución y los diagramas de difracción de electrones corresponden a un politipo 1M (Fig. 4).

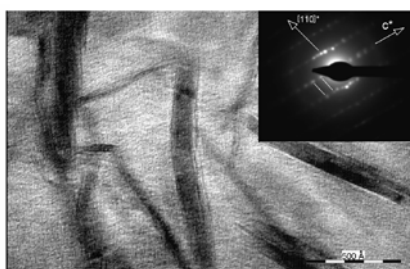


fig.4. Imagen de alta resolución mostrando el espaciado de las partículas de tobelita de la reacción 1. Arriba a la derecha SAED que muestra un paquete de politipo 1M.

Los análisis puntuales indican una composición media $\text{NH}_4\text{Al}_{1.98}(\text{Si}_{3.07}\text{Al}_{0.93})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

Conclusión

La tobelita sintetizada a 200 °C y 15 MPa muestra algunas diferencias con las tobelitas sintetizadas a mayores presiones y temperaturas.

- Parámetros reticulares ligeramente superiores ($c=10.556$ Å y $\beta=101.41^\circ$).
- La composición química de nuestra tobelita muestra valores más altos en Si.
- La presencia de dos bandas en lugar de una, en los espectros de IR, correspondientes la banda de deformación de la molécula NH_4^+ ,

desdoblamiento que puede deberse bien a la presencia de dos poblaciones de tobelita con distinta frecuencia de vibración de N-H, o a la presencia de dos tipos estructuralmente diferentes de grupos de NH_4 en la interlámina.

AGRADECIMIENTOS

A M.M. Abad por su contribución en la obtención de los datos de TEM/AEM. Este estudio ha sido financiado por el proyecto CGL2009-08186 (Ministerio de Ciencia y Tecnología) y por el Grupo de Investigación RNM-199.

REFERENCIAS

- Eugster, H.P. and Muñoz, J. (1966): Ammonium micas: Possible sources of atmospheric ammonia and nitrogen. *Science*, **151**, 683-686.
- Hallan, M. y Eugster, H.P. (1976): Ammonium silicate stability relations. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **57**, 227-244.
- Harlov, D.E., Andrut, M., Pöter, B. (2001): Characterisation of tobelite $(\text{NH}_4)\text{Al}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ and ND_4 -tobelite $(\text{ND}_4)\text{Al}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ using IR spectroscopy and Rietveld refinement of XRD spectra. *Phys. Chem. Miner.*, **28**, 268-276.
- Shigorova, T.A., Kotov, N.V., Kotel'nikova, Y.N., Shmakin, B.M., Frank-Kamenetskiy, V.A. (1981): Synthesis, diffractometry, and IR spectroscopy of micas in the series from muscovite to the ammonium analogue. *Geochem. Int.*, **18**, 76-82.
- Stoch, L., Sikora, V.S., Budek, L. (1980): A study of reactions of layer silicates with molten ammonium sulphate. Part I. Reactions of kaolinite, halloysite, muscovite and biotite with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ at 350°C. *Mineral. Pol.*, **11**, 61-79.
- Sucha, V., Kraus, I., Madejova, J. (1994): Ammonium illite from anchimetamorphic shale associated with anthracite in the Zemplinicum of the Western Carpathians. *Clay Miner.*, **29**, 369-377.
- Voncken, J.H.L., Wevers, J.M.A.R., van der Erden, A.M.J., Boss, A., Jansen, J.B.H. (1987): Hydrothermal synthesis of tobelite, $\text{NH}_4\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$, from various starting materials and implications for its occurrence in nature. *Geol. Mijnbouw*, **66**, 259-269.