

ESTUDIO POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE LA DESHIDRATACION DE VERMICULITA HOMOIONICA

A. HIDALGO.

Instituto de Optica. Madrid-6

C. RODRÍGUEZ-PASCUAL.

Instituto de Edafología. Madrid-6

ABSTRACT

We have obtained the infrared spectra of seven homoionic vermiculites (H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} and Ba^{2+}) which were studied in detail by X-ray and differential thermal analyses.

A study of the variation of intensity of -OH absorption bands has been made. The amount of adsorbed water changes with the associate ion and it is proportional to the hydration energy of this ion.

The samples in study have been heated from room temperature to $1000^\circ C$ and the infrared spectra have been obtained to study the influence of the cation in the process of dehydration.

The results obtained show that, at room temperature, the maximum amount of adsorbed water corresponds to the H^+ ion and the minimum one to the Ba^{2+} ion.

INTRODUCCIÓN.

La estructura de la vermiculita se conoce con bastante exactitud merced a los trabajos de Hendricks y Jefferson (1), Barshad (2), Walker (3), Mathieson y Walker (4), Bradley y Serratosa (5), Shirozu y Bailey (6).

Existe bibliografía sobre la deshidratación de vermiculitas naturales estudiadas por infrarrojo, rayos X, A. T. D. y curvas de deshidratación (5) y homoiónicas (2, 7, 8) por rayos X, A. T. D. y curvas de deshidratación.

La vermiculita contiene, como es sabido, grupos OH en la capa octaédrica de su red cristalina y agua adsorbida que puede ser de dos clases: a) unida directamente al catión de cambio, y b) ligada a los oxígenos de la capa superficial de las láminas del silicato.

En este trabajo tratamos de estudiar por espectros-

copia infrarroja: 1.º La influencia del catión de cambio en el agua adsorbida y 2.º la deshidratación de las distintas vermiculitas homoiónicas al ser sometidas a un calentamiento progresivo desde 100 a $700^\circ C$.

PARTE EXPERIMENTAL.

Las experiencias se han realizado con una vermiculita de gran pureza de Estepona, provincia de Málaga (9), que tiene una capacidad de cambio de bases de 105 m. e. por 100 gr., y en la que el catión de cambio predominante es el Mg^{2+} .

El material se molió previamente en un mortero mecánico de ágata durante una hora y se pasó por el tamiz de 0,03 mm. de malla. A partir de la vermiculita molida y tamizando se han preparado las muestras homoiónicas (10) con los cationes Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Na^+ , K^+ y NH_4^+ .

El agua adsorbida origina en los espectros de ab-

sorción infrarroja de estos minerales, una banda ancha con un máximo hacia 3440 cm^{-1} , que acompañan otros máximos de menor intensidad y que en general aparecen como hombros.

Hemos registrado los espectros de absorción infrarroja entre 2800 y 4000 cm^{-1} mediante un espectrofotómetro Beckman IR 7. Las células de absorción se prepararon mediante la técnica de los comprimidos de KBr disgregando cuidadosamente alrededor de 1 mg. en 300 mg. de KBr.

Para poder disponer de datos semicuantitativos se procedió de la siguiente forma: se prepararon dos comprimidos de cada una de las muestras con concentración de $0,3$ y $0,6\%$ en peso respectivamente. Se registraron los espectros de los comprimidos así obtenido colocando en el haz de referencia del espectrofotómetro un comprimido de KBr sólo del mismo peso y preparado al mismo tiempo que el de la muestra en estudio. Esto último se hacía para evitar en lo posible la interferencia del agua absorbida en el KBr.

Para hacer los espectros independientes de las condiciones atmosféricas y conseguir de esta manera más exactitud en los resultados finales, se controló la humedad de las muestras en estudio colocándolas en un desecador con SO_4H_2 al 50 por 100 (que corresponde a un 47 por 100 de humedad relativa) hasta peso constante, aproximadamente veintidós días.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

De los espectros registrados se obtuvieron curvas en las que se representa la densidad óptica frente a los números de ondas y se midieron las áreas de las bandas

$$\int \log. \frac{T_0}{T} d\nu$$

dividiendo este área por la concentración, obtuvimos dos valores de

$$1/c. \int \log. \frac{T_0}{T} d\nu$$

correspondientes a los espectros de los dos comprimidos de concentración, $0,3$ y $0,6$ por 100 en peso respectivamente, y se calculó la media aritmética de ambos. En general los valores diferían muy poco.

Los valores obtenidos para

$$1/c. \int \log. \frac{T_0}{T} d\nu$$

correspondientes a las distintas vermiculitas homoiónicas figuran en la tabla I, en la que se indica, a su vez, el espacio basal (11), los radios iónicos de los ca-

TABLA I

Constantes características de las vermiculitas homoiónicas estudiadas.

Ión	$1/c \int \log. T_0/T d\nu$	Espacio basal (001) Å	Radio iónico Å (12)	Energías de hidratación kcal/g Ión (13)
Na^+	22	12,3	0,95	114
K^+	18	10,3	1,33	94
NH_4^+	—	10,5	1,48	87
Mg^{2+}	47	14,4	0,65	490
Ca^{2+}	40	14,8	0,99	410
Ba^{2+}	32	12,4	1,35	346

tiones de cambio y su energía de hidratación, tomadas de estos datos de la bibliografía (12, 13).

Los valores de

$$1/c. \int \log. \frac{T_0}{T} d\nu$$

obtenidos, nos permiten establecer un orden que nos indican la cantidad de agua absorbida en cada una de las muestras de vermiculita. Vemos, en primer lugar, que los correspondientes a las vermiculitas H^+ y Mg^{2+} son idénticos, lo que indica que al tratar la vermiculita natural para obtener la ácida no se consiguió reemplazar los cationes Mg^{2+} por H^+ , extremo que se confirmó por otras técnicas realizadas, tales como difracción de rayos X, análisis térmico diferencial (A. T. D.) y curvas de deshidratación.

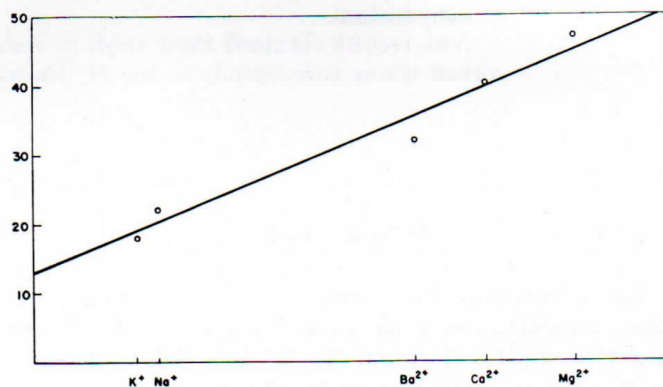


Fig. 1.—Áreas de las bandas de la absorción infrarroja correspondientes a la vibración de valencia OH de las distintas vermiculitas homoiónicas frente a las energías de hidratación de los cationes correspondientes.

Así mismo, aunque preparamos la vermiculita NH_4^+ no hemos realizado medidas en sus espectros de absorción infrarroja por encontrarse superpuestas a las bandas $-\text{OH}$ las $-\text{NH}$ de valencia, lo que sin duda hubiera falseado los resultados.

Se ve que los valores obtenidos por espectroscopia infrarroja siguen la misma relación que las energías de hidratación de los cationes de cambio y cuando se representan unos frente a otros (fig. 1), nos

dan una recta, lo que demuestra su proporcionalidad.

Las vermiculitas Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Na^+ y K^+ se sometieron durante una hora a temperatura crecientes desde 100 a 700° C. Preparándose a continuación los comprimidos de KBr y realizando los registros de sus espectros de absorción infrarroja, en la forma anteriormente descrita. De la misma forma se dibu-

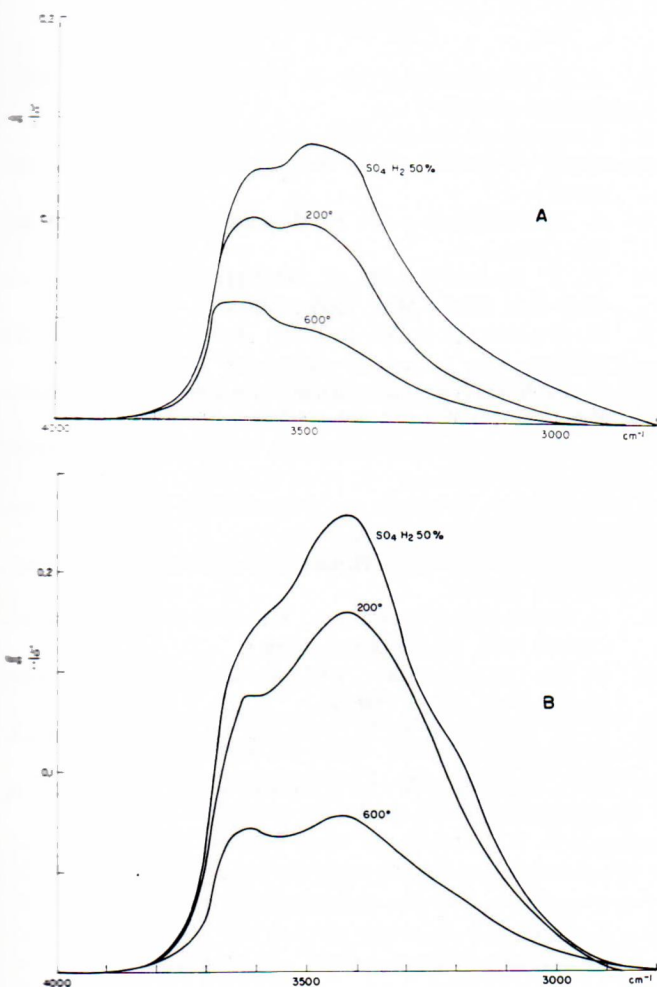


Fig. 2.—Absorciones correspondientes a las vibraciones de valencia OH, en vermiculitas calentadas a diferentes temperaturas: A-sódica; B-magnésica.

jaron las curvas de las absorbancias frente al número de ondas. Los resultados para la vermiculita Na^+ y Mg^{2+} se dan en la figura 2.

Se calcularon las intensidades convencionales

$$1/c. \int \log. \frac{T_0}{T} d\nu$$

de las bandas para cada una de las muestras. Al representar estos últimos valores frente a la temperatura en grados centígrados se obtuvieron las curvas de las figuras 3 y 4.

Al considerar estas curvas se observa que la vermiculita Na^+ da un valor ligeramente mayor en la

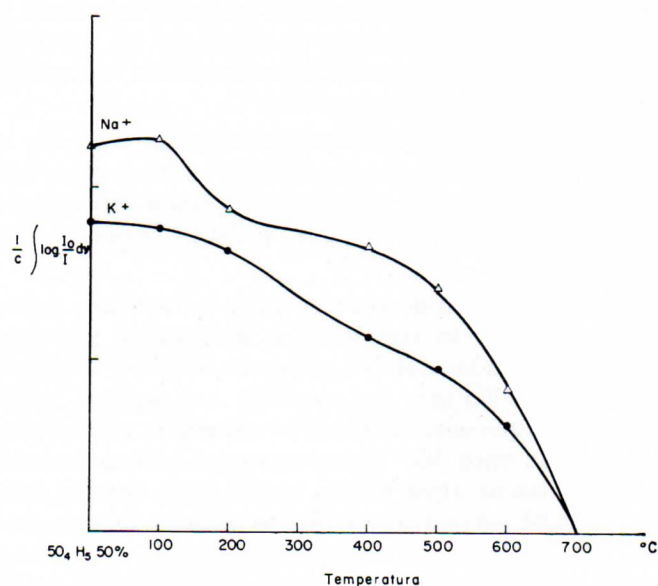


Fig. 3.—Intensidades convencionales $1/c. \int \log. T_0/T d\nu$, de las bandas de absorción infrarroja correspondientes a la vibración de valencia OH de las vermiculitas (sódica y potásica), en función de la temperatura.

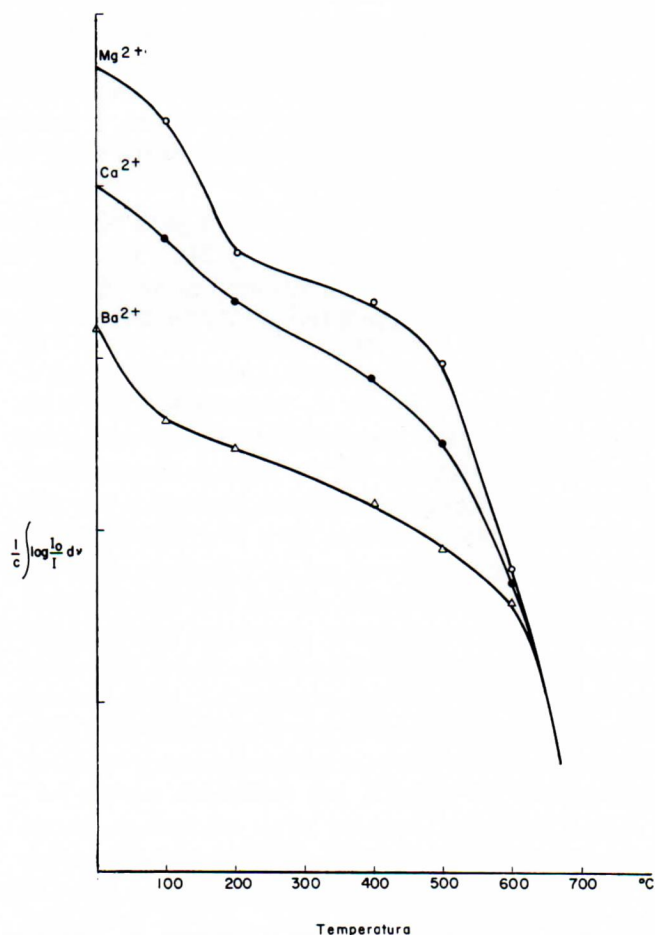


Fig. 4.—Intensidades convencionales $1/c. \int \log. T_0/T d\nu$, de las bandas de absorción infrarroja correspondientes a la vibración de valencia OH de las vermiculitas (magnésica, cálcica y bárica), en función de la temperatura.

muestra sometida a 100° C que en la no calentada y sometida a una atmósfera de SO_4H_2 al 50 por 100. Esto parece indicar que la deshidratación fue menor en la muestra calentada a 100° C.

De todas las vermiculitas estudiadas a la K^+ le corresponden los menores valores, lo que indica una cantidad de agua más pequeña, extremo confirmado por difracción de rayos X, A. T. D. y curvas de deshidratación.

La disminución de la intensidad de la banda hacia 3440 cm^{-1} con la temperatura demuestra que ésta corresponde a los OH del agua adsorbida en la superficie de las láminas del mineral. Las bandas hacia 3600 cm^{-1} , que sólo disminuyen cuando la temperatura pasa de unos 500° C corresponden probablemente a moléculas de agua unidas al catión de cambio (14) y a los OH estructurales. Estos últimos únicamente son afectados por la temperatura cuando alcanza un valor suficiente para comenzar la demolición de la estructura cristalina. Cuando se consideran los espectros de las diferentes vermiculitas homoiónicas calentadas a 700° C se observa en todos ellos una pequeña banda, única, situada hacia 3700 cm^{-1} que debe corresponder al resto de los OH estructurales contenidos en las capas del mineral. En general, esta banda no se puede discernir en las muestras del mineral no deshidratado, ya que aparece solapada con la situada a 3600 cm^{-1} que es muy ancha y hemos atribuido al agua coordinada directamente a los cationes de cambio.

Las curvas (figs. 3 y 4) presentan para el caso de las vermiculitas Na^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} y Mg^{2+} un salto al pasar de 100 a 200° C mientras esto no es apreciable en la K^+ . Por otra parte a temperaturas superiores a

200° C todas ellas presentan una caída continua hasta su total desaparición que demuestra que la pérdida de agua adsorbida se superpone a la de los OH re-
ticulares.

Agradecimiento.—Agradecemos al Dr. J. M. Serratos la revisión del manuscrito.

BIBLIOGRAFIA

1. S. B. HENDRICKS y M. E. JEFFERSON: *Amer. Min.*, **23**, 851 (1938).
2. I. BARSHAD: *Amer. Min.*, **33**, 655 (1948).
3. G. F. WALKER: *Min. Soc. London. Chap. 7*, 199 (1951).
4. A. MATTHIESON y G. F. WALKER: *Amer. Min.*, **39**, 231 (1954).
5. W. F. BRADLEY y J. M. SERRATOSA: 7th. Conf. on Clay and Clays Min., 260 (1960).
6. H. SHIROZU, y S. W. BAILEY: *Amer. Min.*, **51**, 1.124 (1966).
7. G. F. WALKER y A. MILNE: *Trans. 4th. Con. Soils Sci. Amsterdam*, II, **62** (1950).
8. O. T. ROTINI, G. LOTTI y R. RIFFALDI: *An. Edaf.*, **26**, 193 (1967).
9. J. GARCÍA VICENTE y C. RODRÍGUEZ-PASCUAL: *An. Edaf.*, **25**, 647 (1966).
10. V. ALEIXANDRE y C. RODRÍGUEZ-PASCUAL: *An. Edaf.*, **17**, 257 (1958).
11. C. RODRÍGUEZ-PASCUAL, A. HIDALGO y J. GARCÍA VICENTE: *An. Edaf.* (En prensa).
12. V. M. GOLDSCHMIDT: *Vid. Norsk Akad. Oslo Skr. Math. Nat. Kl.*, **2** (1926).
13. J. D. BERNAL y R. H. FOWLER: *J. Chem. Phys.*, **1**, 515 (1933).
14. J. D. RUSSEL y V. C. FARMER: *Clay Min. Bull.*, **5**, 443 (1964).