

Síntesis de la Libetenita por métodos hidrotérmicos

Synthesis of Libethenite through hydrothermal reactions

Germán Sierra Gallego^{1}, Adriana Echavarría², Luz Amparo Palacio²*

¹Universidad Nacional de Colombia, Escuela de Ingeniería de Materiales, Carrera 80 N.º 65-223, Bloque M3-020, Medellín, Colombia

²Universidad de Antioquia, Instituto de Química y Facultad de Ingeniería Química. A.A. 1226, Medellín, Colombia

(Recibido el 21 de abril de 2008. Aceptado el 12 de marzo de 2009)

Resumen

La Libetenita es un mineral de fórmula $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$, obtenido por el método de síntesis hidrotérmica bajo condiciones más suaves de temperatura y presión que las reportadas en la literatura. El material se caracterizó mediante difracción de rayos X de polvos, análisis termogravimétrico y análisis elemental. Los parámetros de celda cristalina: $a = 8,071(2)$, $b = 8,403(4)$, $c = 5,898(3)\text{Å}$, grupo espacial Pnnm (Ortorrómbico), $V = 399 \text{Å}^3$ y $Z = 4$ se determinaron a través de estudios cristalográficos. Los análisis termogravimétrico y de difracción de rayos X, mostraron que el sólido es estable hasta los 580°C , temperatura en la cual hay cambios significativos en la estructura descomponiéndose en $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ y agua.

----- *Palabras clave:* Libetenita, fosfatos de cobre, síntesis hidrotérmica

Abstract

The mineral Libethenite $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ was prepared through hydrothermal reaction under milder conditions than those previously reported. The product was characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA) and atomic absorption (AA). The crystal data were determined by X-ray crystallographic studies, which can be summarized as follows: space group Pnnm, $a = 8,071(2)$, $b = 8,403(4)$, $c = 5,898(3) \text{Å}$, $V = 399 \text{Å}^3$ and $Z = 4$. Thermal analysis and X-ray diffraction studies showed that the solid is stable up to 580°C . At higher temperatures the Libetinita decomposes in $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ and water.

----- *Keywords:* Libethenite, copper phosphates, hydrothermal synthesis

* Autor de correspondencia: teléfono: + 57 + 4 + 425 52 86, correo electrónico: geasierraga@unal.edu.co (G. Sierra).

Introducción

Los sólidos inorgánicos tipo fosfatos de cobre (CuPs) son de especial interés en aplicaciones catalíticas y de adsorción debido a sus propiedades estructurales, ya que el metal (Cu) puede adoptar diferentes coordinaciones dependiendo de su estado de oxidación; además el gran tamaño de poros los hacen de gran utilidad en procesos de separación actuando como agentes selectivos [1]. Generalmente los CuP_s presentan propiedades magnéticas que varían de acuerdo a la temperatura. Algunos de los fosfatos de cobre que se encuentran en forma natural como la Libetenita ($\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$) y la Cornetita ($\text{Cu}_3(\text{PO}_4)(\text{OH})_3$) tienen gran acogida para usos ornamentales. Industrialmente son utilizados como catalizadores en reacciones de oxidación parcial de metano [2], en la oxideshidrogenación de ácido isobutírico a metacrílico [3], deshidrogenación de hidrocarburos, así como para la conversión del ácido láctico a pirúvico [4].

Las principales investigaciones de los fosfatos de cobre corresponden a los trabajos de Bujoli y col. [5] y de Clearfield y col. [6]; pero en la búsqueda de fosfatos porosos con metales de transición, hemos preparado el mineral Libetenita, el cual se obtuvo bajo condiciones más suaves de temperatura y presión que los reportadas en la literatura y bases de datos. Anteriormente la Libetenita se

sintetiza a 350 °C y altas presiones [7]. En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización para este mineral.

Experimentación

Preparación del catalizador

Se hizo un trabajo exploratorio en la síntesis de nuevos fosfatos de cobre utilizando el método hidrotérmico usado en la preparación de zeolitas [8, 9], variando composición, tiempo y temperatura. Inicialmente se trabajó con un agente estructurante (amina), el cual cumple el rol de orientador de la estructura; pero también se realizaron preparaciones en ausencia de agente estructurante. El procedimiento general consistió en preparar una solución con la fuente de cobre y otra con la fuente de fósforo, de tal manera que al mezclarlas se obtuviera la relación molar Cu/P deseada. A esta solución se le agregó el agente estructurante (etilendiamina), si fuera el caso, y se agitó durante una hora. Finalmente, el gel se introdujo en un reactor de acero inoxidable con recubrimiento interno de teflón y se calentó durante un tiempo y una temperatura determinados. El producto final fue un sólido de color verde esmeralda, el cual se filtró y se lavó hasta pH neutro, y se secó 15 minutos a 130 °C. Las síntesis que produjeron la misma fase se muestran en la tabla 1, allí se detalla la relación molar de los reactivos en el gel, la temperatura, tiempo de cristalización y pH.

Tabla 1 Condiciones de síntesis para Libetenita

	<i>Composición molar del gel</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>tiempo(h)</i>	<i>pH</i>
1	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 : 0.5\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_5 : 344 \text{H}_2\text{O}$	160	44	6
2	$\text{CuCl}_2 : 2\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_3\text{PO}_4 : 334\text{H}_2\text{O}$	150	72	6
3	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 : 2\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{NH}_2 : \text{H}_3\text{PO}_4 : 334\text{H}_2\text{O}$	170	50	7

En este artículo se presenta la caracterización únicamente para la fase sintetizada mediante el procedimiento número tres, utilizando etilendiamina a 170°C por 50 h.

Caracterización de las muestras

Los datos de difracción de rayos X utilizados en los estudios cristalográficos y de estabilidad

térmica se obtuvieron con un difractómetro Rigaku Miniflex operado a 40 KV y 30 mA, con una fuente de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) en un rango de 3 a $40^\circ(2\theta)$ a $2^\circ/\text{min}$. El análisis termogravimétrico se realizó en un TA Instrumens Hi-Res TGA 2950 y el calorimétrico en un TA Instruments DSC 2920. Para hallar la composición del Cu y P se utilizó un espectrómetro de absorción atómica Unicam 969 AA Solar. Los estudios estructurales partieron de la información obtenida del patrón de rayos X utilizando los programas Winplotr [10], Crysfire [11], Ito [12], Treor [13] y Checkcell [14]. El estudio de estabilidad térmica se realizó calcinando el material a 100, 200, 500, 600 y 800°C durante dos horas a una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, y luego a cada muestra calcinada se le realizó análisis de difracción de rayos X.

Resultados y Discusión

Morfología

En la figura 1 se muestran las fotografías de los cristales de la Libetenita, para la síntesis número tres, obtenidas por un estéreo microscopio Leyca GZ6, con una cámara JVC, modelo TK1280U e iluminación mediante fibra óptica. En esta se observan sus figuras alargadas y la formación de cristales geminados. El tamaño promedio de los cristales es de 0,6 mm, y presentan un hábito de prisma.

Difracción de rayos X

A las fases obtenidas por las diferentes rutas sintéticas se realizaron análisis de difracción de rayos X se muestra, observándose que los patrones de difracción eran idénticos para las tres fases. En la figura 2 se comparan los patrones de difracción de rayos X de la Libetenita reportada en la literatura y la sintetizada en el laboratorio mediante el procedimiento 3. La reportada en la literatura es natural, y su patrón de difracción fue calculado con el programa POWDERCELL, utilizando las posiciones atómicas.

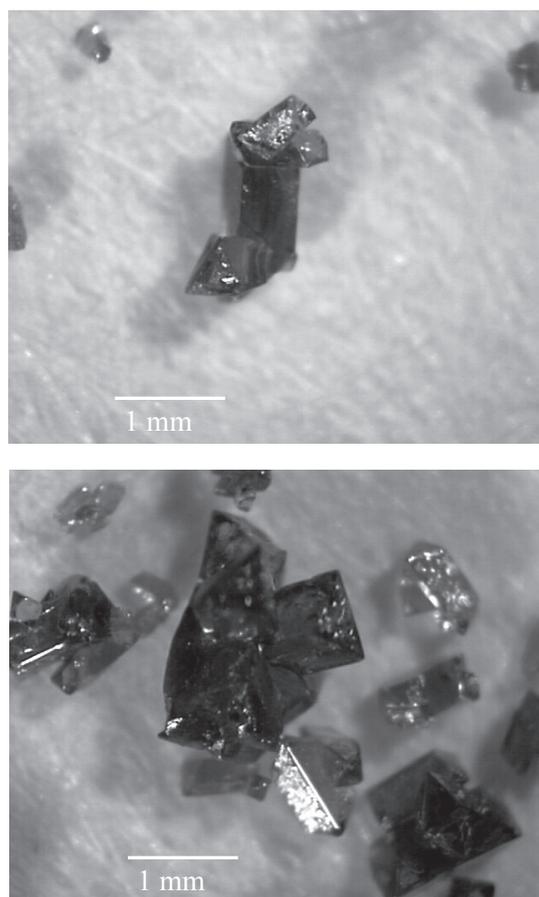


Figura 1 Fotografía de los cristales de la Libetenita

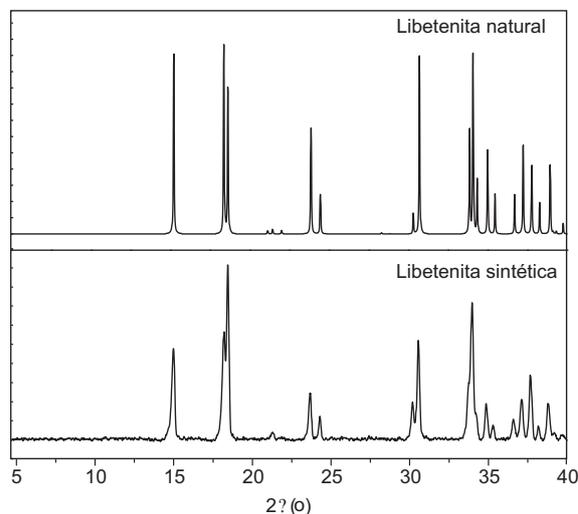


Figura 2 DRX de la Libetenita natural y sintética

Análisis térmico

El termograma de la Libetenita se presenta en la figura 3, en el cual se observa un evento desde los 580 hasta los 650 °C, con una pérdida de peso del 4%. Este evento se ve representado por el pico de la derivada del peso con máximo en 610 °C. Esta pérdida representa la deshidroxilación en forma de agua, lo cual concuerda con la fórmula química propuesta más adelante.

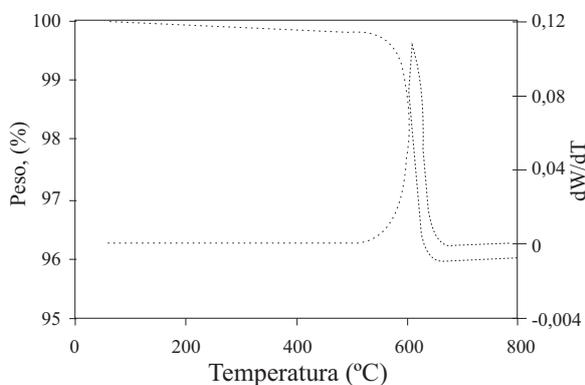


Figura 3 Análisis termogravimétrico (TGA) de la Libetenita

Análisis elemental

Los porcentajes de Cu, P y H₂O fueron obtenidos por absorción atómica y Análisis termogravimétrico (TGA), los cuales se muestran en la tabla 2. Con estos datos se dedujo la fórmula del compuesto:



La cual coincide perfectamente con la reportada [15].

Tabla 2 Composición del fosfato de cobre, Libetenita.

	Cu	P	H₂O
% Teórico	53,00	13,00	3,77
% Experimental	50,79	13,68	4,00

Estabilidad térmica

Con el fin de determinar las transformaciones en el sólido por efecto de la temperatura se realizó

un estudio de estabilidad térmica calcinando el material a 100, 200, 500, 600 y 800 °C, y luego a cada muestra calcinada se le realizó difracción de rayos X. Los resultados se presentan en la figura 4. De este estudio se concluyó que el sólido es estable térmicamente hasta una temperatura de 500°C, por encima de la cual aparecen nuevos picos y desaparecen otros en el difractograma, indicando cambios estructurales significativos. Esto concuerda con lo mostrado en el TGA, en donde a 580 °C comienza la pérdida de peso de agua, ocasionando un colapso en la estructura.

Así, la transformación del sólido puede explicarse mediante la siguiente reacción:



La fase original se transforma en Cu₄O(PO₄)₂ lo cual se corroboró comparando el patrón de la muestra calcinada a 800 °C con el patrón reportado en la base de datos JCPDS (International Center for Diffraction Data, código 31-0471), estudiado por Brunel-Laugt en 1978 [16].

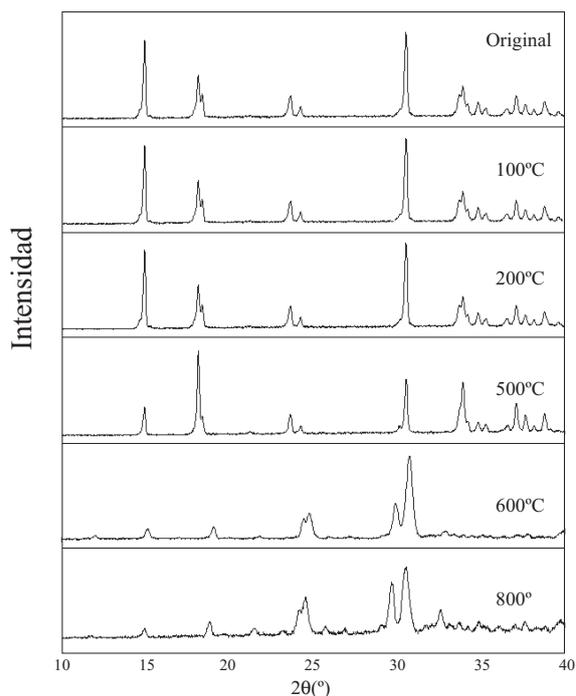


Figura 4 Estabilidad térmica de la Libetenita

Indización del difractograma

En este proceso se utilizó el programa *WINPLOTR* Para la determinación exacta de las posiciones de los picos, obteniéndose un total de 18 reflexiones. Para la indexación y determinación de los parámetros de celda se utilizó el programa *CRYSFIRE*, el cual chequea los valores de 2θ encontrados mediante varias subrutinas de indexación, entre las cuales se eligieron *ITO* y *TREOR*. La mejor solución fue con *TREOR*, mostrando una figura de mérito de 199. La figura de mérito es un parámetro indicador de la certeza de la indexación, figuras de mérito mayores de 20 indican que es posible la

solución estructural. Los resultados obtenidos en esta primera etapa se presentan en la tabla 3.

Mediante el programa *CHECKCELL* se refinaron los parámetros de la celda hallados por el anterior procedimiento y se encontró el mejor grupo espacial.

Los datos cristalográficos para la Libetenita sintetizada en el laboratorio se reportan en la tabla 4 y las reflexiones indizadas se presentan en la tabla 5. Además se hace una comparación de los parámetros de celda y reflexiones entre la Libetenita sintética y el mineral reportado en la literatura, la cual se muestra en la tabla 6.

Tabla 3 Resumen de los datos obtenidos en *CRYSFIRE*

Figura de mérito	Programa de indización	Parámetros de celda					
		a	b	c	α	β	γ
199	TREOR	8,3960	8,0647	5,8934	90,00	90,00	90,00
11,2	ITO	8,9041	10,3738	8,5734	100,7	112,88	101,86
10,3	ITO	8,5956	8,4036	8,2883	92,18	110,23	89,25
7	TREOR	16,7828	16,7828	19,026	90,00	90,00	120,00

Tabla 4 Datos cristalográficos de la Libetenita

Fórmula	$\text{Cu}(\text{PO}_4)(\text{OH})$
Sistema	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pnnm
a(Å)	8,071(2)
b(Å)	8,403(4)
c(Å)	5,898(3)
V (Å ³)	399
D _m (g/cm ³)	4,32
D _c (g/cm ³)*	3,97
Z	4

*Densidad medida

‡Densidad calculada

Cálculo de la densidad

Para materiales porosos los métodos convencionales para la cuantificación de las densidades de sólidos no son eficaces ya que el fluido en el cual la muestra se sumerge no penetra totalmente en los poros del material y el volumen desplazado no es el real. Una técnica desarrollada por Guth y Patarin [17], es la siguiente: se introduce la muestra en un picnómetro de volumen conocido el cual va dentro de un erlenmeyer con desprendimiento lateral. El sistema se somete a vacío durante dos horas aproximadamente, con el propósito de retirar el aire contenido en los poros del material. Luego se adiciona agua hasta llenar completamente el picnómetro.

La densidad experimental se calcula con la siguiente fórmula:

$$D_{\text{exp}} = \frac{(M_3 - M_1)(M_2 - M_1)}{V_p(M_2 - M_1 - M_4 + M_3)}$$

$$D_c = \frac{Z \times M}{N \times V}$$

Donde:

V_p: Volumen del picnómetro, M₁: Peso del picnómetro vacío, M₂: Peso del picnómetro más agua, M₃: Peso del picnómetro más sólido, M₄: Peso del picnómetro más sólido más agua, D_{exp}: Densidad experimental del sólido. La densidad experimental se midió utilizando el procedimiento anterior, obteniendo un valor de D_{exp} = 4.32 g/cm³. Para la densidad calculada se utilizó la siguiente fórmula:

Donde: D_c = Densidad calculada en g/cm³, Z = Número exacto de unidades fórmula por celda unitaria, M = Peso molecular en g/mol, V = Volumen de la celda en cm³, N = Número de Avogadro.

Primero se halla el parámetro Z haciendo uso del valor de la densidad experimental, y luego con éste se realiza el cálculo de la densidad. Para nuestro caso Z = 4 y la D_c = 3.97 g/cm³.

Tabla 5 Reflexiones indizadas para el fosfato de cobre Libetenita

<i>d</i> (Å)	<i>llo</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>2θ</i> (°)
5,8212	47	1	1	0	15,222
4,8266	60	1	0	1	18,381
4,7619	100	0	1	1	18,633
4,1425	4	1	1	1	21,450
3,7259	26	2	1	0	23,882
3,6374	13	1	2	0	24,472
2,9481	15	0	0	2	30,318
2,9104	51	2	2	0	30,19
2,6305	53	1	1	2	34,080
2,5604	24	1	3	0	35,045
2,5298	7	3	0	1	35,483
2,4475	10	0	3	1	36,718
2,4142	20	3	1	1	37,244
2,3818	38	0	2	2	37,781
2,3502	7	1	3	1	38,296
2,3009	18	3	2	0	39,149
2,2910	3	1	2	2	39,327
2,2656	3	2	3	0	39,785

Tabla 6 Comparación entre la Libetenita sintética y natural

<i>Libetenita sintética*</i>		<i>Libetenita natural**</i>	
<i>2θ(°)</i>	<i>I/Io</i>	<i>2θ(°)</i>	<i>I/Io</i>
15,222	47	15,241	95
18,381	60	18,414	100
18,633	100	18,676	70
21,450	4	21,478	6
23,882	26	23,871	40
24,472	13	24,467	15
30,318	15	30,339	18
30,719	51	30,702	70
33,765	44	33,864	45
34,080	53	34,129	60
34,199	22	34,359	19
35,045	24	35,037	25
35,483	7	35,452	10
36,718	10	36,742	11
37,244	20	37,246	25
37,781	38	37,848	20
38,296	7	38,333	10
39,149	18	38,955	20
39,327	3	39,380	4
39,785	3	39,797	3

* Libetenita preparada en el laboratorio: a 8,071(2); b 8,403(4); c 5,898(3); Ortorrómico, Grupo espacial Pnmm

** Libetenita reportada en la literatura [7]: a 8,068(1); b 8,410(5); c 5,889(7); Ortorrómico, Grupo espacial Pnmm
Los números entre paréntesis corresponden al error.

Estructura de la Libetenita

La estructura de la Libetenita presenta conformación tridimensional, y está basada en un arreglo atómico de tetraedros de fósforo y poliedros de cobre. En ésta los átomos de fósforo adoptan con el oxígeno dos tipos de coordinación, una simetría octaédrica correspondiente al cobre 1 (Cu1) y una simetría bipiramidal para el cobre 2 (Cu2). En la estructura se encuentran dos tipos de canales formados por anillos de dos y tres miembros respecti-

vamente. Los anillos de tres miembros (Cu1, Cu2 y P) son de carácter bidimensional y se repiten en la celda unitaria de forma adyacente, formando una especie de trébol en el centro de la celda unitaria de la cara *ab* cuyo centro es un átomo de Cu 1. Los grupos hidroxilos se encuentran dentro de los canales más grandes. Para describir la estructura se hizo un modelo usando los parámetros atómicos reportados en la literatura, y se utilizó el programa *POWDERCELL* [18] y *POV-Ray* [19] para realizar el dibujo que se muestra en la Figura 5.

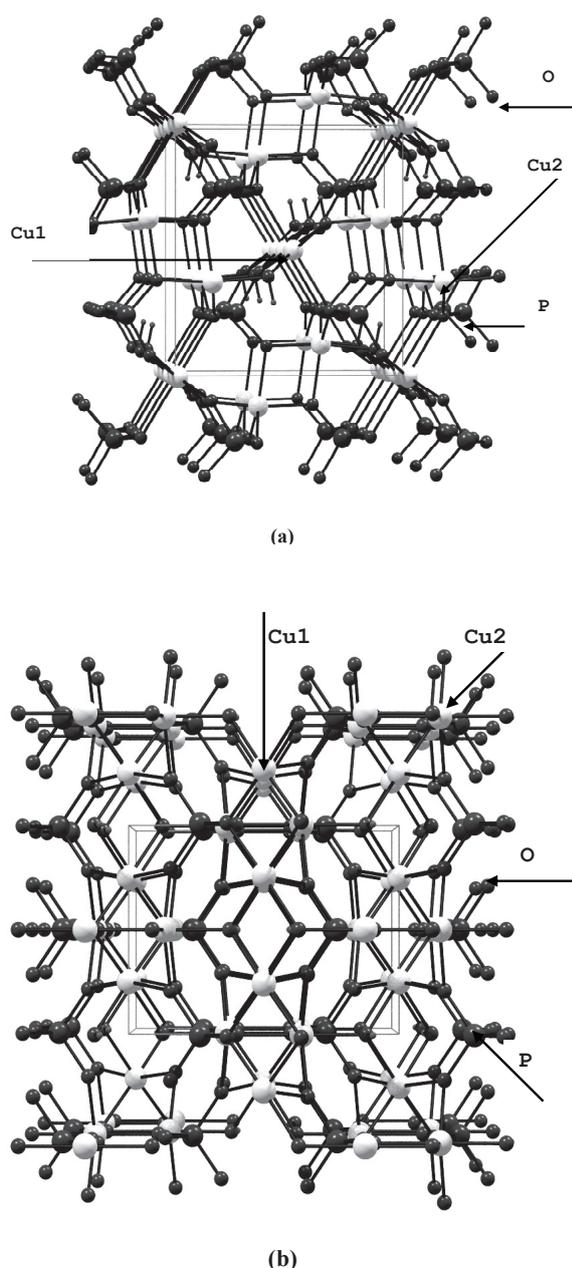


Figura 5 Modelo estructural de la Libetenita, (a): vista a lo largo del eje c, (b): vista a lo largo del eje b

Conclusiones

1. Se obtuvo sintéticamente el mineral Libetenita, bajo condiciones no reportadas hasta el momento.

2. Este mineral es estable térmicamente hasta los 580 °C, temperatura en la cual hay cambios significativos en la estructura. La Libetenita se descompone por efecto de la temperatura en óxido mixto $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ y agua.

Referencias

1. A. Choudhury, S. Natarajan. "A new three-dimensional open-framework iron (III) phosphate, $[\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10}][\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_4]$ " *International Journal of Inorganic Materials*. Vol. 2. 2000. pp. 217-223.
2. G. Alptekin, A. M. Herring, D. L. Williamson. "Methane Partial Oxidation by Unsupported and Silica Supported Iron Phosphate Catalysts Influence of Reaction Conditions and Co-Feeding of Water on Activity and Selectivity". *Journal of Catalysis*. Vol. 181. 1999. pp. 104-112.
3. F. Cavani, A. Tanguy, F. Trifirò, M. Koutrev. "Effect of Antimony on the Chemical-Physical Features and Reactivity in Isobutyric Acid Oxidehydrogenation of Keggin-Type Heteropolycompounds". *Journal of Catalysis*, Vol. 174. 1998. pp. 231-241.
4. M. Ai, K. Ohdan. "Effects of differences in the structures of iron phosphates on the catalytic action in the oxidative dehydrogenation of lactic acid to pyruvic acid" *Applied Catalysis A*. Vol. 165. 1997. pp. 461-465.
5. J. Le Bideau, C. Payen, P. Palvadeu, B. BuJoli. "Preparation, structure and magnetic properties of copper (II) phosphonates. Beta- $\text{Cu}_{11}(\text{CH}_3\text{PO}_3)_9$, an original three dimensional structure with a channel type arrangement" *Inorg. Chem*. Vol. 33. 1994. pp. 4885.
6. D. M. Poojary, B. Zhang, A. J. Clearfield. "A new sodium zinc 1,4-butylenediphosphonate with polar pillar-like open-framework". *Am. Chem. Soc.* Vol. 119. 1997. pp. 12550.
7. O. U. Yakubovich. "Synthesis of Libethenite" *Kristallografia, Kriisa*. Vol. 38. 1993. pp. 63-70.
8. R. Kumar, A. Bhaumik, "Synthesis and characterization of surface-modified and organic-functionalized MCM-41 type ordered mesoporous materials" *Nature*. Vol. 381. 1996. p. 298.
9. J. C. Jansen, S. T. Wilson, *Introduction to Zeolite Science and Practice*. Elsevier. Vol. 58. 1991. pp. 77.
10. T. Roisnel, J. Rodríguez-Carvajal, *WINPLOTR*, Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNR). Centre D'études de Saclay. 91191 Gif-Sur-Yvette. Cedex (France) and Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire (UMR6511). Université de Rennes 1. 35042 Rennes Cedex (France).

11. R. Shirley. *The CRYSFIRE System for Automatic Powder Indexing: User's Manual*. Ed. The Lattice Press. Guildford. Surrey GU2 5NL. England. 1999. pp. 1-37.
12. J. W. Visser. "A Jolly Automatic Program for Finding the Unit Cell From Powder Data" *J. Appl. Crystallogr.* Vol. 2. 1969. pp. 89-95.
13. P. E. Werner, L. Enksson, M. Wegtdahl. "TREOR, a Sumi- Exhaustive Trial and Error Powder Indexing Program for All Symmetries", *J. Appl. Crystallogr.* Vol. 18. 1985. pp. 367-370.
14. J. Laugier, B. Bochu, *CHECKCELL*, Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG) Domaine Universitaire BP 46. 38402 Saint Martin d'Hères. 2000.
15. R. L. Frost, T. Kloprogge, P. A. Williams, W. Martens, T. E. Johnson, P. Leverett. "Vibrational spectroscopy of the basic copper phosphate minerals: pseudomalachite, ludjibaite and reichenbachite". *Spectrochimica Acta Part A*. Vol. 58. 2002. pp 2861-/2868.
16. M. Brunel-Laügt, A. Durif, J.C. Guitel, "Structure cristalline de $\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ ", *Journal of Solid State Chemistry*. Vol 25. 1978. pp. 39-47.
17. G. A. Sierra, A. Echavarría Isaza, L. A. Palacio, C. Saldarriaga, "Síntesis y Caracterización de un nuevo material tipo fosfato de cobre". *Rev. Fac. de Ing. Universidad de Antioquia*. Vol 27. 2002. pp. 104-109.
18. W. Kraus, G. Nolze. *POWDERCELL for Windows*. Version 2.3. Federal Institute for Materials Research and Testing Rodower Chausse 5. 12489. Berlin. Germany. 1999.
19. *POV-RAY™*. Version 3.1. may 1999.