

Estudios térmicos sobre minerales de interés metalúrgico. II. Hemimorfita: Cinética de la descomposición y estudio cristalográfico

POR

R. ARANA y J. GALVEZ

RESUMEN

Se ha realizado un estudio térmico y estructural de la hemimorfita. El estudio estructural, por difracción de rayos X, ha permitido caracterizar la hemimorfita y los productos de su descomposición térmica a diversas temperaturas. Se han calculado, por diversos métodos termogravimétricos, las energías de activación y órdenes de reacción de las reacciones de deshidratación.

SUMMARY

Thermal dehydration of hemimorphite has been studied by thermal and X-ray methods. X-ray diffraction allowed us to characterize hemimorphite and its products of decomposition and, thermogravimetry, the activation energy values and orders of reaction.

INTRODUCCION

Existen numerosos estudios estructurales sobre la hemimorfita $—Zn_3(OH)_2Si_2O_7 \cdot H_2O—$ y sus productos de descomposición térmica (1-3). La hemimorfita ha sido también estudiada por análisis térmico diferencial (ATD) por Faust (4) y Roy y Mumpton (5). Sin embargo, no se



ha establecido la cinética de dicho proceso. Por otra parte, en general, no hay acuerdo sobre los intervalos de estabilidad ni en los productos de transformación.

En este artículo se estudia la descomposición de una muestra de hemimorfita simultáneamente por ATD y TG y se determinan algunos parámetros cinéticos y características cristalográficas de interés. La muestra estudiada procede de Los Lamentos (Méjico) y ha sido seleccionada frente a otras de distintas localidades por su elevada pureza. Corresponde a la cobertera de un yacimiento de plomo, cinc y plata que arma en rocas carbonatadas, en el que aparecen representadas gran número de especies, tanto de la fase mineralizante principal como de la etapa posterior de oxidación. Comprenden sulfuros, sulfosales, carbonatos, sulfatos y silicatos de los elementos dominantes.

Otros yacimientos mejicanos de cinc, famosos por la calidad de los ejemplares recogidos son los de Mapimi, Chihuahua, Coahuila, Ahumada, Santa Bárbara, Parral, Masapil, Taxco y Angangueo.

PARTE EXPERIMENTAL

Se ha utilizado un equipo de análisis térmico marca Netzsch modelo STA 429, que registra simultáneamente las curvas TG y ATD; se han empleado crisoles de platino y alúmina alfa como referencia.

Los índices de refracción de la hemimorfita se han determinado por el método de inmersión en líquidos Cargille y luz monocromática de sodio. El estudio de las fases cristalinas en las diversas etapas de la transformación se ha realizado con un difractómetro de rayos X Philips, tipo PW 1130/00 con monocromador PW 1152 y con una cámara de polvo Debye-Scherrer de 114,6 mm de diámetro.

RESULTADOS Y DISCUSION

Con el fin de poder estudiar por difracción de rayos X los productos resultantes de las diversas transformaciones, una vez fijadas las condiciones operatorias más convenientes, se calentaron muestras independientes hasta temperaturas de 500, 600, 800, 1.000 y 1.300° C.

Las curvas de la figura 1 corresponden a una muestra de 199,2 mgr, en atmósfera dinámica de aire, con un flujo gaseoso de 45 ml/minuto y una velocidad de calentamiento de 5° C/minuto.

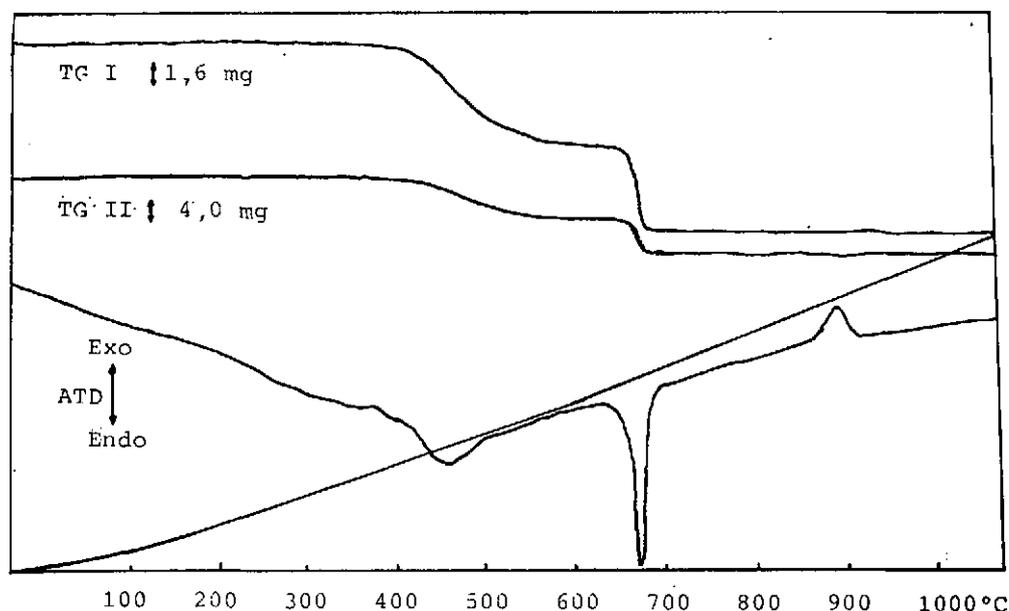
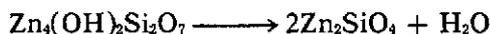


FIGURA 1. Curvas de ATD y TG de la hemimorfita.

La primera etapa de deshidratación, que, de acuerdo con los datos de rayos X y la pérdida de peso, corresponde al proceso



transcurre en un amplio intervalo de temperatura. Según la curva de ATD entre 378 y 515°C ($T_{\text{max}} = 455^\circ\text{C}$), pero en la termogravimétrica la desviación de la línea base se inicia ya a 318°C y no termina hasta 600°C. En la segunda etapa de deshidratación, que corresponde al proceso

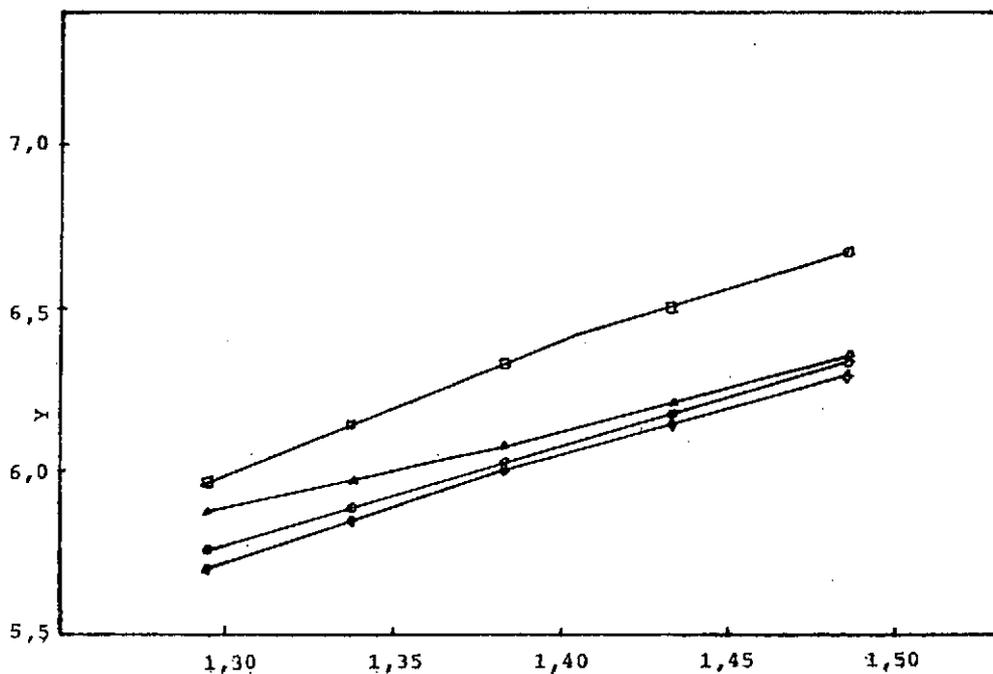


existe gran concordancia entre los datos de ATD y TG. La transformación tiene lugar entre 630 y 694°C, es rápida y presenta un pico endotérmico muy bien definido ($T_{\text{max}} = 675^\circ\text{C}$). La anomalía exotérmica a 890°C, de acuerdo con los datos de rayos X, corresponde a una transformación polimórfica del ortosilicato de cinc.

Las pérdidas de peso correspondientes a ambas etapas de deshidratación concuerdan bastante bien con el valor teórico: 3,93 % en la primera etapa y 3,65 % en la segunda, frente al valor teórico del 3,74 %.

DETERMINACION DE PARAMETROS CINETICOS

La determinación de las energías de activación y órdenes de reacción se ha realizado por el método de Coats y Redfern (6), y, para la segunda etapa de deshidratación, que arroja un valor de la energía de activación muy alto, se aplicó también el método de Freeman y Carroll (7), habiéndose obtenido valores concordantes.



$$\frac{1}{T} \times 10^3, K^{-1}$$

FIGURA 2. Determinación de parámetros cinéticos para la deshidratación de la hemimorfita (1.ª etapa), según Coats y Redfern.

$$y = -\log \frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{T^2 (1-n)} \quad \text{para } n = 0, 1/2 \text{ y } 1/3$$

$$y = -\log \frac{-\log (1-\alpha)}{T^2} \quad \text{para } n = 1$$

$$\square, n = 1; \quad \Delta, n = \frac{2}{3}; \quad \circ, n = \frac{1}{2}; \quad \diamond, n = 0$$

En el trabajo anterior (8) se describe la aplicación del método de Coats y Redfern, y en las figuras 2 y 3 se representan gráficamente los resultados obtenidos con la hemimorfita. Para la primera etapa de deshidratación se obtiene una energía de activación de 57558J y un orden de reacción de 1/2, mientras que para la segunda etapa los resultados son 969160J y 2/3, respectivamente. La gran diferencia entre los valores de la energía de activación para ambas etapas se atribuye a la diferente naturaleza de las dos moléculas de agua eliminadas. Mientras que la primera

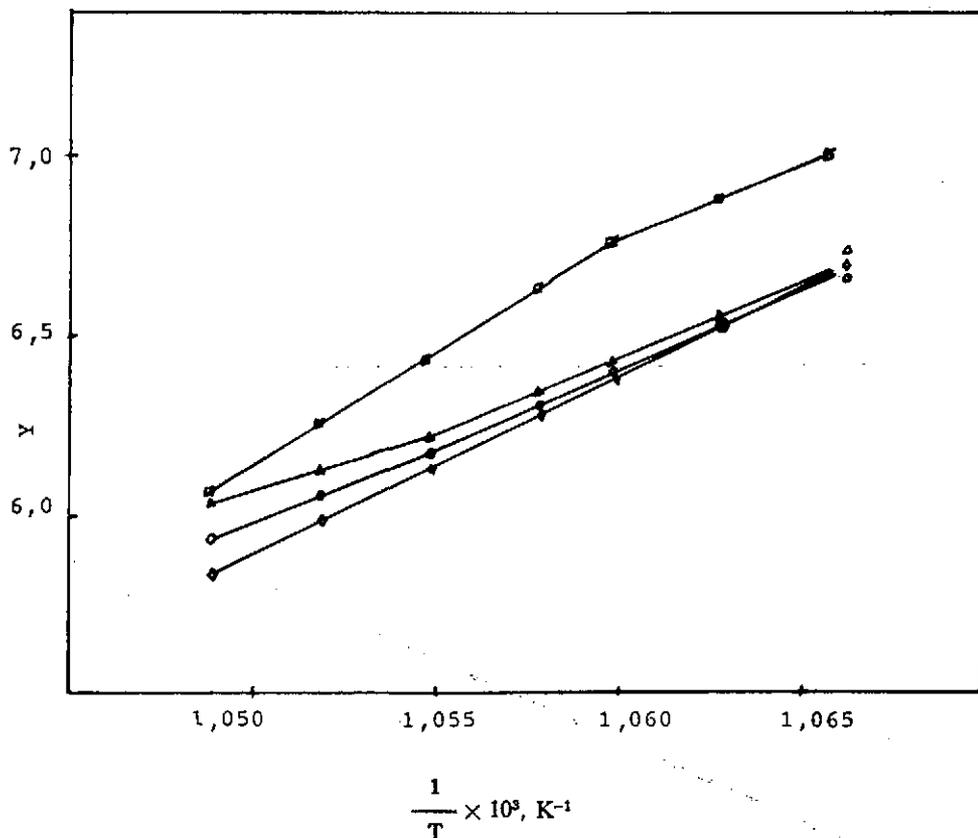


FIGURA 3. Determinación de parámetros cinéticos para la deshidratación de la hemimorfita (2.ª etapa), según Coats y Redfern.

$$y = -\log \frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{T^2 (1-n)} \quad \text{para } n = 0, 1/2 \text{ y } 1/3$$

$$y = -\log \frac{-\log (1-\alpha)}{T^2} \quad \text{para } n = 1$$

$$\square, n = 1; \quad \triangle, n = \frac{2}{3}; \quad \circ, n = \frac{1}{2}; \quad \diamond, n = 0$$

es una molécula de agua reticular, débilmente enlazada, la segunda molécula es de agua de constitución, que se encuentra bajo la forma de grupos OH, con una energía de enlace elevada.

En el método diferencial de Freeman y Carroll, partiendo de la ecuación cinética

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(1-\alpha)^n \quad [1]$$

y de la ecuación de Arrhenius, mediante un tratamiento matemático adecuado, se obtiene

$$\frac{\Delta \ln \frac{d\alpha}{dt}}{\Delta \ln(1-\alpha)} = -\frac{E}{R} \frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \ln(1-\alpha)} + n \quad [2]$$

donde α es el grado de transformación, t el tiempo, E la energía de activación, R la constante de los gases y n el orden de reacción. La ecuación [2] es de la forma $y = -\frac{E}{R}x + n$, y la representación de y frente

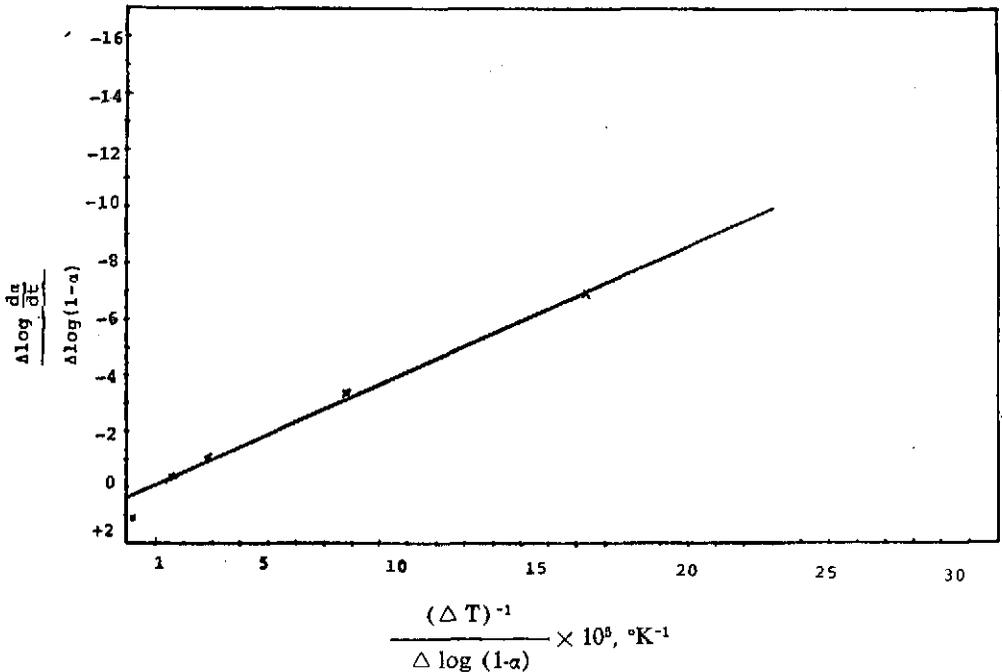


FIGURA 4. Determinación de parámetros cinéticos para la deshidratación de la hemimorfita (2.ª etapa), según Freeman y Carroll.

a x permite determinar la energía de activación, a partir de la pendiente de la recta obtenida, y el orden de reacción, n , si bien éste es meramente formal y no tiene significado físico.

La gráfica de la figura 4 es el resultado de dicha representación con los datos de la curva TGI de la figura 1 para la segunda etapa de deshidratación de la hemimorfita. A partir de dicha gráfica se obtiene una energía de activación de 975.747J, valor que, como dijimos anteriormente, concuerda de manera aceptable con el obtenido por el método de Coats y Redfern. El orden de reacción obtenido es de 0,4.

ESTUDIO CRISTALOGRAFICO

La hemimorfita estudiada forma un recubrimiento de 5 a 10 mm de espesor sobre una caliza grisácea de grano fino y parcialmente recristalizada. El mineral es de gran pureza y está asociado a pirolusita y goethita en pátinas de espesor milimétrico. La hemimorfita aparece en agregados de cristales prismáticos y tabulares incoloros, transparentes a translúcidos, con brillo vítreo, perlado o adamantino, según las superficies. Los cristales presentan una morfología típicamente hemimórfica y generalmente están maclados; el tamaño de grano aumenta progresivamente desde la base a la superficie externa con gran uniformidad en toda la muestra.

El examen con lupa revela diversas combinaciones de formas, con predominio de los tipos (010), (110), (011) y (001). La exfoliación es perfecta en las caras prismáticas (110) y buena según (101); fractura variable según las formas, desde concoide a astillosa.

Se han aislado algunos cristales para conocer sus características ópticas y determinar los índices principales de refracción; los valores obtenidos son los siguientes: $\alpha = 1.613$, $\beta = 1.616$ y $\gamma = 1.635$; $2V = 44^\circ$, con dispersión fuerte $r > v$. La orientación óptica coincide con la descrita para esta especie: $\alpha(b)$, $\beta(a)$ y $\gamma(c)$.

Finalmente se ha determinado la densidad con un micropicnómetro, con un valor de $3,46 \text{ g/cm}^3$, lo que refleja la pureza de la muestra estudiada.

Se han realizado diagramas de polvo y difractométricos de la muestra a temperatura normal y a 500, 600, 800, 1.000 y 1.300° C para conocer la naturaleza de las fases cristalinas correspondientes y estudiar sus características cristalográficas. Los resultados se han contrastado con los datos de la ASTM* (9) y el acuerdo, en general, es muy aceptable.

(*) American Society for Testing and Materials.

A partir de los valores obtenidos en el diagrama de polvo se han calculado los parámetros de la celdilla unidad de la hemimorfita, con resultados similares a los descritos para este mineral: $a_0 = 8.38 \text{ \AA}$, $b_0 = 10.70 \text{ \AA}$ y $c_0 = 5.11 \text{ \AA}$; razón ática $a/b:1:c/b = 0.783:1:0.477$, $Z = 2$ moléculas por celdilla. Grupo espacial $Imm2$ o bien C_{2v}^{20} . El valor D_x , calculado de los parámetros anteriores es de 3.49, algo superior a la densidad encontrada experimentalmente.

En la tabla I se indican los resultados del diagrama de polvo de la muestra calentada a 500°C . Los espaciados interplanares característicos de hemimorfita se mantienen casi iguales, aunque la forma de las reflexiones indica una disminución de la cristalinidad. Esta pérdida parcial de agua corresponde a las moléculas débilmente ligadas, situadas en los canales de la estructura, paralelamente a los planos (110). Tras una medida precisa de los espaciados d_{hkl} del diagrama de polvo, se aprecian ligeras desviaciones respecto a los encontrados en la muestra normal; esto afecta directamente a las dimensiones de la celdilla unidad, con una ligera contracción en $a_0(8.25 \text{ \AA})$ y $c_0(5.10 \text{ \AA})$ y un aumento en $b_0(10.75 \text{ \AA})$. Estos valores coinciden con los encontrados por Taylor (3) en el diagrama de polvo a 550°C , fase que denomina hemimorfita modificada, e incluso obtiene el mismo diagrama a 650°C , aunque con ligeras desviaciones.

El cambio en los parámetros de la celdilla unidad de hemimorfita se debe hacer más patente con un calentamiento progresivo de la muestra y pérdida consiguiente de los grupos (OH) hasta llegar a la distorsión de la red y la reorganización de enlaces para formar $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$, estable en esas condiciones.

No hay acuerdo, en general, para el límite superior de estabilidad de hemimorfita, ni en los productos de su transformación térmica según distintos autores. Roy y Mumpton (5) estudian el campo de estabilidad de hemimorfita, sauconita y willemita a temperaturas comprendidas entre 130 y 780°C . Por debajo de 3 kbar la hemimorfita se forma a temperaturas generalmente inferiores a 200°C , según se deduce del análisis de las asociaciones minerales representadas en cada yacimiento y del estudio decrepitológico de las inclusiones líquidas; esto es particularmente evidente en los principales yacimientos españoles de cinc (10-11). Palomar (12) destaca la destrucción de la red de la hemimorfita a 500°C en base a los datos de infrarrojo y a la desaparición a 400°C de la reflexión más intensa de este mineral en el diagrama de polvo (a 6.58 \AA), lo que contrasta con los resultados obtenidos en este trabajo.

TABLA I
MUESTRA CALENTADA A 500 °C

Línea	d (Å)	I/I_0	Hemimorfita (I)	
			d (Å)	(hkl)
1	6.56	100	6.60	110
2	5.41	62	5.36	020
3	4.62	31	4.62	011
4	4.11	61	4.18	200
5	3.300	70	3.296	220
6	3.283	26	3.288	130
7	3.072	90	3.104	211
8	2.941	31	2.929	031
9	2.700	21	2.698	310
10	2.554	34	2.559	002
11	2.396	69	2.400	231
12	2.296	6	2.309	022
13	2.200	9	2.198	330
14	2.179	29	2.183	202
15	2.092	1	2.092	202
16	2.017	11	2.020	222
17	1.857	8	1.851	312
18	1.806	36	1.808	341
19	1.690	7	1.693	242
20	1.682	12	1.686	013
21	1.654	13	1.654	161
22	1.622	16	1.620	402
23	1.592	4	1.590	123, 501
24	1.564	4	1.563	213
25	1.540	6	1.54	033
26	1.524	2	1.526	521
27	1.515	10	1.516	530

En la tabla II se indican los resultados del diagrama de polvo de la muestra calentada a 800° C. A esta temperatura ya no es estable la hemimorfita y aparece el ortosilicato de cinc. El diagrama presenta al menos dos fases, una corresponde a β - Zn_2SiO_4 , cuyos espaciados reticulares se ajustan bastante a los publicados por Taylor (3) y quedan más distantes de los obtenidos por Rooksby y Mackeag (13) y Sabatier (14). La otra fase se caracteriza por un máximo a 2.54 Å y reflexiones de menor intensidad a 3.96, 3.08, 2.57, 2.40 y 2.22, entre otras.

El polimorfo β - Zn_2SiO_4 no se forma en condiciones naturales. Se pueden asignar índices a las reflexiones del diagrama con una simetría rómbica y con un tamaño de celdilla $a = 8.40$, $b = 5.10$ y $c = 32.2$ Å; $Z = 16$ moléculas. Taylor (3) sugiere que el β - Zn_2SiO_4 tiene una estructura relacionada con la de tridimita y cristobalita, con la mitad de los Si reemplazados por Zn en coordinación tetraédrica y átomos adicionales de Zn en intersticios adecuados.

Se han descrito varios polimorfos de Zn_2SiO_4 , diferenciados, entre otras propiedades, por una fluorescencia característica verde, amarilla o roja para las formas α , β y γ , respectivamente. La forma γ es inestable y pasa a una de las otras dos (12). No obstante, estos polimorfos no han sido suficientemente caracterizados.

El estudio difractométrico de la muestra calentada a 1.300°C revela la presencia de willemita (Zn_2SiO_4), con excelente cristalinidad y cuyos espaciados e intensidades coinciden perfectamente con los datos publicados por la ASTM (9). La willemita es trigonal paramórfica, $R\bar{3}$, con $a_0 = 13.94$ Å, $c_0 = 9.309$ Å y $Z = 18$ moléculas, referido a una celdilla hexagonal; presenta una estructura tipo fenaquita (Be_2SiO_4).

TABLA II
MUESTRA CALENTADA A 800°C

Línea	d (Å)	I/I_0	β - $Zn_2SiO_4(3)$		<i>Politipo</i> Zn_2SiO_4
			d (Å)	(hkl)	d (Å)
1	4.38	4	—	—	4.36
2	4.11	33	4.07	$20\bar{2}, 008$	—
3	3.96	2	—	—	3.94
4	3.56	35	3.55	$11\bar{5}$	—
5	3.252	8	3.29	206	—
6	3.086	7	—	—	3.08
7	2.864	20	2.86	$20\bar{8}, 119$	—
8	2.575	14	—	—	2.57
9	2.540	80	—	—	2.54
10	2.506	100	2.48	$002, 311, 11.11$	—
11	2.408	2	—	—	2.4
12	2.310	1	2.31	$31\bar{5}$	—
13	2.220	1	—	—	2.22
14	2.125	8	2.12	$224, 40\bar{2}$	—
15	2.030	12	2.02	$226, 226, 0.0.16$	—
16	1.900	1	1.8-1.9	$11.1.5, 2.2.10$	—
17	1.671	3	—	—	1.67
18	1.64	5	1.64	$4.0.12$	—
19	1.570	3	1.57	$2.2.14$	—
20	1.522	7	1.52	517	—

BIBLIOGRAFIA

1. ITO, T., y WEST, J. (1932), *Zeit. Krist.*, 83, 1-8.
2. BARKLAY, A., y DONALDSON, J. D. (1960), *Zeit. Krist.*, 113, 23-29.
3. TAYLOR, H. F. W. (1962), *Amer. Miner.*, 47, 932.
4. FAUST, G. T. (1951), *Amer. Miner.*, 36, 795-822.
5. ROY, D. M., y MUMPTON, F. A. (1954), *Econ. Geol.*, 51, 432.
6. COATS, A. W., y REDFERN, J. P. (1964), *Nature*, 201, 68.
7. FREEMAN, E. S., y CARROLL, B. (1958), *Phys. Chem.*, 62, 394.
8. GÁLVEZ, J., y ARANA, R., estos anales (en prensa).
9. ASTM. Joint Committee on Powder Deffraction File Standars (1974), Publ. DBM 1-23.
10. GARCÍA IGLESIAS, J. (1979), *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, vol. extra, 1.
11. ARANA, R. (1973), *Tesis. Secr. Publ. Univ. Granada*.
12. PALOMAR, M. L. (1965), *Tesis. F. Farmacia, Univ. Compl. Madrid*.
13. ROOKSBY, H. P., y MCKEAG, A. H. (1941), *Trans. Faraday Soc.*, 37, 308.
14. SABATIER, G. (1952), *Bull. Soc. franc. Min.*, 75, 506.

