

Estudios térmicos sobre minerales de interés metalúrgico. V. Cinética de la descomposición térmica de crisocola y brocantita, y estudio mineralógico (*)

POR

D. Alcaraz, R. Arana, J. Gálvez
y J. Palazón

RESUMEN

Se ha estudiado el proceso de descomposición térmica de dos oxisales de cobre, una natural, crisocola, y otra sintética, brocantita, mediante termogravimetría, análisis térmico diferencial y difracción de rayos X. Se ofrecen datos sobre los valores de orden de reacción y energía de activación correspondiente a los procesos de deshidratación, así como de difractometría de polvo.

ABSTRACT

The thermal decomposition process of chrysocolla mineral and a copper hydroxysulfate is studied in this work by TGA, DTA and powder X-ray diffraction. Several data on reaction orders and activation energies values, as well as X-ray data are reported.

(*) Parte IV, *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 6, 21-31 (1982).

D. Alcaraz, Licenciado en Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias, Murcia.

R. Arana, Doctor en Ciencias Geológicas, Facultad de Ciencias, Murcia.

J. Gálvez, Doctor en Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias, Murcia.

J. Palazón, Licenciado en Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias, Murcia.



1. INTRODUCCION

La brocantita es un sulfato básico de cobre de composición química $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$, que se encuentra asociada a malaquita, limonita, cuprita y crisocola.

En 1952, G. Cocco (1952) estudia la brocantita por análisis térmico diferencial junto con otros sulfatos minerales. Posteriormente, E. V. Margulis (1962), G. Pannetier y otros (1963), Ramamurthy y Secco (1970), y Rozinova y Muratov (1973), entre otros, han abordado diversos aspectos de la estructura y descomposición térmica de la brocantita.

Por su parte, la crisocola es un silicato de cobre de composición aproximada $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Diversos investigadores, entre los que se incluyen Ivanova (1961), Martínez (1964), Prosser y otros (1965), y los citados Rozinova y Muratov (1973), han aportado datos termogravimétricos y de análisis térmico diferencial sobre la crisocola, aunque ninguno ha abordado la determinación de la cinética de su descomposición térmica.

En este trabajo se estudia el comportamiento térmico, en la etapa de deshidratación, de un sulfato básico sintético de composición idéntica a la brocantita y de una muestra de crisocola natural procedente de Chile, y se determinan orden de reacción y energía de activación por los métodos termogravimétricos de Freeman y Carroll (1958) y Coats y Redfern (1964). En los dos casos procedemos, además, al estudio por difracción de rayos X de estos compuestos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Hemos utilizado un equipo de análisis térmico marca Netzsch, modelo STA 429, que registra simultáneamente las curvas termogravimétrica y térmica diferencial. Se han empleado crisoles de platino y alúmina alfa como referencia.

Los diagramas de polvo se efectuaron con un difractómetro Philips, PW 1130/00, provisto de monocromador PW 1152 y radiación $\text{CuK}_{\alpha 1}$.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. ESTUDIO TÉRMICO.

En la figura 1 se representan las curvas termogravimétrica y de análisis térmico diferencial del sulfato básico, $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$; han sido obteni-

das en atmósfera de nitrógeno, con una velocidad de flujo de 45 ml/min, y una velocidad de calentamiento de 5° C/min. La curva termogravimétrica presenta tres escalones, correspondientes, respectivamente, a la deshidratación —entre 203 y 451° C—, descomposición del oxisulfato cúprico —entre 648 y 827° C— y la transformación del óxido cúprico en cuproso, entre 830 y 975° C. La curva de análisis térmico diferencial presenta tres anomalías endotérmicas, mal definida la primera, que corresponde a la deshidratación, y que tiene lugar entre 204 y 424° C, de acuerdo con la curva, y con picos centrados en 780° C y 965° C las otras dos, correspondientes a la descomposición del sulfato cúprico y del óxido cúprico, respectivamente. También presenta una transformación exotérmica, $\Delta T_{\max} = 485^\circ \text{C}$, que se atribuye, de acuerdo con Pannetier (1963), a la formación de $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{CuO}$ a partir de CuSO_4 y CuO .

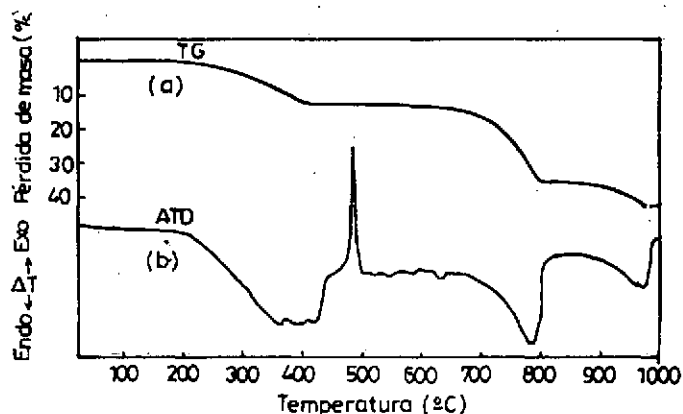


FIGURA 1.—Curvas de ATD y TG correspondientes a la descomposición térmica de la brocantita.

En la figura 2 se ofrecen las curvas termogravimétrica y de análisis térmico diferencial de la muestra de crisocola estudiada, registrada en atmósfera dinámica de aire —45 ml/min— y una velocidad de calentamiento de 5° C/min. De acuerdo con el análisis químico, su composición sería $\text{CuSiO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, comparándose su diagrama de polvo con los datos de la ficha ASTM-3-219 y los de la ficha ASTM-11-322, correspondientes ambas a crisocola natural.

Según el termograma, en una primera etapa se liberan 2,5 moléculas de agua, entre 50 y 230° C, proceso endotérmico centrado en 108° C. El resto del agua se pierde de forma continua entre 230 y 650° C.

En la tabla 1 se resumen los resultados citados para ambos compuestos. Se incluyen también los datos obtenidos en otras condiciones.

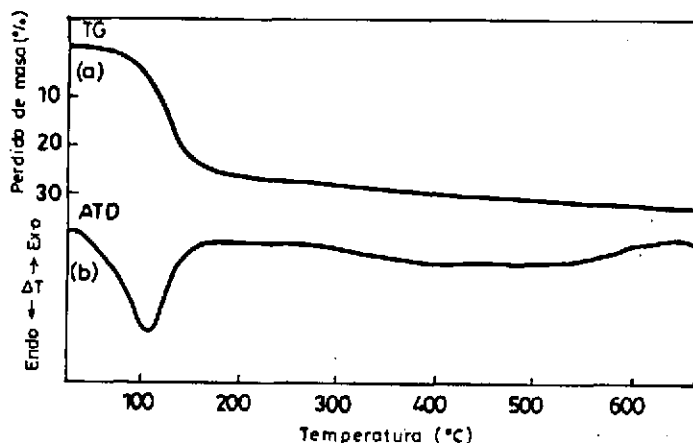


FIGURA 2.—Curvas de ATD y TG correspondientes a la descomposición térmica de la crísocola.

3.2. CÁLCULO DE PARÁMETROS CINÉTICOS.

Para el cálculo de los parámetros cinéticos se han seguido dos métodos termogravimétricos, el de Freeman y Carroll (1958) y el de Coats y Redfern (1964). En un trabajo anterior, publicado en esta misma revista (Arana y Gálvez, 1982) se exponen los fundamentos del método de Freeman y Carroll. Según éste, al representar

$$\frac{\Delta(\log dw/dt)}{\Delta(\log w_r)} \quad \text{frente a} \quad \frac{\Delta(1/T)}{\Delta(\log w_r)}$$

donde dw/dt es la velocidad de pérdida de peso y w_r es la masa de sustancia que queda por descomponer en la etapa considerada, se debe obtener una recta de pendiente $-E/2,3R$ (E = energía de activación, R = constante de los gases ideales), cuya ordenada en el origen es n , lo que permite calcular la energía de activación y el orden de reacción.

Asimismo, en un trabajo previo (Gálvez y Arana, 1982), se exponen los fundamentos del método de Coats y Redfern. Según este método al representar:

$$\log \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1 - n)}, \quad \text{o bien} \quad \log \frac{-\log(1 - \alpha)}{T^2} \quad \text{en el caso de } n = 1,$$

frente a $1/T$, resultarán líneas rectas de pendiente $-E/2,3R$, para el valor correcto del orden de reacción n . (α es la fracción de la masa de sustancia descompuesta en el tiempo t).

En la figura 3 se representan los resultados obtenidos para crisocola y brocantita según el método de Freeman y Carroll, y en las figuras 4 y 5 los obtenidos por el de Coats y Redfern. En este último caso, y para mayor claridad, además de trazar las curvas se han hallado los coeficientes de correlación y se han elegido los valores de n que dan coeficientes más próximos a la unidad.

En la tabla II se muestran los resultados numéricos. Puede observarse que concuerdan muy estrechamente los resultados obtenidos por ambos métodos.

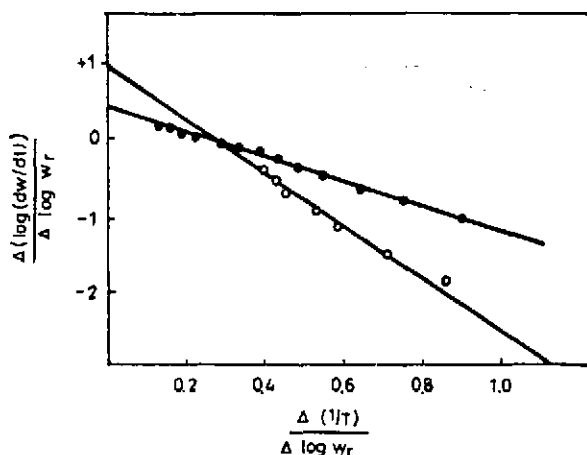


FIGURA 3.—Determinación de parámetros cinéticos de la deshidratación de la brocantita (o) y de la primera etapa de deshidratación de la crisocola (•), según Freeman y Carroll.

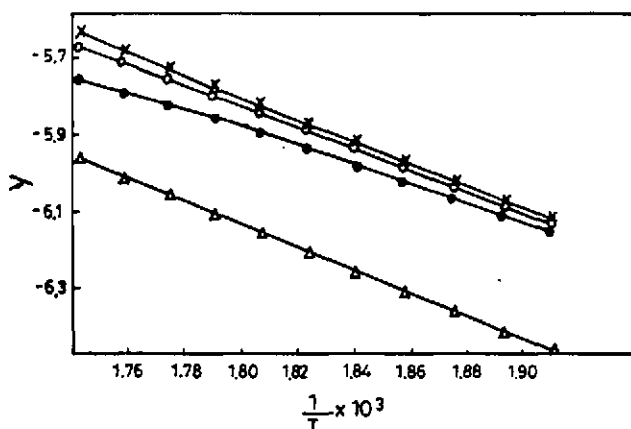


FIGURA 4.—Determinación de parámetros cinéticos de la deshidratación de la brocantita, según Coats y Redfern.

•, $n = 0$; o, $n = 1/2$; x, $n = \frac{2}{5}$; Δ, $n = 1$

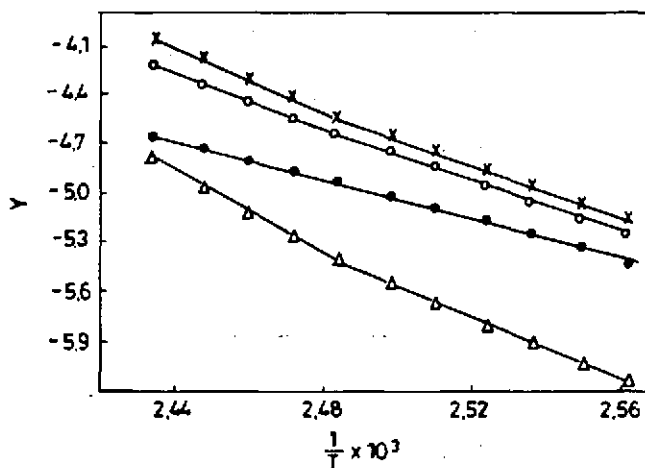


FIGURA 5.—Determinación de parámetros cinéticos de la primera etapa de deshidratación de la crisocola, según Coats y Redfern.

●, $n = 0$; o, $n = 1/2$; x, $n = \frac{2}{3}$; Δ, $n = 1$

$$Y = \log \frac{1 - (1 - a)^{1-n}}{T^2(1 - n)} \quad \text{o} \quad \log \frac{-(\log(1 - a))}{T^2}$$

3.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Tras una separación precisa de las muestras a estudiar, se molieron en mortero de ágata a un tamaño inferior a 50 micras y se mantuvieron en desecador hasta la realización de los diagramas de polvo; en ambos casos se empleó el método difractométrico, con una velocidad de exploración de $1^\circ/\text{min}$, sensibilidad de registro $2,10^3$ y constante de tiempo 4 s. En la tabla III figuran los resultados del diagrama de polvo del sulfato de cobre artificial con la estequiometría de una brocantita. La muestra estudiada presenta mayor semejanza con los datos de la ficha 13-398 y queda algo más distante de la 3-382 de la A.S.T.M. (1974). El diagrama obtenido contiene casi todas las reflexiones indicadas en ambas, junto a otras que no figuran en ellas. Hay también variaciones importantes en las intensidades relativas de varios picos, hecho general cuando se comparan los diagramas de difracción de sustancias naturales y artificiales de igual composición, ya que éstas no han sufrido el proceso de envejecimiento típico de los minerales que, entre otros muchos efectos, se traduce en una menor reactividad química y en pequeñas variaciones en los diagramas de difracción de rayos X, de forma especial en las intensidades relativas.

El estudio de las reflexiones encontradas conduce a la hipótesis de que coexisten dos celdillas en esta sustancia y las líneas con índices $(n \pm 1/2)$

hkl son las reflexiones coincidentes nkl y $(-n-1)kl$ de una celdilla monoclinica con $a' = a - c/2$, $b' = b$ y $c' = c$.

El cálculo de los parámetros de la muestra estudiada, excluyendo las reflexiones $(n + 1/2)hkl$, da los siguientes resultados: $a_0 = 12.969$, $b_0 = 9.880$, $c_0 = 6.157 \text{ \AA}$ y $\beta = 99^\circ 21'$, valores que resultan muy próximos a los de una brocantita natural.

El estudio de la crisocola plantea mayores cuestiones desde el punto de vista mineralógico. Hasta 1913 se consideró como una especie mineral válida y con una composición $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, pese al hecho de que la mayoría de las muestras conocidas variaban ampliamente en composición, densidad y propiedades ópticas; incluso se ha sugerido que bajo el término de crisocola se tendría una mezcla íntima de varios minerales (Winchell y Winchell, 1951). No obstante, Foote y Bradley (1913) llegan a la conclusión de que la crisocola no debe considerarse como mineral, sino como un hidrogel o precipitado gelatinoso. Más recientemente, Sun (1963) llega a un resultado similar tras el estudio de la crisocola de la mina Inspiración (Arizona). Incluso Newberg (1967) demuestra que dentro de bandas de crisocola de unas pocas micras de anchura existen variaciones de composición. Finalmente, Van Oosterwyck-Gastuche (1970) sugiere que la crisocola tiene una estructura en cadenas relacionada con la de paligorskita, desplazándola así de la subclase habitual.

La variación en la composición de la crisocola —especialmente en el número de moléculas de agua y en el reemplazamiento de cobre— se relaciona con sus condiciones de formación; según esto, el escaso grado de cristalinidad se debe a la enorme barrera de energía que deben superar los iones cobre y polisilicato para originar una estructura cristalina periódica (Iler, 1955), lo que explica la dificultad de su síntesis, lograda por primera vez a partir de óxido de cobre y acetato de amonio tratados en tubo cerrado y a 120°C durante tres años.

La caracterización de crisocola presenta menos problemas por vía química y térmica que por difracción de rayos X. Debido a un grado de cristalinidad variable —muchos ejemplares se han definido como amorfos o criptocristalinos—, el número de reflexiones, así como su posición y anchura, son específicas de cada muestra y difícilmente comparables con exactitud a otra. Así, Doucet (1970), en una síntesis de la crisocola obtiene un producto con características físicas y químicas propias de esta especie, pero el diagrama de rayos X era impreciso y falto de nitidez hasta someter la muestra con agua a ebullición durante 24 horas. Van Oosterwyck-Gastuche (1970) observa sólo una ordenación marcada en la crisocola en la dirección del eje b, con reflexiones tipo $(0, nk, 0)$ y parámetros que oscilan entre amplios márgenes: a, 4,92-6,16; b, 8,85-8,91 y c, 6,4-8,6 \AA ; mien-

tras que Throop y Buseck (1971) sólo encuentran bandas y líneas difusas en los diagramas de rayos X de varias muestras de crisocola con cantidades variables de MnO_2 . El diagrama obtenido por nosotros en la crisocola de Atacama (Chile) presenta una cristalinidad excepcional para este tipo de muestras y contiene todas las reflexiones recogidas en las dos fichas publicadas por la A.S.T.M. más algunas otras no descritas hasta ahora, como se refleja en la tabla IV.

Las propiedades ópticas determinadas en el estudio en lámina delgada y platina universal revelan igualmente una buena cristalinidad. La crisocola aparece en agrupaciones fibroso-radiadas dispuestas en bandas concéntricas como relleno de cavidades en el seno de cristales mayores de atacamita. Los cristales son biáxicos positivos, con $\gamma - \alpha = 0,028$ y ángulo $2V = 15^\circ$.

En las figuras 6 y 7 se ofrecen detalles de su aspecto al microscopio entre polarizadores cruzados.

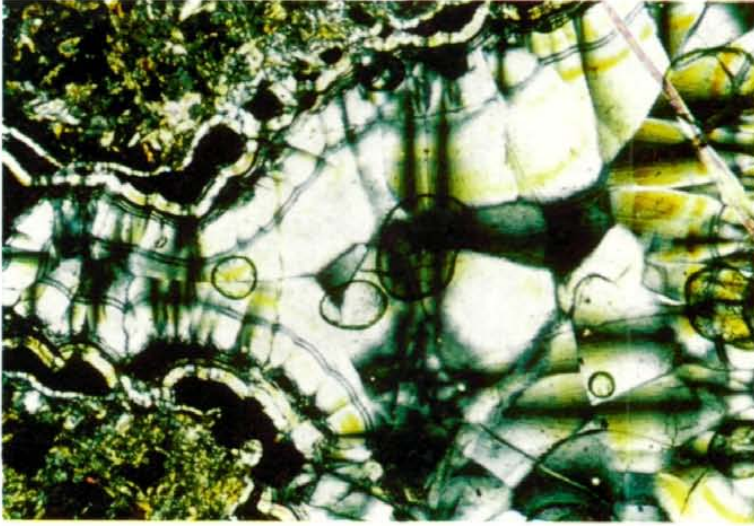


FIGURA 6.—Crecimiento en finas bandas concéntricas de cristales fibroso-radiados de crisocola (Atacama, Chile). Luz transmitida, polarizadores cruzados, 16 x.

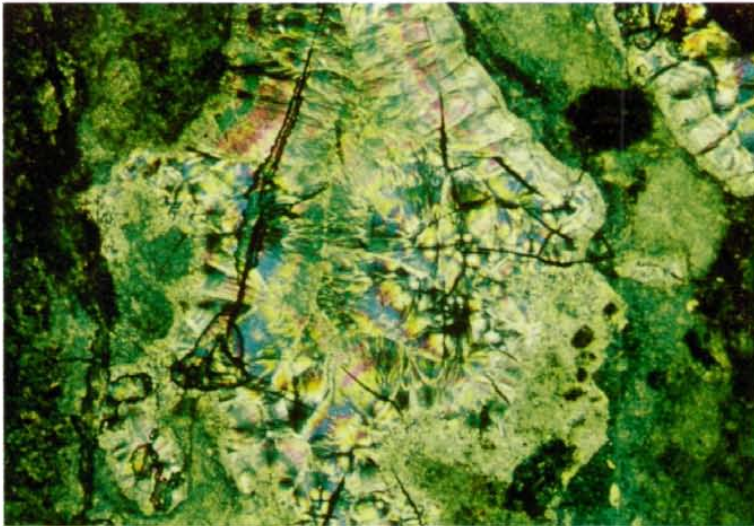


FIGURA 7.—Relleno de cavidades en una atacamita por haces cono-radiados de crisocola, con elevado color de interferencia (Atacama, Chile). Luz transmitida, polarizadores cruzados, 8 x.



TABLA I
DATOS RELATIVOS A LA DESCOMPOSICION TERMICA
DE CRISOCOLA Y BROCAANTINA

<i>Mineral o compuesto</i>	<i>Atmósfera y velocidad de calentamiento (°C/min)</i>	<i>Proceso</i>	<i>Intervalo de descomposición (°C)</i>	<i>Pérdida de masa (%)</i>	ΔT_{max} (°C)
Crisocola	Aire, 5	1.ª Deshidratación	50-230	23,34	108
		2.ª Deshidratación	230-650	4,85	230-660
	N ₂ , 10	1.ª Deshidratación	50-231	23,59	103
		2.ª Deshidratación	231-649	4,72	224-663
	N ₂ , 5	1.ª Deshidratación	50-228	22,94	110
		2.ª Deshidratación	228-630	4,61	230-660
Brocantita	Aire, 5	Deshidratación	200-455	11,88	202-415
		Cristalización	—	—	486
		Descomposición del oxisulfato	650-822	17,72	771
		Descomposición del óxido cúprico	834-975	7,04	970
	N ₂ , 5	Deshidratación	203-451	11,98	204-424
		Cristalización	—	—	485
		Descomposición del oxisulfato	648-827	17,87	780
		Descomposición del óxido cúprico	830-975	7,10	965

TABLA II
 DATOS RELATIVOS A LA DESCOMPOSICION TERMICA DE CRISOCOLA
 Y BROCAANTITA. PARAMETROS CINETICOS

	Orden de reacción		Energía de activación (Kcal/mol)	
	F-C	C-R	F-C	C-R
$\text{CuSiO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow$	0,40	0,0	8,54	7,92
$\text{CuSiO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 2,5\text{H}_2\text{O}$		0,5		9,97
$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow$	1,00	1,0	14,68	15,01
$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{CuO} + 3\text{H}_2\text{O}$				

TABLA III

DIAGRAMA DE POLVO DE BROCAANTITA, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$

Línea	2θ	$d(\text{Å})$	I/I_0	$d(\text{Å})$	(hkl) (1) y (2)
1	10,9	8,11	3	—	—
2	11,5	7,69	2	7,80	110 *
3	12,70	6,96	10	—	—
4	13,50	6,55	20	6,5	200
5	13,75	6,43	9	6,38	200 *
6	14,40	6,14	8	—	—
7	14,95	5,92	4	5,89	1/2 00 *
8	15,90	5,57	35	5,4	210
9	16,70	5,30	4	5,36	210 *
10	17,60	5,03	41	4,96	021, 101
11	18,50	4,79	3	4,77	111 *
12	19,20	4,62	4	—	—
13	20,80	4,26	3	4,25	300 *
14	21,00	4,22	4	—	—
15	22,20	4,00	68	3,91	310, 220
16	22,90	3,88	10	3,90	220, 310 *
17	24,00	3,70	34	3,65	121 *
18	25,00	3,56	7	3,62	5/2 11*
19	25,50	3,49	13	—	—
20	26,10	3,411	5	—	—
21	26,80	3,323	10	3,32	—
22	27,15	3,282	23	3,28	030 *
23	27,40	3,252	26	3,20	400, 130
24	28,20	3,162	7	—	—
25	29,20	3,056	9	3,06	5/2 21 *
26	30,10	2,966	20	2,94	002, 202
27	30,90	2,891	9	2,886	031, 012 *
28	31,90	2,803	5	2,813	131, 112 *
29	32,3	2,769	78	—	—
30	33,90	2,642	16	2,69	420
31	34,20	2,619	48	2,625	231, 212 *
32	34,90	2,569	100	2,53	022, 222
33	35,80	2,506	24	2,46	040, 510
34	37,00	2,427	15	2,421	140
35	38,20	2,354	6	—	—
36	39,20	2,296	12	2,29	240
37	40,70	2,215	19	2,19	030, $\bar{2}32$
38	41,60	2,169	36	2,12	312, $\bar{5}12$
39	42,90	2,106	9	2,07	610
40	43,30	2,087	8	2,07	610
41	43,90	2,069	6	—	—
42	44,50	2,034	7	2,01	530
43	45,60	1,988	13	—	—
44	46,10	1,967	10	1,96	232, $\bar{4}32$
45	48,00	1,894	4	1,89	042
46	49,20	1,850	10	—	—
47	49,60	1,836	16	1,82	332, $\bar{5}32$
48	52,00	1,757	31	1,74	—
49	53,00	1,726	11	—	—
50	54,20	1,691	10	1,67	—

(1), A. S. T. M. 3-282; (2), A. S. T. M. 13-398; las reflexiones señaladas con (*) corresponden a esta última ficha.

TABLA IV
 DIAGRAMA DE POLVO DE CRISOCOLA, $\text{CuSiO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Línea	2 θ	$d(\text{Å})$	I/I_0	$d(\text{Å})$	I/I_0 ⁽¹⁾	$d(\text{Å})$ ⁽²⁾	I/I_0
1	10,6	8,3	10	—	—	8,3	60
2	15,5	5,7	8	—	—	5,72	30
3	20,1	4,41	35	—	—	4,41	10
4	20,4	4,35	38	4,35	100	—	—
5	20,8	4,27	60	—	—	—	—
6	23,5	3,78	30	—	—	—	—
7	24,9	3,57	10	—	—	3,57	5
8	25,4	3,50	25	—	—	—	—
9	26,6	3,35	100	3,36	50	—	—
10	27,4	3,25	30	—	—	—	—
11	29,6	3,01	45	—	—	—	—
12	30,6	2,92	55	2,92	20	2,92	80
13	31,1	2,87	60	—	—	—	—
14	31,9	2,80	60	2,81	20	—	—
15	34,8	2,57	30	—	—	—	—
16	35,9	2,50	25	—	—	2,49	45
17	36,5	2,46	20	2,46	20	—	—
18	38,2	2,35	15	—	—	—	—
19	47,0	1,93	10	—	—	—	—
20	49,5	1,84	20	—	—	—	—
21	50,0	1,82	20	—	—	—	—
22	50,6	1,80	20	—	—	—	—
23	56,4	1,63	35	1,63	10	1,638	45
24	60,4	1,54	25	—	—	—	—
25	62,7	1,48	40	1,48	80	1,494	100
26	70,7	1,33	10	1,32	10	1,334	30
27	72,0	1,31	15	—	—	—	—
28	78,3	1,22	20	—	—	—	—

(1), A. S. T. M. 3-219; (2), A. S. T. M. 11-322.

BIBLIOGRAFIA

- ARANA, R., y GÁLVEZ, J. (1982), *An. Univ. Murcia, Ciencias*, XXXIX (en prensa).
- A. S. T. M. (1947), *Selected Powder Diffraction Data for Minerals*, 1st edn., Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pennsylvania.
- COATS, A. W., and REDFERN, J. P. (1964), *Nature*, 201, 68.
- COCCO, G. (1952), *Periódico Mineral*, 21 (1), 103; C. A., 9476i (1952).
- DOUCET, S. (1970), *C. R. Acad. Sc. Paris*, 270, sér. D, 253.
- FOOTE, H. K., and BRADLEY, W. M. (1913), *Amer. Jour. Sci.*, 36, 180.
- FREEMAN, E. S., and CARROLL, B. (1958), *J. Phys. Chem.*, 62, 394.
- GÁLVEZ, J., y ARANA, R. (1982), *An. Univ. Murcia, Ciencias*, XXXVIII, 153-161.
- ILER, R. K. (1955), *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 324 págs.
- IVANOVA, V. P. (1961), *Zap. Vses. Obshchestva*, 90, 50; C. A., 18455h (1961).
- MARGULIS, E. V. (1962), *Zh. Neorgan. Khim.*, 7, 1811; C. A., 14681e (1962).
- MARTÍNEZ, E. (1964), *Am. Smelting & Refining Co.*, 424; C. A., 5238g (1964).
- NEWBERG, D. W. (1967), *Econ. Geol.*, 62, 932.
- PANNETIER, G.; BREGEAULT, J. M.; DJEGA MARIADASSOU, G., y GRANDON, B. (1963), *Bull. Soc. Chim. France*, 11, 2616.
- PROSSER, A. P.; WRIGHT, A. J., and STEPMENS, J. D. (1965), *Bull. Inst. Mining Met.*, 699, 233.
- RAMAMURTHY, P., and SECCO, E. A. (1970), *Canadian J. Chem.*, 48, 3510.
- ROZINOVA, E. L., and MURATOV, I. G. (1973), *Zap. Vses. Mineral.*, 102 (2), 217; C. A., 33553s (1973).
- SUN, M. S. (1963), *Am. Mineralogist*, 48, 649.
- TARTE, P. (1964), *Comptes rendus*, 258, 592.
- THROOP, A. H., and BUSECK, P. R. (1971), *Econ. Geol.*, 66, 1168.
- VAN OOSTERWYCK-GASTUCHE, M. C. (1970), *C. R. Acad. Sc.*, 271, sér. D, 1837.
- KINCHELL, A. N., and WINCHELL, H. (1951), *Elements of Optical Mineralogy*, Part II, *Description of Minerals*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 551 págs.

