

Síntesis y caracterización de un nuevo material tipo fosfato de cobre

Germán Sierra, Adriana Echavarría, Luz Amparo Palacio**
y Carlos Saldarriaga*

(Recibido el 29 de abril de 2002)

Resumen

Un nuevo fosfato de cobre, con fórmula $\text{CuPO}_4\text{H}_2\text{O}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, fue sintetizado usando el método hidrotérmico a bajas temperaturas y caracterizado mediante difracción de rayos X de polvos, análisis termogravimétrico y análisis químico. El patrón de rayos X se indexó dando como resultado una celda monoclinica con grupo espacial $P2_1/c$ y parámetros de celda: $a = 10,6524(2)$, $b = 8,4730(2)$, $c = 9,2204(2)$ Å, $\beta = 92,43(0)^\circ$ y posee un volumen de $831,47$ Å³.

El análisis termogravimétrico muestra pérdida de peso total del 25,5% entre 70 y 580 °C. Un estudio de estabilidad térmica mostró que el sólido no es estable por encima de los 200 °C y provoca cambios estructurales significativos.

----- *Palabras clave:* fosfatos de cobre, datos cristalográficos, síntesis hidrotérmica.

Synthesis and characterization of a new copper phosphate

Abstract

A new copper phosphate, $\text{CuPO}_4\text{H}_2\text{O}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, was synthesized using a low temperature hydrothermal method, and characterized by powder x-ray diffraction, thermogravimetric analysis and chemical analysis. The X-ray pattern was indexed giving a monoclinic cell with space group $P2_1/c$, and $a = 10,6524(2)$, $b = 8,4730(2)$, $c = 9,2204(2)$ Å, $\beta = 92,43(0)^\circ$ and $V = 831,47$ Å³.

Thermal stability studies shown that the solid is not stable above 200 °C causing big structural changes.

----- *Key words:* copper phosphate, crystallographic data, hydrothermal synthesis.

* Instituto de Química, Universidad de Antioquia.

** lpalacio@jaibana.udea.edu.co. A.A. 1226. Medellín, Colombia.

Introducción

Los sólidos inorgánicos tipo fosfatos de cobre son de especial interés en aplicaciones catalíticas por sus propiedades estructurales, ya que el metal puede adoptar diferentes coordinaciones dependiendo de su estado de oxidación; además sus grandes poros, algunos de ellos con propiedades hidrofóbicas o hidrofílicas, los hacen de gran utilidad en procesos de separación actuando como agentes selectivos [1].

Los fosfatos de cobre son materiales que se encuentran en forma natural como la libetenita, $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$, y tienen gran acogida para usos ornamentales por sus colores; además son utilizados como complementos vitamínicos entre otros usos alimenticios; industrialmente son utilizados en reacciones de oxidación parcial de metano [2], en la oxidación de ácido isobutírico a metacrílico [3] y en la dehidrogenación de hidrocarburos, etc.

La investigación de los fosfatos de cobre y en especial de sus híbridos, corresponde principalmente a los trabajos de Bujoli [4] y colaboradores y de Clearfield y colaboradores [5]; el cobre posee varios tipos de coordinaciones y generalmente los CuP ofrecen propiedades magnéticas que varían de acuerdo con la temperatura.

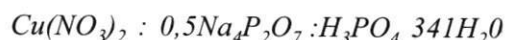
En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de un nuevo material tipo fosfato de cobre, designado con el código CuPs50b, el cual fue preparado en el laboratorio por el método hidrotérmico.

Procedimiento experimental

Se hizo un trabajo exploratorio en las síntesis de nuevos fosfatos de cobre utilizando el método hidrotérmico usado en la preparación de zeolitas [6, 7], donde los parámetros que se variaron fueron: composición, tiempo y temperatura.

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico. La síntesis de la fase CuPs50b se realizó utilizando el siguiente procedimiento: se preparó una solución con 2,23 g de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

(CARLO ERBA) en 30 ml de agua, la cual se homogeneizó magnéticamente durante cinco minutos; a esta solución se le adicionó 0,68 ml de H_3PO_4 (CARLO ERBA, aq. 85 wt.%) con agitación permanente. En un beaker aparte se preparó otra solución con 2,32 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (BAKER ANALYZER) en 30 ml de agua agitando durante cinco minutos. La solución de fósforo se añadió a la de cobre y se agitó durante una hora para dar como resultado un gel de pH = 1, de color azul claro y una composición igual a:



El gel se cargó en un reactor de acero inoxidable con recubrimiento interno de teflón hasta un 50% de su capacidad, y se calentó a 100 °C en un horno de convección durante cuarenta y cinco horas, luego de lo cual se retiró y fue enfriado súbitamente con agua. El producto de color azul claro fue filtrado, lavado hasta pH neutro y finalmente se secó a 80 °C.

Los datos de difracción de rayos X utilizados en los estudios cristalográficos se obtuvieron en un difractómetro SIEMENS D5000 con fuente de cobre ($\text{CuK}_{\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$) operado a 40 kV y 20 mA, en un rango de 3 a 89,98° (2θ), con un paso de 0,02°/paso y tiempo de paso de 8 seg/paso. Para el análisis de estabilidad térmica se usó 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° (2θ) a 2°/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.

Resultados y discusiones

Caracterización

Una precharacterización del sólido bajo el microscopio binocular no mostró hábito reconocible.

Difracción de rayos X

Haciendo una búsqueda exhaustiva en la literatura y en las bases de datos de patrones de difracción de rayos X, se comprobó que la fase cristalina CuPs50b, cuyo difractograma de rayos X se muestra en la figura 1, es un nuevo material. Los valores *h*, *k* y *l* para las reflexiones indicadas se muestran en la tabla 1.

Tabla 1 Indización del fosfato de cobre CuPs50b

<i>d</i> (Å)	<i>h</i> 0	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ (°)
10,611	100	1	0	0	8,326
6,200	6	1	1	0	13,365
6,228	10	0	1	1	14,208
5,444	42	-1	-1	-1	16,268
5,313	93	1	1	1	16,672
4,603	6	0	0	2	19,268
4,236	3	0	2	0	20,953
4,165	1	1	0	2	21,317
4,100	1	-2	1	1	21,657
4,044	2	0	1	2	21,960
3,989	16	2	1	1	22,264
3,934	5	1	2	0	22,582
3,828	3	-1	-1	2	23,215
3,734	6	1	1	2	23,812
3,639	4	-1	-2	1	24,440
3,552	26	3	0	0	25,053
3,410	11	2	0	2	26,111
3,280	11	-2	-1	2	27,167
3,163	37	2	1	2	28,191
3,146	27	-2	2	1	28,347
3,118	14	0	2	2	28,605
3,014	6	-1	-2	2	29,611
2,968	6	1	2	2	30,084
2,870	7	-3	0	2	31,136
2,753	5	3	0	2	32,493
2,720	22	3	2	0	32,900
2,699	8	0	3	1	33,158
2,657	13	2	2	2	33,703
2,623	17	-1	-3	1	34,152
2,581	4	-2	-1	3	34,731
2,495	6	2	3	0	35,970
2,421	25	-2	3	1	37,113
2,409	8	0	3	2	37,296
2,303	2	0	0	4	39,078
2,284	1	-3	-1	3	39,418
2,254	10	4	2	0	39,970

Análisis termogravimétrico

El termograma para muestra CuPs50b se presenta en la figura 2, en la cual se observan tres eventos: el primero desde 40 hasta 100 °C con pérdida de peso del 15%, representa la pérdida de humedad del material; un segundo evento desde 220 hasta 260 °C, con pequeña pérdida de peso de 2% y el tercero desde 260 hasta los 430 °C con pérdida de peso del 8,2%. Estos dos últimos representan la evolución del agua estructural. Debido a que la pérdida de agua requiere energía, estos eventos se ven representados en el DSC (figura 2) como picos endotérmicos.

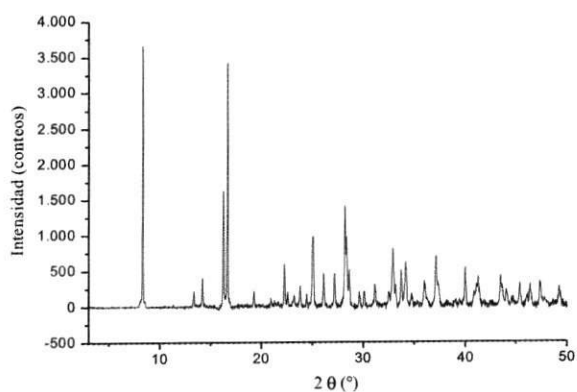


Figura 1 Difractograma del fosfato de cobre CuPs50b

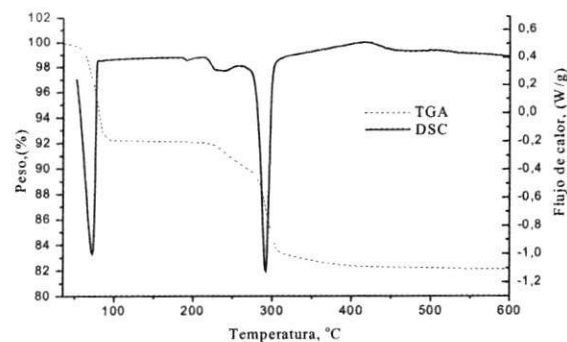


Figura 2 TGA y DSC del fosfato de cobre CuPs50b

Análisis elemental

Los porcentajes de Cu, P, Na y H₂O obtenidos por absorción atómica y TGA se muestran en la tabla 2; con estos datos se dedujo la fórmula del compuesto:



Tabla 2 Composición del fosfato de cobre CuPs50b

	Cu	P	Na	H ₂ O
% Teórico*	37,7	18,37	0	10,68
% Experimental	35,9	17,20	0	10,20

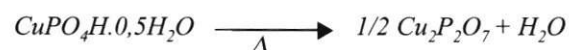
* Calculado a partir la fórmula propuesta.

Estabilidad térmica

Con el fin de determinar las transformaciones en el sólido por efecto de la temperatura se calcinó la muestra a 200, 300 y 450 °C durante dos horas a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min; luego a cada material calcinado se le realizó difracción de rayos X, cuyos resultados se muestran en la figura 3.

De la figura 3 se concluye que el sólido es estable térmicamente hasta los 200 °C, temperatura a la cual aparecen y desaparecen líneas en el difractograma indicando cambios estructurales significativos. Esto concuerda perfectamente con lo mostrado en el TGA, en donde a esta temperatura comienza la desorción del agua, ocasionando un colapso en la estructura.

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



La fase original se transforma en el fosfato de cobre Cu₂P₂O₇ [8], lo que se corroboró comparando el patrón de la muestra calcinada a 450 °C con el patrón reportado en la base de datos PDF (código 44-0182).

La diferencia de intensidades entre los patrones de difracción de rayos X de la muestra sin calci-

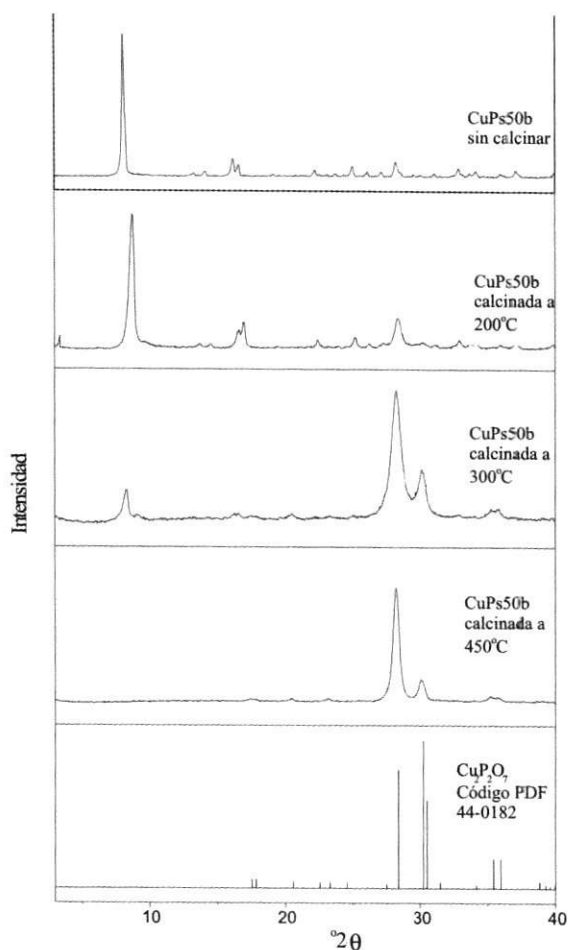


Figura 3 Estabilidad térmica del material CuPs50b

nar ilustrada en la figura 1 y la parte superior de figura 3, se atribuye a la calidad del difractómetro utilizado para la obtención del patrón.

Indización del patrón de difracción de rayos X

En este proceso se utilizó el programa WINPLOT [9] para la determinación exacta de las posiciones de los picos y se obtuvo un total de cuarenta y nueve reflexiones. Para la indización y determinación de parámetros de celda fue utilizado el programa CRYSFIRE [10], que chequea los valores de 2θ encontrados mediante varias subrutinas de indización. Entre ellas se eligieron ITO [11] y TERROR [12]; la mejor solución fue encontrada con ITO, lo que mostró una figura de mérito de 33,7 (ver tabla 3).

Tabla 3 Resumen de los datos obtenidos en CRYSFIRE

Figura de mérito	Programa de indización	Parámetros de celda					
		a	b	c	α	β	γ
33,7	ITO	10,6496	8,4827	9,2252	90,00	92,39	90,00
32,0	TREOR	10,6498	8,4701	9,2161	90,00	92,45	90,00
17,5	ITO	9,2666	10,71219,	1022	94,82	94,34	87,12
9,0	TREOR	21,2834	12,47458,	4725	90,00	90,00	90,00

Mediante el programa CHECKCELL [13] se refinaron los parámetros de la celda y se encontró el mejor grupo espacial.

En la tabla 4 se reportan los datos cristalográficos del material.

Tabla 4 Datos cristalográficos del fosfato de cobre CuPs50b

Fórmula	Cu(PO ₄)H _{0,5} H ₂ O
Sistema	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
a (Å)	10,6524 (2)
b (Å)	8,4730 (2)
c (Å)	9,2204 (2)
β (°)	92,4300 (0)
V	831,4700 Å ³
Dexp (g/cm ³)	2,6900
Dcalc (g/cm ³)	2,9000
Z	8,0000

Cálculo de la densidad

Densidad experimental

Para materiales porosos, los métodos convencionales de cuantificación de densidades de sólidos no son eficaces ya que el fluido en que la muestra es sumergida no penetra totalmente en los poros del material y el volumen desplazado no es el real.

Una técnica desarrollada por Jean Louis Guth y Joel Patarrin del Laboratoire de Materiaux Mineraux de L'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse de Francia, consiste en lo 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:

$$D_m = \frac{(M_3 - M_1)(M_2 - M_1)}{V_p(M_2 - M_1 - M_4 + M_3)}$$

V_p : volumen del picnómetro.

M_1 : peso del picnómetro vacío.

M_2 : peso del picnómetro más agua.

M_3 : peso del picnómetro más sólido.

M_4 : peso del picnómetro más sólido más agua.

D_m : densidad del sólido.

Densidad calculada

Para determinar de la densidad calculada se utilizó la siguiente fórmula:

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

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 este se realiza el cálculo para la densidad calculada. Para nuestro caso $Z = 8$ y $D_{exp} = 2,69$ g/cm³.

Conclusiones

Se obtuvo un nuevo fosfato de cobre con fórmula CuPO₄·H₂O por medio de síntesis hidrotérmica a una temperatura de 100 °C y tiempo de cristalización de 45 h. La nueva fase es estable térmicamente hasta los 220 °C, temperatura en la cual la estructura colapsa. El material cristalino tiene simetría monoclinica, con volumen de celda unitaria de 831,47 Å³.

Agradecimientos

A la doctora Rosa M. Llusar por su amable colaboración en la recolección de datos de difracción de rayos X para la muestra CuPs50b, en el Departamento de Ciencias Experimentales de la Universidad de Jaume I (Castellón, España).

Referencias

1. Choudhury, A. and Natarajan, S. *International Journal of Inorganic Materials*. 2, 217. 2000.
2. Alptekin, G. Herring, A. M. Williamson, D. L. And Ohno, TR. *Journal of Catalysis*. 181, 104. 1999.
3. Vedrine, J. C. Millet, J. M. M. and Borshch, S. *Nouvo Cimento della Societa Italiana de Fisica D-condense Mater Atomic Molecular & Chemical Physics Fluids Plasma Biophysics*. 19, 1759. 1997.
4. Le Bideau, J. Payen, C. Palvadeu, P. BuJoli, B. *Inorg Chem*. 33, 4885. 1994.
5. Poojary, D. M. Zhang, B. and Clearfield, A. *Journal Am. Chem Soc*, 119, 12550. 1997.
6. Kumar, R. and Bhaumik, A. *Nature*. 381, 298. 1996.
7. Jansen, J. C. and Wilson, S. T. *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier, 58, 77, 1991.
8. Eysler, W. Wetzel, A. *Mineral-Petrogr.* Institut. University Heidelberg. Germany Robertson. B. Calvo. C.1992.
9. Roisnel, Thierry and Rodrigez Carvajal, J. WINPLOT. Laboratoire de Chemie du Solide et Inorganique Moleculaire (UM126511), Université de Rennes 1, 35042 Rennex Celdex (France) 2000.
10. Shirley, R. "The CRYSFIRE System for Automatic Powder Indexing: User's Manual," *The Lattice Press*. 41 Guildford, Surrey GU2 5NL. England, 1999.
11. Visser, J.W. J. *Appl. Crystallogr.* 2, 89. 1969.
12. Werner, P. E, Eriksson, L. and Wegtdahl, M. J. *Appl. Crystallogr.* 18, 370. 1985.
13. Jean Laugier et Bernard Bochu. CHECKCELL, Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG) Domaine Universitaire BP 46. 38402 Saint Mart in d'Héres. 2000.