

ESTUDIO DE LA DESHIDROXILACIÓN EN EL ÓXIDO FÉRRICO HIDRATADO DENOMINADO LIMONITA

P. R. Palacios^a, L. De Los Santos Valladares^b, A. Bustamante^a, J.C. González^{c*}

RESUMEN

Completamos la caracterización del compuesto denominado limonita ($\text{FeO}[\text{OH}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$) mediante el análisis térmico a temperaturas comprendidas desde temperatura ambiente hasta 1000°C ; así como el análisis de la composición química a través de medidas de dispersión de energía de rayos X y el estudio de las bandas de absorción en el infrarrojo en el rango de energías de 600 a 4000 cm^{-1} . Los resultados indican un marcado proceso endotérmico alrededor de 264°C , el cual corresponde al cambio de estructura de goetita ortorrómbica ($Pbnm$) a hematita romboédrica ($\bar{R}3c$). Además, se detecta tres puntos de inflexión en la pérdida porcentual de masa a las temperaturas de 50 , 190 y 290°C . Estos cambios están fuertemente relacionados con la deshidroxilación de la fase limonita a goethita, $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$, y posteriormente a hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Palabras clave: óxido férrico hidratado, espectroscopía infrarroja, análisis termogravimétrico, análisis térmico diferencial.

STUDY OF THE DEHYDROXYLATION IN THE HYDRATED FERRIC OXIDE NAMED LIMONITE

ABSTRACT

We completed the previous characterization of the compound named limonite ($\text{FeO}[\text{OH}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$) with the analysis of thermal behavior at temperatures from ambient to 1000°C , as well as their chemical analysis through the measurements of energy dispersive X-ray and the study in the infrared region in energy range from 600 to 4000cm^{-1} . The results show a sharp endotherm peak around 264°C , it corresponds to the structure change of the orthorhombic goethite ($Pbnm$) to rhombohedra hematite ($\bar{R}3c$). Moreover, we found three inflexion points in the percentage of mass loss at temperatures of 50 , 190 and 290°C . These changes are closely related to the deshydroxylation of limonite to goethite, $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$, phases and subsequently to hematite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Key words: hydrated ferric oxide, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, differential thermal analysis.

INTRODUCCIÓN

Los minerales en fase sólida encontrados en los suelos de los andes peruanos están formados mayoritariamente por silicatos y óxidos metálicos^{1,2}. Cuando dichos minerales entran en

^a Laboratorio de Cerámicos y Nanomateriales, Facultad de Ciencias Físicas, UNMSM, Lima 1, Perú.

^b Laboratório de Supercondutividade e Materiais Avançados, Departamento de Física Universidade Federal de Pernambuco 50670-901, Recife, Brasil.

^{c*} Grupo de Investigación de Superficies, Intercaras y Láminas Delgadas, Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla – CSIC – Univ. Sevilla. Calle Américo Vespucio 49, Isla de la Cartuja. 41092 Sevilla, España. e-mail: juanc.gonzalez@icmse.csic.es

contacto con moléculas de agua, se produce en la superficie una activación de la interface sólido-líquido (óxido-agua). El proceso químico consiste en una hidrólisis de las moléculas de agua que dependen del carácter ácido o básico de los átomos superficiales de los óxidos y silicatos. Por lo tanto, los átomos del metal actúan como sitios ácidos de Lewis³, aceptando electrones, mientras que los átomos de oxígeno actúan como sitios básicos de Lewis, cediendo electrones³. De esta manera en la interface sólido-líquido, las moléculas de agua se disocian generando: por un lado los aniones hidroxilo que se unen al metal, por otro lado, los iones de hidrógeno se acoplan a los oxígenos, como se esquematiza en la figura 1(a)-(c) para el caso de la superficie del óxido de silicio, SiO_2 . Este proceso da lugar a la hidroxilación de la superficie de los óxidos metálicos y silicatos, en nuestro caso los óxidos férricos hidratados: limonita ($\text{FeO}[\text{OH}].n\text{H}_2\text{O}$) y goethita $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$. La hidroxilación es una reacción química en la cual se introduce un grupo hidroxilo (OH) en el compuesto (figura 1c). Una vez hidroxilada la superficie del mineral, la humectación o el contacto con el agua produce disociación o protonación de la superficie del óxido y el silicato hidratado, generándose así una carga superficial. Por un lado, en los suelos con pH elevados ($\text{pH} > 6$) ocurre la disociación produciéndose carga negativa en la superficie, por otro lado en suelos con pH ácidos ocurre la protonación y la consiguiente aparición de una carga positiva, tal como es el caso de los suelos afectados por vertidos ácidos de las minas ($\text{pH} < 3$).

Además, es posible retirar los grupos OH de la superficie del compuesto a través de un proceso denominado deshidroxilación. Este proceso es la transformación estructural que conlleva a la destrucción de los grupos OH en la estructura, o a la pérdida del agua en el material cristalino, mediante un proceso de reducción que se puede conseguir a través de un proceso térmico.

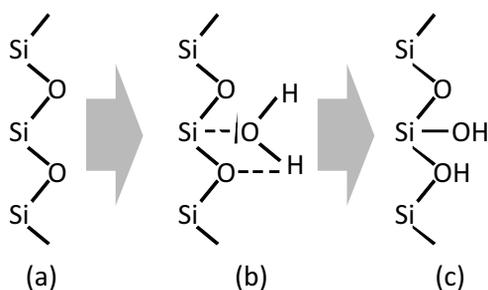


Figura 1. Esquema del proceso de hidroxilación, (a) superficie del óxido de silicio, (b) activación de la superficie con una molécula de H_2O , e (c) hidroxilación de la superficie.

Un buen ejemplo de un mineral naturalmente hidroxilado, es el compuesto denominado limonita, procedente de Taraco⁴. Dicho mineral, de variedad terrosa, perteneciente a la familia de los óxidos férricos hidratados cuya fórmula química es $\text{FeO}[\text{OH}].n\text{H}_2\text{O}$ ⁵. El contenido de moléculas de agua en este mineral proviene por adsorción o capilaridad a través de los poros o grietas de los granos; esto, debido a la exposición del mineral a un lugar húmedo o con mucha humectación, como clima lluvioso, cercanía de un río y presencia de neblina. Las potenciales aplicaciones industriales de la limonita se encuentran, por ejemplo, en pigmentos, recubrimiento cerámico, cosméticos, así como materia prima para la obtención de hierro. En todos estos casos interviene un proceso térmico y por ende la pérdida directa de grupos

hidroxilos (OH). Por lo tanto, es muy pertinente conocer su comportamiento a través de un análisis térmico, preferiblemente desde la temperatura ambiente hasta 1000°C; así como también detectar las bandas de absorción en el infrarrojo de los óxidos férricos hidratados o anhidros a temperatura ambiente. En este trabajo se presenta dichos análisis los cuales son complementarios a su caracterización estructural reportados anteriormente⁴.

PARTE EXPERIMENTAL

La muestra de limonita bajo estudio es la misma que se utilizó en el análisis estructural⁴. Las micrografías se obtuvieron a través de un microscopio electrónico de barrido (MEB) Phillips XL30, el cual tiene acoplado un detector de dispersión de energías de rayos X (EDX). Las medidas de absorción en el infrarrojo se realizaron a temperatura ambiente en un espectrofotómetro JASCO FT-IR-6200 en configuración de reflexión total atenuada. Los análisis de termogravimetría (ATG) y térmico diferencial (ATD) se realizaron en un analizador térmico simultáneo TG/ATD/CDB/TA Instruments Q600 bajo una atmósfera reactiva de aire. Se utilizó 14,41mg de muestra, la cual fue analizada en el intervalo de temperatura ambiente a 1000°C, utilizando una razón de calentamiento de 10°C por minuto. Para la obtención del termograma por ATD se aplicó el método estándar el cual consiste en usar uno de los dos crisoles de alúmina como referencia respecto al otro que contiene la muestra.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 2 muestra la imagen por MEB donde se observa el carácter granular de la muestra. Al retirar la muestra del haz de electrones no se observó ninguna transformación cromática del color amarillo característico de la fase limonita. Se observa, además, en la figura 2 la elección de cuatro partículas denotadas por las letras A, B, C y D a las cuales se realizó un análisis químico por dispersión de energía de rayos X. El tamaño de las partículas está en el orden de las micras a centenas de micras.

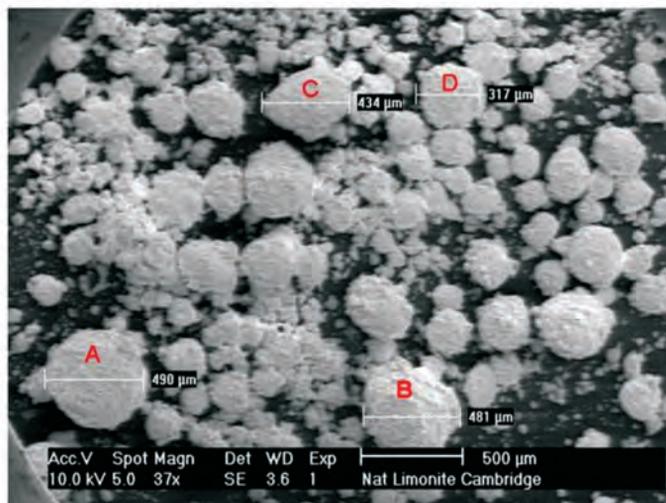


Figura 2. Micrografía por MEB de la muestra limonita.

Por otro lado, en la figura 3 se presenta los espectros de dispersión de energía de rayos X en el rango comprendido entre 0 a 7eV. Se observa claramente las señales de los elementos químicos Fe, O y Si, así como también una señal débil de aluminio (Al~1,5eV) que proviene de la alúmina (Al_2O_3) como impureza. Ésta señal se encuentra en el límite de detección del equipo. Las figuras 3(a)-(d) corresponden a los espectros de EDX de los granos A-D de la figura 2, respectivamente. Además, la figura 3(e) es el espectro de EDX correspondiente a toda la muestra bajo el haz de electrones a baja magnificación (37x).

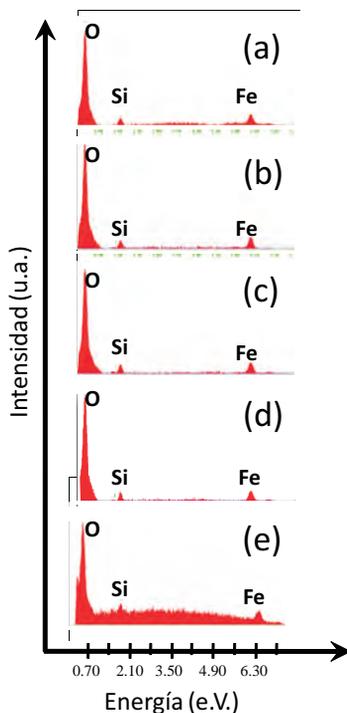


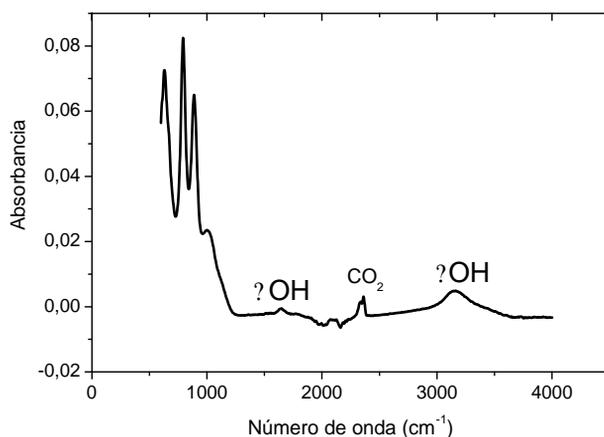
Figura 3. Espectros de Energía de Dispersión de Rayos X. (a)-(d) Para los granos mostrados en la figura 2, y (e) espectro completo de toda la muestra de la imagen de MEB.

La cuantificación de los elementos que componen el compuesto a través de su porcentaje en peso, como también atómico, se muestran en la tabla 1. Se puede observar que la mayor proporción se encuentra en los átomos de Fe y O, los cuales son los componentes principales del óxido férrico hidratado ($FeO[OH].nH_2O$). Además, estos átomos de Fe y O representan un 96% en peso del compuesto, resultado que era de esperarse por ser la limonita un óxido férrico hidratado. También la detección de la señal de silicio está en clara concordancia con los resultados⁴ de difracción de rayos X donde se detectó trazas de SiO_2 .

Tabla 1. Cuantificación de los elementos analizados por EDX.

Elemento	% Peso	% Atómico
Fe	64,89±1,20	35,62±0,99
O	31,59±0,69	60,52±0,66
Si	3,05±0,18	3,32±0,17

La figura 4 presenta el espectro de absorción en el infrarrojo. Los enlaces OH son muy fáciles de observar en el infrarrojo y nos servirán para caracterizar las bandas de absorción. Por encima de 1200cm^{-1} se detecta las bandas correspondientes a las moléculas de agua, las cuales se manifiestan a $\sim 1600\text{cm}^{-1}$ (δOH) y $\sim 3100\text{cm}^{-1}$ (νOH) debido a la presencia de nH_2O moléculas que contiene el óxido férrico hidratado. La banda a 3100cm^{-1} es atribuible a la fuerte interacción que ocurre entre los hidroxilos de la limonita. Además, se observa la señal característica de CO_2 en $\sim 2300\text{cm}^{-1}$ donde podemos argüir que dicha banda puede ser originada por el CO_2 circundante de la atmósfera (pues las medidas no se realizaron en vacío); u originadas por burbujas de CO_2 atrapadas entre los poros o grietas de los granos. Para poder descartar la presencia de CO_2 se necesita realizar la medida en vacío.

**Figura 4.** Espectro de absorción de la limonita mediante la espectroscopía FT-IR.

Por otro lado, las bandas correspondientes a los óxidos de hierro hidratado y anhidro se pueden observar a frecuencias por debajo de 1200cm^{-1} , las cuales se muestran en el ajuste realizado con gaussianas en la figura 5, y se encuentran descritos en la tabla 2. Notamos principalmente las bandas pertenecientes a la fase goetita⁶ ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$) con su vibración del enlace Fe-O en modo *stretching* (tensión) a 630cm^{-1} , y dos vibraciones de los enlaces Fe-O-H en modo *bending* (flexión) a 793 y 885cm^{-1} , además de la fase hematita⁶ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) cuyas vibraciones del enlace Fe-O se presenta a 665 y 838cm^{-1} ; también se observa la existencia de la fase maghemita⁷ ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) con vibración del enlace Fe-O a 729cm^{-1} ; sin embargo, es posible

que el hombro por debajo de la frecuencia de 630cm^{-1} el cual le hemos atribuido a la presencia de la fase magnetita⁸ (Fe_3O_4) por su banda a 590cm^{-1} , quizás sea también una banda correspondiente a la fase maghemita la cual también se presenta a 590cm^{-1} , debido a que las medidas empiezan a la frecuencia de 600cm^{-1} . Además, la existencia de un hombro a 1120cm^{-1} correspondiente al cuarzo⁹ (SiO_2) por su vibración Si-O-Si implica que éste se encuentra en forma libre y no está unida a la estructura de la limonita. Finalmente, los resultados obtenidos por la espectroscopía infrarroja son congruentes con los resultados obtenidos por EDX de la tabla 1.

Aunque en nuestro trabajo previo⁴ no se detectó trazas de las fases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 y/o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ por difracción de rayos X ni por la espectroscopía μ -Raman a temperatura ambiente, estos nuevos resultados obtenidos por espectroscopía infrarroja no están en discordancia, por lo cual podemos argüir que dichas fases muy probablemente se encuentren como impurezas en el compuesto limonita, pero cabe mencionar dos situaciones: por una parte las posibles cantidades de material de dichos compuestos están por debajo del límite de detección de la difracción de rayos X, cuya resolución es del orden de milímetros. Por otro lado, la espectroscopía micro-Raman es una técnica espectroscópica con una resolución de micras y la intensidad de la señal Raman está directamente relacionada con el volumen de muestra que produce el esparcimiento Raman; entonces el tamaño de los dominios de las fases anteriormente expresadas sean de un orden mucho menor a las micras no siendo posible su detección al caer en el límite de detección de la técnica. Por lo tanto, hemos explotado la sensibilidad de la espectroscopía infrarroja a las vibraciones de los enlaces metal-oxígeno en la caracterización de los óxidos férricos hidratados y anhidros para complementar la caracterización del compuesto limonita.

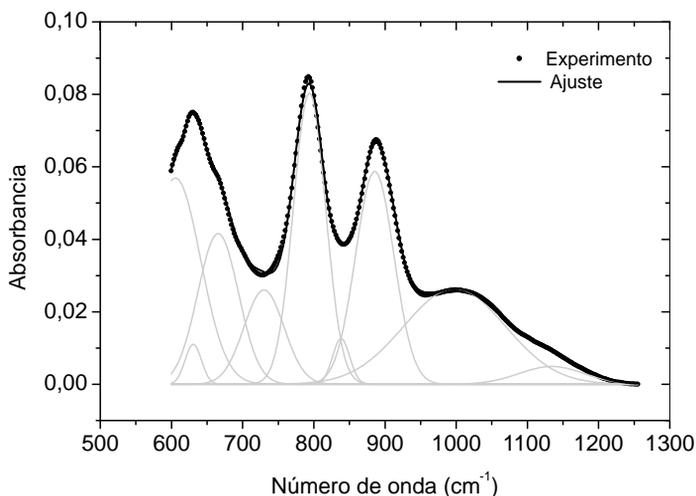


Figura 5. Espectro de absorción ajustado en el rango de 600 a 1250cm^{-1} .

Tabla 2. Resultado del ajuste del espectro de infrarrojo

Compuesto	Frecuencia (cm ⁻¹)	Vibración	Referencia
Fe ₃ O ₄	605	Fe-O	8
α-FeO(OH)	630	Fe-O	6
α-Fe ₂ O ₃	665	Fe-O	6
γ-Fe ₂ O ₃	729	Fe-O	7
α-FeO(OH)	793	Fe-O-H	6
α-Fe ₂ O ₃	838	Fe-O	6
α-FeO(OH)	885	Fe-O-H	6
α-Fe ₂ O ₃	1000	Fe-O	6
SiO ₂	1120	Si-O-Si	9

En la figura 6 se presenta los análisis térmicos- gravimétricos y diferencial. El análisis termogravimétrico (ATG) muestra una pérdida total de peso de aproximadamente 13% hasta los 1000°C. Se ha dividido la curva de ATG en cuatro partes, representando la parte (i) el inicio de la deshidroxilación con la pérdida de moléculas de agua en la superficie o grietas de la fase limonita convirtiéndose a la fase goethita con una inflexión en la curva a 50°C. La parte (ii) se interpreta como una continua deshidroxilación de la fase goethita por la pérdida continua de agua retenida por capilaridad en los poros con una segunda inflexión a 190°C. La parte (iii) revela la transformación de fase de la estructura goethita a la estructura hematita con una tercera inflexión a 290°C en clara concordancia con los resultados⁴ de difracción de rayos X y μ-Raman. Finalmente, la parte (iv) nos muestra la fase hematita con una señal que no se estabiliza por el reordenamiento o movilidad de los átomos de oxígeno en la estructura en el rango de 300 a 1000°C, lo cual se traduce en un ensanchamiento del perfil de la hematita¹⁰ en la difracción de rayos X. Asimismo, en la curva del análisis térmico diferencial (ATD) exhibe un doble pico en correspondencia con el proceso de deshidroxilación y un posterior decrecimiento lineal del peso hasta los 1000°C.

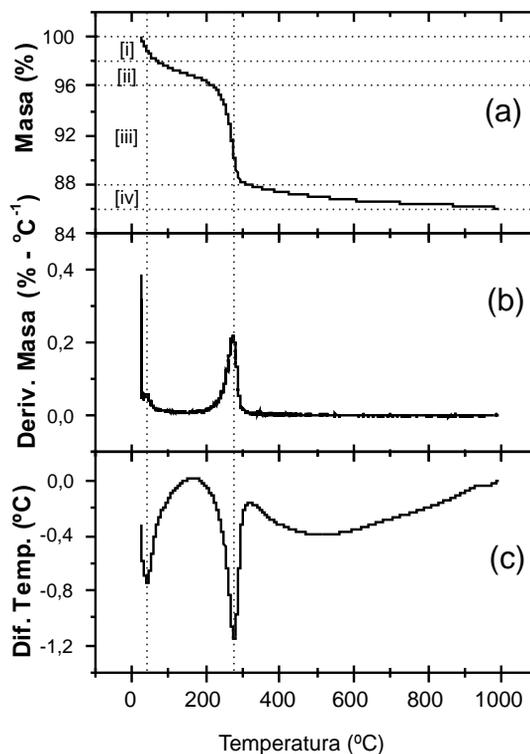
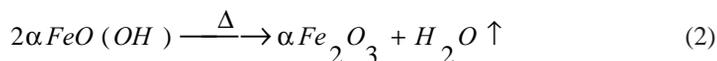
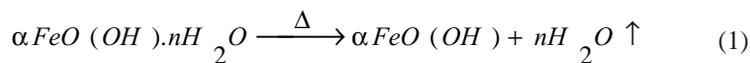


Figura 6. (a) Curva termo-gravimétrica, (b) derivada de la curva TG, y (c) análisis térmico diferencial (ATD).

Además, debemos señalar que en la curva de ATD se muestra un intenso pico endotérmico entre 210 y 300°C y otro menor entre 30 y 60°C. El pico más intenso representa la deshidroxilación de la fase goethita para formar la hematita, mientras el primero es la transformación total de la limonita en goethita. La temperatura de descomposición del pico se ha encontrado a 264°C con una pérdida en peso en el ATG de ~ 8%. Entonces como resultado del proceso de deshidroxilación del compuesto limonita se produce la destrucción de los grupos OH en la estructura y su posterior transformación estructural de la fase goethita con grupo espacial ortorrómbico (*Pbnm*) a la fase hematita de grupo espacial romboédrico¹¹ ($\bar{R}3c$), por lo cual proponemos las ecuaciones (1) y (2) que describen la deshidroxilación de la fase limonita y la fase goethita, respectivamente, convirtiéndose posteriormente en la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.



Esta pérdida de los enlaces de agua se traduce entonces en un incremento en la porosidad, área superficial y densidad, esta última reflejada en la tabla 3. Por lo tanto, durante el proceso de deshidroxilación de la limonita (goethita) además de producirse la pérdida de los grupos OH, se incrementa la porosidad, área superficial, y finalmente un incremento en la densidad del material.

Tabla 3. Densidad de los elementos bajo estudio.

Compuesto	Densidad(g/cm³)	Referencia
Limonita	3,65	5
Goetita	4,26	12
Hematita	5,26	13

La temperatura de descomposición de la fase goethita encontrada en este trabajo (264°C) es menor en comparación con los reportados por Schwertmann¹⁴ a 385°C, Swany¹⁵ a 337°C y F. O'Connors¹⁶ a 300°C, indicando que el tamaño de partículas es menor a las máscas. Esto es debido a que los valores altos de temperaturas de descomposición está asociada con la calidad de la fase, es decir, una fase goethita altamente cristalina. La detección de una menor temperatura de descomposición encontrada en este estudio es indicativa de una pobre estructura cristalina de la fase goethita por el continuo proceso de deshidroxilación.

CONCLUSIONES

- El análisis elemental de EDX-MEB confirma la presencia de hierro, oxígeno y silicio, en menor medida aluminio (1,5eV), señal que proviene de la alúmina (Al₂O₃) como impureza en el compuesto, además del SiO₂. Los cambios por proceso térmico del óxido férrico hidratado a un óxido férrico anhidro han sido revelados a través de un fuerte proceso endotérmico cuyo máximo se encuentra a 264°C. Los resultados del análisis térmico nos han permitido proponer ecuaciones que describen cualitativamente el proceso de deshidroxilación. El proceso de deshidroxilación del compuesto limonita va acompañado de una transformación de fase, aumento de la porosidad y un incremento de la densidad del óxido férrico.

AGRADECIMIENTO

A. Bustamante agradece a la Ing. Julieta Cabrera por las muestras cedidas. L. De Los Santos Valladares agradece al Programa Nacional de Pos-Doctorado CAPES- PNPd/2011 de Brasil. Finalmente, JC González agradece al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (España) por su contrato JAE-Doc (2009-2012) en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla – CSIC – Universidad de Sevilla.

BIBLIOGRAFÍA

1. Xavier Domènech, José Peral P. Química ambiental de sistemas terrestres. Cap. 2. Pág. 39. Ed. Reverté S. A. 2006.
2. Martín Cantera C, Córdoba García R, Jane Julio C, Nebot Adell M, Galán Herrera S, Aliaga M et. al. *J Am Chem Soc* 1997; 109 (19): 744-748.
3. Trujillo C, Peña V. *Rev. Inv. Fis.* 2000; 3: 32
4. Smart L, Moore E. Química del estado sólido: una introducción. Cap.5, pág. 191. Ed. Addison-Wesley Iberoamericana. 1995.
5. Palacios PR, Bustamante A, González J C. *Rev. Inv. Fis.* 2010; 13: 101302102.
6. Mollfulleda Borrell J. *Minerales: descripción y clasificación.* Pag. 247. Ed. Omega S.A. 1996.
7. Zic M, Ristic M, Music S. *J. Mol. Struct.* 2007; 834-835: 141.
8. Janzen C, Roth P, Rellinghaus B. *J. Nanoparticle Res.* 1999; 1: 163.
9. Shu Z, Wang S. *Journal of Nanomaterials.* doi:10.1155/2009/340217.
10. Klevenz M, Wetzel S, Möller M, Pucci A. *Appl. Spect.* 2010; 64: 298.
11. Pourghahrani P, Forsberg E. *Int. J. Miner. Process* 2006; 79: 106.
12. Blake R L, Hessevick R E, Zoltai T, Finger L. *Am. Mineralogist* 1966; 51: 123.
13. Powder Diffraction File 01-081-0464
14. Powder Diffraction File 01-086-2368
15. Schwertmann U, Schulze D G, Murad E. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1982; 46: 869.
16. Swamy Y K, Kar B B, Mohanty J K. *Hydrometallurgy* 2003; 69: 89.
17. O'Connors F, Cheung W H, Valix M. *Int. J. Miner. Process* 2006; 80: 88.