



Estudio cinético *in situ* de la fase limonita por difracción de rayos X y espectroscopia μ -Raman

P. R. Palacios¹, A. G. Bustamante*¹ y J. C. González²

¹Laboratorio de Cerámicos y Nanomateriales, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, A.P. 14-0149, Lima, Perú

²Grupo de Investigación de Superficies, Intercaras y Láminas Delgadas, Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla-CSIC-Universidad de Sevilla, Calle Américo Vespucio 49, Isla de la Cartuja, 41092 Sevilla, España

Recibido 14 octubre 2010 – Aceptado 28 febrero 2011

Se realiza un estudio cinético de la fase limonita, $\text{FeO}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$, a través de la difracción de rayos X y la espectroscopia μ -Raman. El óxido en polvo fue extraído en el distrito de Taraco, provincia de Huancané en la Región de Puno, Perú. La difracción de Rayos X identificó la fase goetita como el principal componente mineralógico, sometiéndose a tratamiento térmico *in situ* en el rango de temperaturas entre 100 a 500°C en atmósfera oxidante de aire y en atmósfera inerte de nitrógeno. La fase goetita permanece estable en el rango de temperaturas que va desde la temperatura ambiente hasta los 200°C. Entre 200°C a 250°C existe una transición de fase, $\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH}) \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, es decir, el paso de la fase goetita a la fase hematita, teniendo como evidencia la evolución de los perfiles de difracción. Además, los espectros μ -Raman del tratamiento térmico *in situ*, corroboran la transición en 290°C a través de la transformación de las bandas características de la fase goetita hacia la fase hematita en el rango de energías de 200 a 1800 cm^{-1} .

Palabras claves: Limonita, pigmento, difracción de rayos X, espectroscopia μ -Raman.

In situ kinetic study of the limonite phase by X-ray diffraction and μ -Raman spectroscopy

A kinetic study of the limonite phase, $\text{FeO}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$, was made through X-ray diffraction and μ -Raman spectroscopy. The powder oxide was obtained in the Taraco district, Huancané province in the Puno Region, Peru. The goethite phase was identified by X-ray diffraction as the main mineralogical component, after an *in situ* heat treatment between 100 and 500°C in an air oxidizing atmosphere and in an inert nitrogen atmosphere. The goethite phase remains stable in the temperature range from room temperature to 200°C. Between 200°C and 250°C there is a phase transition, $\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH}) \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, i.e., the pathway from goethite phase to hematite phase, as shown the evolution of the diffraction profiles. Also, the *in situ* heat treatment μ -Raman spectra corroborate the phase transition at 290°C through the transformation of the characteristic bands of the goethite phase to hematite phase in the energies range from 200 to 1800 cm^{-1} .

Keywords: Limonite, pigment, X-ray diffraction, μ -Raman spectroscopy.

Introducción

La limonita no es un mineral verdadero, es una mezcla de minerales hidratados de óxido de hierro muy similares, su componente principalmente es la fase goetita y se forma primordialmente por capas sedimentarias de óxido de hierro y otros minerales metálicos[1]. Su fór-

mula química del óxido férrico hidratado es $\text{FeO}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$, además por su contenido de moléculas de agua es coloidal o amorfo, nunca cristaliza pero puede tener una estructura fibrosa o microcristalina. Se utiliza especialmente como pigmento desde tiempo remotos y también como una manera de obtener hierro[2]. Los compuestos

* abustamanted@unmsm.edu.pe

como la goetita α -FeO(OH) que es un óxi-hidróxido de hierro, mientras que la hematita α -Fe₂O₃ es un óxido de hierro, ambos son muy abundantes en la naturaleza y son llamados por simplicidad, óxidos de hierro. Estos óxidos se encuentran también como productos de los procesos de corrosión de estructuras ferrosas[3].

En presencia de una atmósfera oxidante la fase goetita se transforma fácilmente a la fase hematita, la primera con estructura ortorrómbica[4-7] y la segunda con estructura de romboédrica o hexagonal[8,9]. Se reporta en la literatura[10,11] que a temperaturas que se encuentran en el rango entre 370 y 600°C la transformación de la fase goetita procede hacia el compuesto hematita.

Por ser un mineral natural se podría decir que la limonita es poco tóxica, puede molerse fácilmente hasta alcanzar tamaños de partículas del orden de las micras y menores aún hasta los nanómetros, lo cual favorece a su disolución, por consiguiente también presenta un excelente poder de recubrimiento para las cerámicas[12], debido al pequeño radio iónico del hierro Fe²⁺=0.76 Å y Fe³⁺=0.64 Å. El hierro exhibe una alta velocidad de difusión por lo que los átomos de hierro se mueven más rápido que los demás elementos existentes en la muestra. Por ejemplo, en los ladrillos que han sido tratados térmicamente, se observa que las superficies suelen ser más oscuras a tal extremo que en ocasiones se forma un barniz, una película delgada de vidrio, pasando por colores de diferentes tonalidades, desde colores claros a oscuros, debido a que las partículas de hierro van desde el interior hacia la superficie y si encuentran elementos alcalinos en su camino se transforma en una fase vítrea[13,14].

También juegan un rol fundamental en el origen de la tonalidad de los pigmentos los iones del hierro más estables Fe²⁺, Fe³⁺, quedando condicionada su existencia a circunstancias tales como una exposición a la luz, concentración del pH, tamaño de las partículas, temperatura y presión. Por otro lado, si estos pigmentos o arcillas se encuentran en la naturaleza expuestos a microorganismos, dentro de un marco biológico se da la lixiviación, dando origen por ejemplo a lagunas de colores rojos, azules, verdes y amarillos[15,16].

El interés en estos óxidos es debido a que presentan gran utilidad desde el punto de vista tecnológico en aplicaciones como pigmentos, cementos, pinturas, cosméticos y diversos materiales por sus propiedades magnéticas; además actualmente son importantes en áreas tan diversas como biofísica, medicina, ciencia de los materiales, etc.[17]. La zona sur del Perú cuenta con minerales de hierro en cantidades comercialmente importantes, siendo necesario un profundo conocimiento de las propiedades físicas y químicas, las cuales están en estrecha relación con su estructura cristalina a fin de aprovecharlos en las distintas ramas de la industria. Una correcta

evaluación de la calidad de la materia prima, nos permitirá utilizar dichos compuestos de óxido de hierro como pigmentos de buena calidad con su posterior aplicación en pinturas y/o vidriados cerámicos[18].

Finalmente, la técnica de difracción de rayos X, DRX, es una espectroscopia rutinaria para la determinación de la estructura cristalina de los compuestos bajo estudio, por otro lado, la espectroscopia μ -Raman, E μ R, es en la actualidad un método bien establecido para la identificación de fases cristalinas y amorfas que constituyen los pigmentos naturales, tales como los óxidos de hierro. Por lo tanto, es una espectroscopia analítica que también nos permite monitorear los cambios de fase del compuesto denominado limonita.

Experimento

La muestra de Limonita, en polvo fue extraída en el distrito de Taraco, provincia de Huancañe en la Región de Puno, Perú. Se dividió en tres porciones iguales para su estudio y análisis. El análisis *in situ* de DRX se realizó con un difractómetro *Panalytical X'Pert Pro MPD*, utilizando la radiación K α del Cu, 40KV, 40mA, sobre un rango 2θ que abarca de 10 a 80° y un paso de $2\theta = 0.016^\circ$. El detector *X'Cellerator* poseía una abertura angular de $2\theta = 2.18^\circ$. Los experimentos con tratamiento térmico *in situ* se llevaron a cabo en una cámara de alta temperatura HTK 1200, Anton Paar, en un rango de temperaturas desde la ambiental, 30 °C hasta los 500 °C, en dos tipos de atmósferas, uno con un flujo de aire y otra con N₂, con una tasa de ascenso de 10°C/min, obteniéndose los difractogramas cada 50°C una vez estabilizada la temperatura.

Las medidas *in situ* de los espectros μ -Raman se llevaron a cabo utilizando un láser YAG con $\lambda = 785$ nm, en un espectrómetro Raman RH800-Horiba Jobin-Yvon con una red holográfica de 600 líneas/mm y una resolución de 2 cm⁻¹ equipado con un detector CCD refrigerado con aire, con una abertura espacial de 1000 μ m. La potencia del láser fue mantenida lo más bajo posible, 0.5 mW, para evitar la degradación de la muestra, mediante el uso de filtros neutros, pero lo suficiente para producir espectros de buena calidad en un tiempo razonable. Además tenía acoplado un microscopio metalográfico Olympus BX-41, con un objetivo de 20X aumentos y una apertura numérica de 0.40. Los espectros μ -Raman fueron registrados en geometría de retrodispersión. El espectrómetro Raman se calibra utilizando una lámina de silicio, $U = 521$ cm⁻¹. Las medidas Raman *in situ* de los compuestos se realizaron utilizando una celda Linkam CCR1000 con una rapidez de 10°C/min en una atmósfera de oxígeno, acoplada al microscopio; la celda permite el uso de una atmósfera y una temperatura controlada mediante software. No fue posible seguir adquiriendo espectros μ -Raman más allá

de los 500°C debido a que la muestra se comportaba como un cuerpo negro emisor. Es importante resaltar que no fue necesario un tratamiento mecánico o químico sobre la muestra.

Resultados

La figura 1 ilustra el difractograma de rayos X de la muestra limonita Perú Taraco, LPT, a las temperaturas seleccionadas, observándose, a temperatura ambiente, el carácter cristalino observando los perfiles de difracción y el carácter amorfo observando el fondo del espectro. Este último va desapareciendo a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico *in situ*. La fase cristalina hasta los 200°C se ha identificado como goetita, $\alpha\text{-FeO(OH)}$, file 02-0273, y como segunda fase se observa el cuarzo, SiO_2 , file 85-0462, en $2\theta = 27.69^\circ$. A partir de los 250°C existe una transición de fase de $\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O(OH)} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, donde se identificó la presencia de la fase hematita, como componente principal, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, file 06-0502, y como segunda fase el cuarzo SiO_2 . La tabla 1 exhibe la transformación de los perfiles de difracción en 2θ de ambas fases.

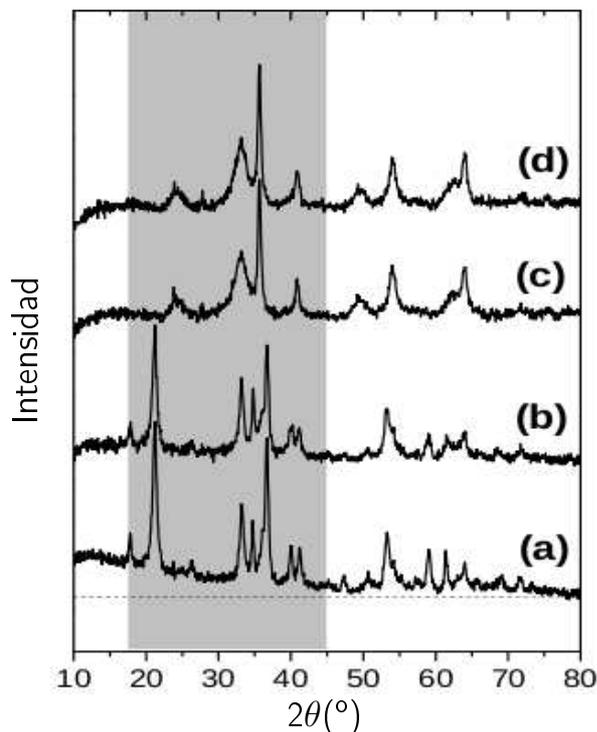


Figura 1: Difractogramas de rayos X de la muestra LPT a las temperaturas de: (a) ambiente, (b) 200°C, (c) 250°C y (d) 300°C, en atmósfera de aire. Observase el carácter cris-

talino y amorfo a temperatura ambiente; el cambio de los perfiles de difracción de la fase goetita a hematita partir de los 250°C.

La figura 1 y la tabla 1 evidencian claramente, a través de la evolución de los perfiles de difracción en el rango de temperaturas de 200°C a 250°C, que existe una clara transición de fase, es decir, el paso de la fase goetita a hematita. Por ejemplo, los perfiles de difracción a $2\theta = 17.83^\circ, 26.37^\circ, 36.67^\circ, 50^\circ, 59.07^\circ$ desaparecen a los 250 °C. Además los difractogramas de rayos X confirman que la cristalinidad está reducida a los dominios de orden micro o nanométrico, lo cual concuerda muy bien con lo reportado en la literatura[19-21].

LPT 200°C $2\theta(^\circ)$	LPT 300°C $2\theta(^\circ)$
17.83 G	
21.23 G	24.32 H
26.37 G	27.69 Q
27.69 Q	
33.17 G	33.12 H
34.77 G	35.62 H
36.67 G	
40.03 G	40.87 H
41.17 G	44.33 H
47.32 G	49.32 H
50.00 G	
53.27 G	54.12 H
54.17 G	56.37 H
57.52 G	57.92 H
59.07 G	
63.97 G	62.37 H
65.67 G	64.03 H
66.82 G	67.37 H
69.07 G	

Tabla 1: Posición en 2θ de los perfiles de difracción. G=Goetita, H=Hematita, Q=Cuarzo

Se sometió la segunda parte de la muestra LTP a un tratamiento térmico *in situ* en condiciones similares pero en atmósfera inerte de nitrógeno. La figura 2 presenta, para las temperaturas seleccionadas, los difractogramas de rayos X en atmósfera de nitrógeno. Se observa el carácter cristalino y amorfo a temperatura ambiente; la fase amorfa sufre un desvanecimiento a medida que aumentamos la temperatura por la pérdida de moléculas de H_2O . En atmósfera inerte se advierte una mayor cristalinidad que en atmósfera de aire, relacionada con el tamaño de grano de la muestra. Por encima de 300 °C hasta 500 °C sólo se observa los perfiles de difracción de la fase hematita.

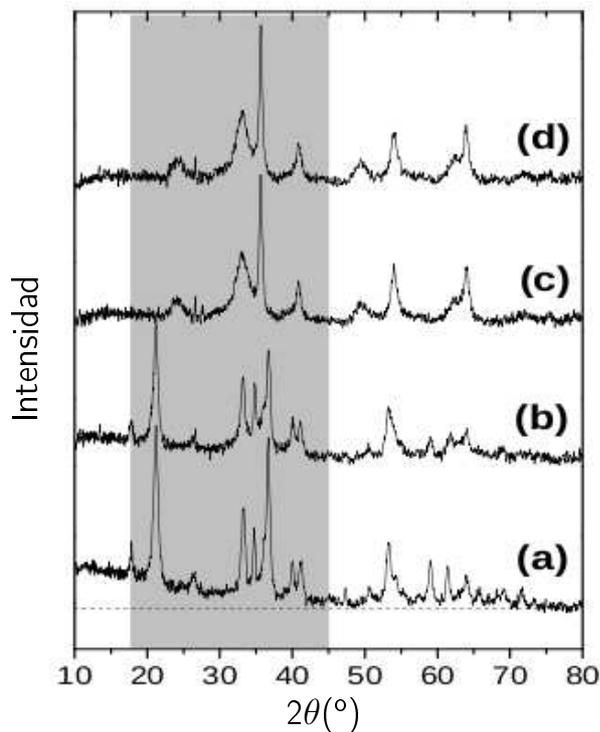


Figura 2: Evolución de los espectros de rayos-X de la muestra LPT a las temperaturas: (a) ambiente, (b) 200 °C, (c) 250 °C y (d) 300 °C, en atmósfera de nitrógeno. Observase el cambio de los perfiles de difracción de la fase goetita a hematita.

La figura 3 muestra los espectros μ -Raman a temperatura ambiente de las especies químicas limonita en polvo, goetita monocristalina y hematita monocristalina. Como se puede observar éstos óxidos de hierro son fácilmente diferenciables por sus bandas Raman características. La limonita presenta unas bandas Raman que se parecen a las posiciones de las bandas de la fase goetita a excepción de la banda a 244 cm^{-1} , pero no coincide con las bandas de la fase hematita. Cuando la limonita es sometida a un tratamiento térmico su color cambia de amarillo claro a naranja y luego rojo para 500°C , un adicional proceso térmico hasta los 1000°C la transforma a un color rojo oscuro[19].

Se expuso la tercera parte de la muestra LTP bajo la radiación de láser y se colectó la radiación Raman dispersada, realizando un tratamiento térmico *in situ* en atmósfera inerte de oxígeno. La figura 4 presenta el espectro μ -Raman a la temperatura ambiente. Observase las componentes amorfa y cristalina del espectro, la

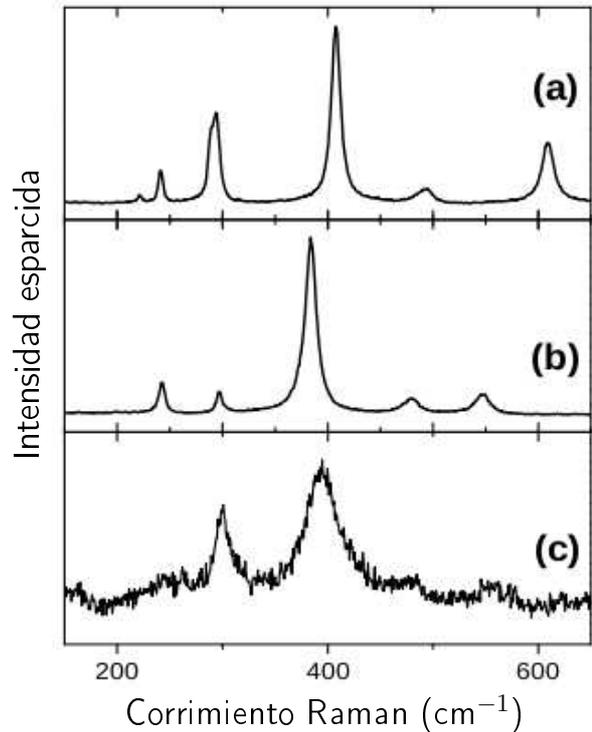


Figura 3: Espectros μ -Raman a temperatura ambiente de óxidos de hierro: (a) monocristal natural de hematita, (b) monocristal natural de goetita, y (c) limonita natural en polvo, en el rango de 100 a 650 cm^{-1} .

primera descrita por el fondo del espectro, distinguiéndose mejor que en la fig.3(c) y la última especificada por las bandas Raman en la región de frecuencias 150 a 600 cm^{-1} , característico de los granos cristalinos.

La figura 5 exhibe los espectros μ -Raman de la muestra LPT a diferentes temperaturas seleccionadas en atmósfera de oxígeno. Se presenta una clara transformación de fase a la temperatura de 290°C . Si comparamos las bandas Raman de la goetita y hematita de la figura 3 con la figura 5, estas presentan perfiles anchos y fondo del espectro nada recto, característico de los materiales que sufren un proceso de reordenamiento atómico en su estructura por una transformación de fase, es debido a ello, la aparición de contribuciones armónicas y anarmónicas, en menor proporción, en los espectros, reflejándose en la posición, anchura y altura de las bandas Raman. La tabla 2 ilustra las posiciones de las bandas encontradas comparándolas con las referencias[19,22,23].

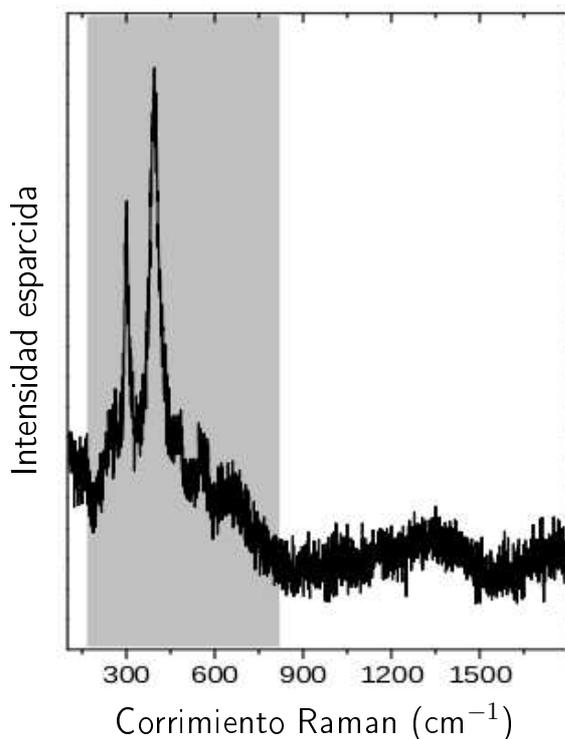


Figura 4: Espectro μ -Raman de la muestra LPT a la temperatura ambiente en atmósfera de oxígeno. Observase el carácter amorfo en el fondo del espectro y cristalino por las bandas Raman.

Energía (cm^{-1})			
Hematita		Goetita	
Ref.[19-21]	<i>in situ</i>	Ref.[19-21]	<i>in situ</i>
227	222.3	243	218.7
246		299	288.2
293	291.0	385	403.3
412	405.3	479	474.5
498		550	547.6
610	610.5		
1322	1300		

Tabla 2: Posiciones de las bandas Raman de los óxidos de hierro: Hematita y Goetita.

Por debajo de los 280°C las bandas características de la goetita son observables, también se observa inicialmente que el efecto de la temperatura se limita al ensanchamiento y cambio en la posición de la banda. Podemos decir que la fase hematita no se encuentra en su fase estable por encima de los 500°C , es por ello que el compuesto hematita en las temperaturas de los 300°C

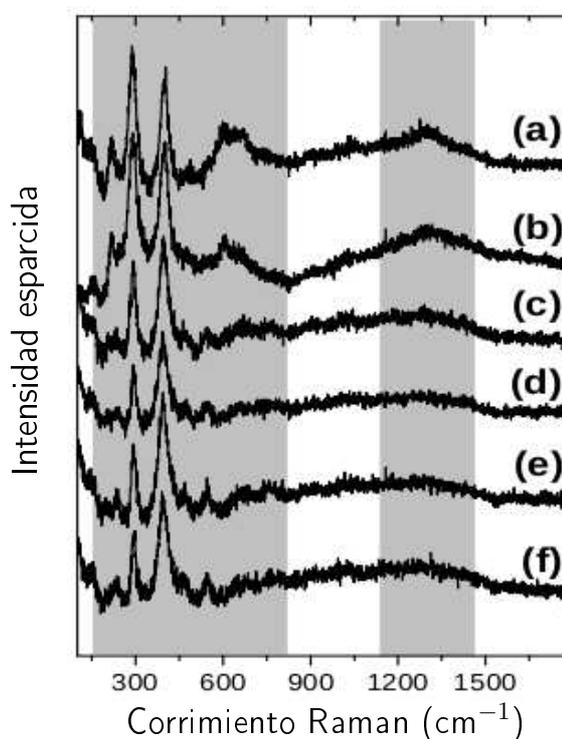


Figura 5: Espectros μ -Raman en atmósfera de oxígeno de la muestra LPT a diferentes temperaturas: (a) 300°C , (b) 290°C , (c) 280°C , (d) 270°C , (e) 260°C y (f) 250°C . Observase el cambio de la fase goetita a hematita por la aparición de bandas a 610 y 1322 cm^{-1} .

hasta los 500°C se encuentra en una fase en proceso de ordenamiento de su estructura cristalina, es debido a ello la ausencia de dos bandas Raman características 246 y 498 cm^{-1} . No fue posible continuar el incremento de la temperatura en la celda debido a que la muestra a esta temperatura empezaba a comportarse como un cuerpo negro radiante.

Conclusiones

Las transformaciones de fase así como la amorficidad y cristalinidad de la limonita, goetita hidratada, pueden ser seguidas tanto por DRX como por $E\mu\text{R}$. La primera transformación de fase importante de la muestra LPT fue ubicada en el rango de 250 a 300°C , es decir el paso de la goetita a hematita fue determinada por ambas técnicas. Por debajo de los 280°C las bandas características de la goetita son observables con valores en 219 , 288 , 403 y 610 cm^{-1} . Donde también se observa inicialmente que el efecto de la temperatura se limita al ensanchamiento de la banda y a un pequeño cambio de posición de la misma, probablemente debido a las con-

tribuciones anarmónicas, sin embargo, a los 280°C las bandas características de la hematita se observan como bandas débiles en 222, 291, 405, 610 y 1322 cm⁻¹. Por encima de los 280°C las bandas de la hematita se observa como bandas más visibles pero aún débiles.

Agradecimientos

P.R.P y A.G.B agradecen al Vicerrectorado Académico y a la Facultad de Ciencias Físicas de la Uni-

versidad Nacional Mayor de San Marcos del Perú por el apoyo brindado al trabajo. Los autores agradecemos al Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla-CSIC-Universidad de Sevilla por las medidas *in situ* de DRX y E μ R. Finalmente, J.C.G. agradece al Consejo Superior de Investigaciones Científicas de España por el contrato JAE-Doc, 2009-2012, en el ICMS-SE-CSIC-US.

Referencias

- [1] Joaquim Mollfulleda Borrel; *Minerales: descripción y clasificación*; p. 247, editorial Omega, Madrid (1996).
- [2] *Encyclopedic Dictionary*, p. 1599, Ed. Santillana, Madrid (2000).
- [3] S. Nasrazadani y A. Raman; *Corrosion Science* **34**(8) (1993).
- [4] Cornelius Hurlbut y Cornelius Klein; *Manual of Mineralogy*, 20th Ed., Wiley & Sons, Inc., New York (1985).
- [5] C. Palache, H. Berman y C. Frondel; *Dana's system of mineralogy*, 7th Ed., Vol. I, pp. 680-687 (1944).
- [6] R.K. Harrison, N. Aitkenhead, B.R. Young y P.F. Dagger; *Goethite from Hindlow, Derbyshire*. *Bull. Geol. Surv. Great Britain* **52**, 51 (1975).
- [7] P. Ramdohr, *The ore minerals and their intergrowths*, 4th Ed., pp. 1071-1076 (1980).
- [8] C. Palache, H. Berman y C. Frondel; *Dana's system of mineralogy*, 7th Ed., Vol. I, pp. 527-534. (1944).
- [9] R.L. Blake, R.E. Hessevick, T. Zoltai y L.W. Finger; *Refinement of the hematite structure*, *Amer. Mineral.* **51**, 123 (1966).
- [10] Angel Bustamante, Julieta Cabrera, Violeta García, Edwin Urdy, Y. A. Abdu y R. B. Scorzelli, *Hyperfine Interactions* **166**, 593 (2005).
- [11] I. Mitov, Z. Cherkezova-Zheleva y V. Mitrov; *Phys. Stat. Sol.* **161**, 475 (1997).
- [12] Andrzej Bolewskiego y Witold Zabińskiego, *Metody badan mineralowiskal*, Ed. Geologiczne, Warszawa (1988).
- [13] Hyun-Soo Leea, Jae-Yong Leeb y Myoung-Youl Yua; *Cement and Concrete Research* **35**, 703 (2005).
- [14] Hyun-Soo Leea, Jae-Yong Leeb y Myoung-Youl Yua, *Cement and Concrete Research* **33**, 1889 (2003).
- [15] V. Bosio, C. Pogliani y E. Donati; *VI Southern Hemisphere on Minerals Technology*, Río de Janeiro, Brasil, **2**, 405 (2001).
- [16] P. Komadel, J. Madejová y J.W. Stucki, *Applied Clay Science* **34**, 88 (2006).
- [17] R.M. Cornell y U. Schwertmann; *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim (1996).
- [18] A. Bustamante y J. Cabrera; *Hyperfine Interactions* **166**, 593 (2005).
- [19] D.L.A. de Faria y F.N. Lopes; *Vibrational Spectroscopy* **45**, 117 (2007).
- [20] G. Onoratini y G. Perinet; *C. R. Acad. Sci. II* **301**, 119 (1985).
- [21] M.P. Pomie's, M. Barabaza, M. Menu y C. Vignaud; *L'Anthropologie* **103**, 503 (1999).
- [22] D.L.A. de Faria, S.V. Silva y M.T. de Oliveira, *J. Raman Spectrosc.* **28**, 503 (1997).
- [23] J. Subrt, L.A. Perez-Maqueda, J.M. Criado, C. Real, J. Bohacek y E. Vecernikova, *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 294 (2000).