

Estudio *in-situ* de la transformación térmica de limonita utilizada como pigmento procedente de Perú

P. ROMERO-GÓMEZ¹, J.C. GONZÁLEZ¹, A. BUSTAMANTE², A. RUIZ-CONDE¹, P. J. SÁNCHEZ-SOTO¹

¹Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS), Centro Mixto CSIC-US, Américo Vespucio 49, 41092-Sevilla. España

²Laboratorio de Cerámicos y Nanomateriales, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Apartado Postal 14-0149 Lima-14, Perú

*Actualmente en: Instituto de Ciencias Fotónicas (ICFO), Parque Tecnológico Mediterráneo, Av. Carl Friedrich Gauss 3, 08860 - Castelldefels, Barcelona

Se ha realizado un estudio cinético de la transformación térmica de limonita [FeO(OH).nH₂O] mediante análisis térmico gravimétrico (TGA), termodifracción de rayos X (DRX) y espectroscopía μ -Raman. La muestra estudiada fue extraída de un yacimiento en el distrito de Taraco, provincia de Huancané, Región de Puno (Perú). La técnica DRX en polvo identificó la fase goetita como el principal componente mineralógico, además de cuarzo. La muestra se sometió a un tratamiento térmico *in-situ* en un intervalo de temperaturas de 100 a 500 °C en atmósfera de aire e inerte (nitrógeno) y se estudió por DRX. Los resultados han mostrado que la fase goetita permanece estable desde la temperatura ambiente hasta 200 °C. A partir de los 250 °C se produce una transformación de fase α -FeO(OH) \rightarrow α -Fe₂O₃ con un cambio cromático, es decir, el paso de la fase hidroxilada goetita (amarillo) a la fase oxidada hematites (rojo) con una pérdida de peso de un 8 %, teniendo como evidencia la evolución de los perfiles de difracción y los resultados de ATG. Los espectros μ -Raman del tratamiento térmico *in-situ* corroboran que se produce también una transición de fase a la temperatura de 290 °C a través de la transformación de las bandas Raman características de la fase goetita hacia la fase hematites en el rango de frecuencias de 200 a 1800cm⁻¹.

Palabras clave: Limonita, análisis térmico gravimétrico (TGA), termodifracción, espectroscopía μ -Raman, goetita, hematites.

Study of the *in-situ* thermal transformations of Limonite used as pigment coming from Peru

It has been performed a kinetic study of the thermal transformation of Limonite [FeO(OH).nH₂O] by thermal gravimetric analysis (TGA), thermal X-ray Diffraction (XRD) and μ -Raman spectroscopy. The mineral was extracted from the Taraco District, Huancané Province, Puno region (Peru). Powdered XRD identify goethite phase as the main mineralogical component besides quartz. It was subjected to *in-situ* thermal treatment in the range of temperatures 100 to 500 °C in air and an inert atmosphere (nitrogen). The goethite phase remains stable from room temperature until 200 °C. From 250 °C there is a phase transformation α -FeO(OH) \rightarrow α -Fe₂O₃ with 8 wt % weight loss and a chromatic change, *i.e.*, the change of the hydroxylated goethite phase (yellow) to oxidized hematite phase (red), as evidenced by the TGA and evolution of the XRD profiles. Moreover, the μ -Raman spectra of the *in-situ* thermal treatment corroborate that there is a transition at 290 °C by the transformation of the characteristic Raman bands of the goethite to hematite phase, in the frequency range from 200 to 1800cm⁻¹.

Keywords: Limonite, thermal gravimetric analysis (TGA), thermal XRD, μ -Raman spectroscopy, goethite, haematite.

1. INTRODUCCIÓN

Los óxidos de hierro constituyen una serie de pigmentos naturales, rojos y amarillos, son muy comunes y relativamente abundantes en la naturaleza [1-4]. Suelen ser componentes principales de muchas rocas, minerales y suelos. Las cualidades como pigmentos de los óxidos de hierro han hecho que su uso se mantenga vigente desde la época prehistórica [3] hasta la actualidad: facilidad de preparación, gran permanencia a la luz, buena capacidad de recubrimiento y, ante todo, su abundancia en la naturaleza, lo que repercute en un menor coste respecto a otras materias primas más exóticas o difíciles de obtener.

La limonita es una mezcla mineral de óxidos hidratados de hierro [1-4] de fórmula FeO(OH).nH₂O y está constituida, principalmente, por la fase goetita [α -FeO(OH)]. La limonita como mineral, por su contenido, variable, de moléculas

de agua, se presenta como una fase amorfa o coloidal, caracterizada porque nunca cristaliza pero puede tener una estructura fibrosa o microcristalina. En presencia de una atmósfera oxidante, la fase goetita (rómica) se transforma fácilmente en la fase hematites (hexagonal). Investigaciones previas [5,6] han mostrado que, a temperaturas comprendidas entre 370 °C a 600 °C, la transformación térmica de la fase goetita se desarrolla hacia la hematites y, además, se produce un cambio cromático notable del color amarillo hacia el rojo. Asimismo, la activación mecánica de goetita es un buen método para la preparación de partículas de hematites con una distribución estrecha de tamaños de partícula [7].

El interés en estos óxidos se debe a que son muy útiles desde el punto de vista tecnológico en aplicaciones relevantes

y de amplio uso como son pigmentos, catalizadores, abrasivos, cementos, preparación de pinturas, cosméticos y diversos materiales por sus propiedades magnéticas [2]. Además, en la actualidad son importantes en áreas tan diversas como biofísica, medicina, ciencia de los materiales, etc. [2, 4, 7]. Por otra parte, existe una gran variedad de estos minerales en la región de los Andes en América del Sur y es de interés realizar su caracterización para evaluar sus posibles aplicaciones, en particular como pigmentos naturales. Este es uno de los objetivos del presente trabajo.

En cuanto a técnicas de caracterización, la difracción de rayos X (DRX) es una técnica rutinaria para la determinación de la estructura cristalina de los compuestos bajo estudio, mientras que la espectroscopía μ -Raman es, en la actualidad, un método bien establecido para la identificación de fases cristalinas y amorfas, por ejemplo en aquellas que constituyen los pigmentos naturales, tales como los óxidos de hierro. Por tanto, es una técnica espectroscópica analítica que permite seguir los cambios de fase en minerales, como es el caso de la limonita, siendo objetivo del presente estudio.

Por otra parte, las potenciales aplicaciones industriales del mineral limonita como pigmento implican una etapa previa de realización de un proceso de transformación por vía térmica, lo que da lugar a la pérdida directa de los grupos hidroxilos. En consecuencia, es importante conocer los cambios estructurales producidos en un óxido de hierro "hidratado" que se transforma a un óxido de hierro "anhidro". De acuerdo con todo lo expuesto, en este trabajo se presenta un estudio de la transformación térmica *in-situ* de una muestra de limonita por medio de la termodifracción de rayos X, análisis térmico gravimétrico y espectroscopía Raman.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La muestra de limonita fue extraída del distrito de Taraco, provincia de Huancané en la Región de Puno (Perú), designada LPT. La figura 1 ilustra la localización geográfica del yacimiento.

Los análisis de termogravimetría (ATG) se realizaron en atmósfera de aire en un equipo de análisis térmico TA Instruments modelo Q600. Se utilizaron 14.41mg de muestra exactamente pesados introducidos en un crisol de alúmina, realizando el tratamiento térmico en un intervalo de temperaturas comprendido desde temperatura ambiente hasta 1000 °C, empleando una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto.

El análisis por DRX se realizó en un difractor Pananalytical X'Pert Pro MPD, utilizando la radiación $K\alpha$ del Cu filtrada por Ni a 40KV y 40mA, en un intervalo de 2θ de 10° a 80° y una velocidad de paso de goniómetro de $2\theta = 0.016^\circ$ con un detector X'Celerator.

Los experimentos de DRX con tratamiento térmico *in-situ* (termodifracción DRX) se llevaron a cabo en una cámara de alta temperatura Anton Paar modelo HTK 1200, en un intervalo de temperatura desde temperatura ambiente (30 °C) hasta 500 °C, como máximo, en dos tipos de atmósferas: con flujo de aire sintético (contenía 20 % de oxígeno) o gas nitrógeno (99,99 % de pureza), con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, obteniéndose los difractogramas cada 50 °C.

Las medidas de las coordenadas cromáticas se llevaron a cabo en un colorímetro DRLANGE NEURTEK modelo LMC3



Figura 1. Localización geográfica del yacimiento de Taraco, provincia de Huancané, región de Puno (Perú) de donde procede la muestra estudiada.

DIAM5, determinando los valores de las coordenadas (x, y) en el diagrama cromático de la CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) en el área del plano (x, y) donde tienen su representación todos los colores reales [8].

Las medidas de los espectros micro-Raman (μ -Raman) *in situ* se llevaron a cabo empleando un espectrómetro Raman RH800 Horiba-Jobin-Yvon, provisto de una red holográfica de 600 líneas/mm con resolución de 2cm^{-1} y equipado con un detector tipo CCD refrigerado con aire. Se utilizó como fuente de excitación un láser de estado sólido YAG ($\lambda = 785\text{nm}$). Los espectros μ -Raman se registraron en geometría de retrodispersión. La potencia del láser fue mantenida lo más baja posible (0.5mW) para evitar degradación de la muestra, mediante el uso de filtros neutros, pero lo suficiente para producir espectros de buena calidad a un tiempo razonable. Además, el equipo posee acoplado un microscopio metalográfico Olympus BX-41, con un objetivo x20 aumentos y apertura numérica de 0.40. El espectrómetro Raman se calibró previamente utilizando una lámina de silicio ($\nu = 521\text{cm}^{-1}$).

Asimismo, las medidas Raman *in situ* de los compuestos se realizaron utilizando una celda Linkam CCR1000 acoplada al microscopio a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno. 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.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 2 se presentan las curvas de ATG y DTG (primera derivada de la curva ATG) que corresponden a la limonita estudiada. El análisis ATG muestra una pérdida total de peso, asumiendo que sea debida únicamente a pérdidas de agua hasta los 1000 °C, de un 13 % en peso. Asimismo, en la curva DTG se aprecia un doble pico en correspondencia con el proceso de deshidroxilación de la muestra y un posterior decrecimiento lineal del peso por ATG hasta los 1000 °C. Además, debe señalarse que la curva DTG presenta un intenso pico endotérmico entre 210 y 300 °C y otro de menor intensidad entre 30 y 60 °C. El pico más intenso se asocia a la deshidroxilación de la fase goetita para formar la fase óxido hematites, mientras el primero se atribuye a la transformación total de la limonita en goetita. La temperatura de descomposición del pico se ha encontrado a 264 °C, con una pérdida en peso en el ATG de ~8 % que corresponde a su deshidroxilación, siendo ésta completa a 1000 °C con un 13 % de pérdida de peso, como ya se ha mencionado.

Como resultado del proceso de deshidroxilación de la limonita y, más aún, de la goetita, se produce entonces la destrucción de los grupos OH presentes en la estructura cristalina inicial y se debe generar otra estructura "anhidra" o de tipo óxido [2-4, 9]. No obstante, Kustova et al. [9] han mencionado que la retención de grupos OH residuales, a pesar del tratamiento térmico (900 - 1000 °C) de goetita, impide la formación de la estructura perfecta de la fase óxido (hematites) y propusieron transiciones de fase en una secuencia goetita-protohematites-hematites. La protohematites se formaría sólo por descomposición térmica de goetita cristalina, mientras que el calentamiento térmico de hidróxido de hierro amorfo produce directamente la formación de hematites a 400 °C.

La figura 3 presenta los difractogramas DRX obtenidos *in-situ* de esta muestra de limonita LPT para cuatro temperaturas

TABLA I. DISTANCIA INTERPLANAR DE LOS PERFILES DE DIFRACCIÓN
G = GOETITA, H = HEMATITES

Limonita 200 °C d (Å)	Limonita 300 °C d (Å)
4.979 G	
4.179 G	3.682 H
3.380 G	
2.692 G	2.699 H
2.584 G	2.517 H
2.449 G	
2.243 G	2.206 H
2.190 G	2.078 H
1.921 G	1.841 H
1.801 G	
1.719 G	1.694 H
1.690 G	1.636 H
1.603 G	1.598 H
1.561 G	
1.455 G	1.486 H
1.421 G	1.453 H
1.379 G	1.413 H
1.359 G	

seleccionadas. En primer lugar, puede observarse claramente el carácter cristalino según los perfiles de difracción y amorfo (asociado al fondo del diagrama) a temperatura ambiente (RT). Este último va desapareciendo a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico *in situ*. Se ha identificado la fase cristalina goetita [α -FeO(OH)] como el principal

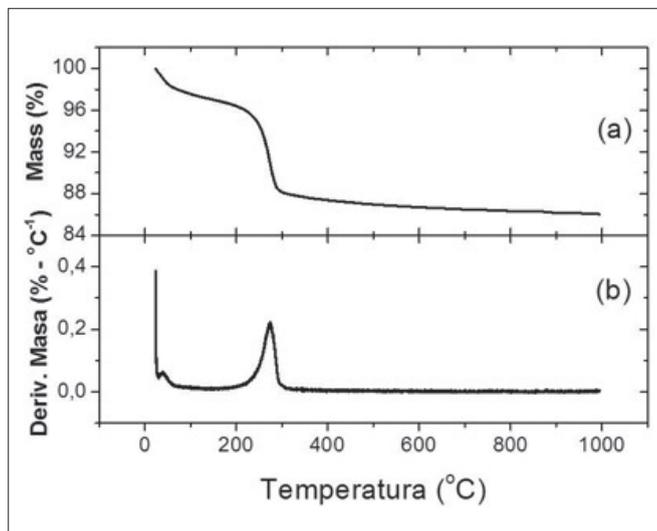


Figura 2. Curvas de análisis térmico gravimétrico (ATG), curva (a), y primera derivada del termogravimétrico (DTG), curva (b).

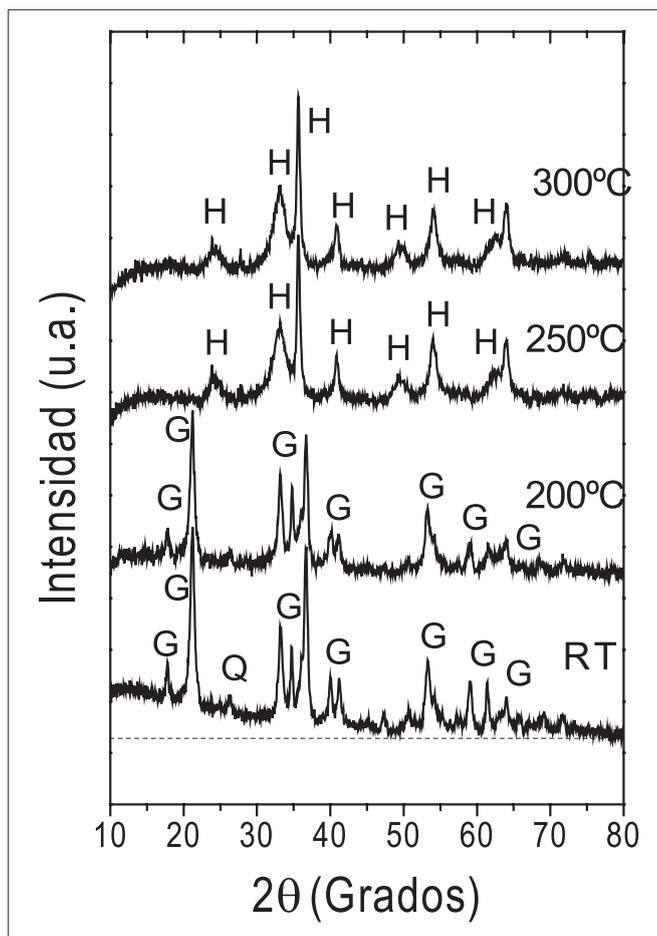


Figura 3. Difractogramas DRX en atmósfera de aire a temperaturas seleccionadas (G = Goetita, H = Hematites, Q = Cuarzo). RT = Temperatura Ambiente (20 °C).

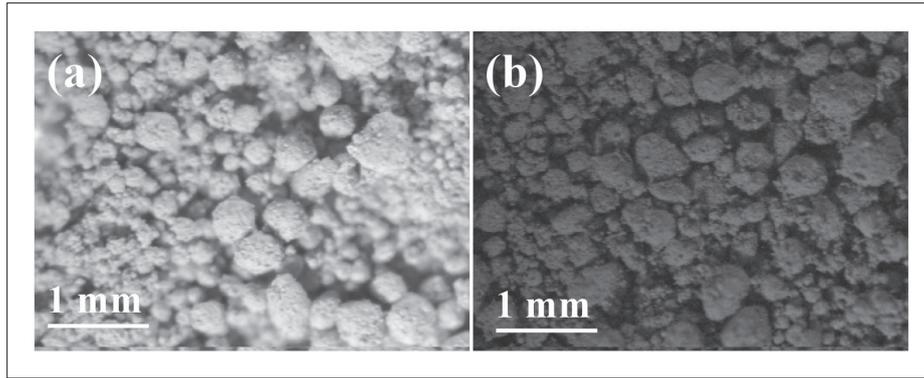


Figura 4. Imagen óptica que ilustra la notable transformación cromática de la muestra estudiada: (a) Color amarillo a temperatura ambiente, (b) color rojizo a partir de los 250 °C. Las determinaciones de las coordenadas cromáticas [8] han sido las siguientes: para la limonita $x = 0.369$, $y = 0.335$; en el caso de la hematites, $x = 0.426$, $y = 0.386$

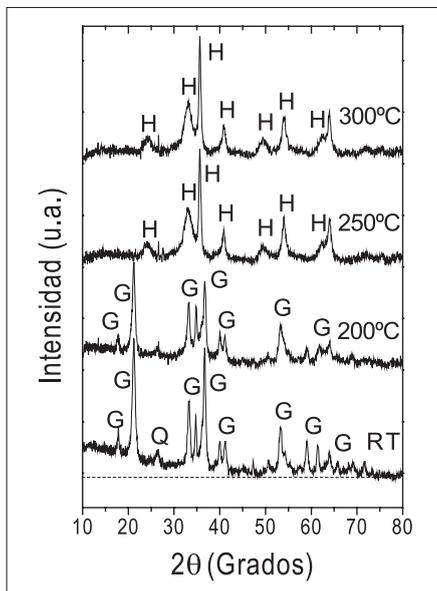


Figura 5. Evolución de los difractogramas de rayos X en atmósfera de nitrógeno a temperaturas seleccionadas (G = Goetita, H = Hematites, Q = Cuarzo).

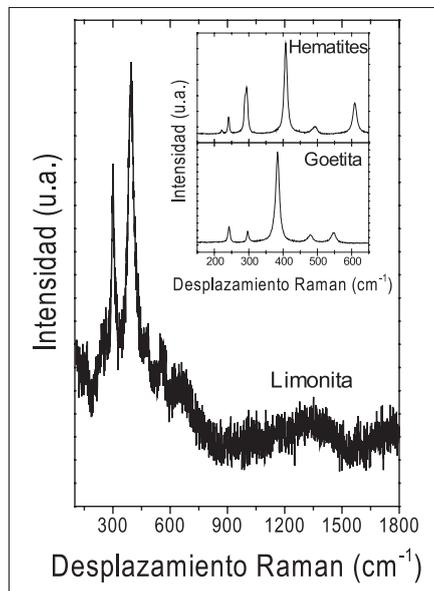


Figura 6. Espectro μ -Raman de limonita de Tarco a temperatura ambiente en atmósfera de N_2 . La gráfica insertada: espectros μ -Raman de monocristales naturales de hematites y goetita obtenidos de los sedimentos triásicos de las proximidades de Tordelrábano (Guadalajara – España).

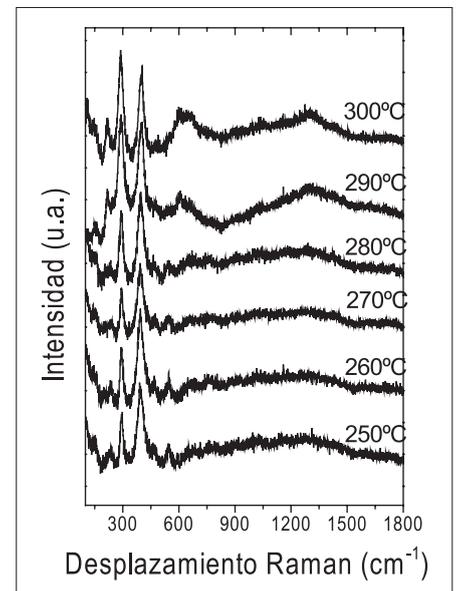


Figura 7. Espectros μ -Raman en atmósfera de oxígeno a temperaturas seleccionadas.

componente mineralógico hasta los 200 °C. La indexación fue realizada utilizando el *Powder Diffraction File* (PDF) 02-0273. Como segunda fase presente se distingue cuarzo (SiO_2 , PDF: 85-0462), con su pico de difracción más intenso en $2\theta = 27.69^\circ$ que corresponde a una distancia interplanar de 3.34Å. A partir de los 250 °C, se produce una transición de fase $\alpha\text{-FeO(OH)} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con deshidroxilación de la primera, como se asumía mediante ATG, donde se identificó por DRX a la hematites ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, PDF 06-0502) como el principal componente mineralógico y, como segunda fase, cuarzo.

La tabla I muestra los resultados de la transformación que se registra en los perfiles de DRX a 200 y 300 °C para goetita y hematites (figura 3), descrita en función de la distancia interplanar ya que no depende de la longitud de onda de la radiación incidente. Esta transformación también lleva asociada un notable cambio cromático (figura 4) desde el amarillo, fase goetita, al rojizo, fase hematites, de acuerdo con la bibliografía [2-4, 9]. En el caso presente, se requiere un análisis más detallado para establecer los parámetros

cromáticos que la caracteriza. Las determinaciones de las coordenadas cromáticas [8] de limonita (muestra original) y hematites (muestra transformada por tratamiento térmico), realizadas en un colorímetro, han permitido establecer diferencias entre una y otra fase. Los resultados han sido las siguientes: para la limonita $x = 0.369$, $y = 0.335$; en el caso de la hematites, $x = 0.426$, $y = 0.386$

Continuando con los estudios por DRX pero empleando termodifracción, se sometió otra porción de la muestra original LTP a un tratamiento térmico *in situ* en condiciones similares, pero esta vez en atmósfera de nitrógeno. La figura 5 presenta los difractogramas DRX en polvo para las temperaturas seleccionadas, realizados, como se ha indicado anteriormente, en una atmósfera de nitrógeno. Se observa el carácter cristalino y amorfo a temperatura ambiente; la fase amorfa desaparece a medida que se aumenta la temperatura por la pérdida de moléculas de H_2O . En ambos tratamientos térmicos se advierte que, por encima de la temperatura de 300 °C, sólo se observa la fase hematites por la técnica de termodifracción DRX (figuras 3 y 5).

Para profundizar más en esta transformación térmica, se estudió otra porción de muestra original LTP utilizando un espectrómetro Raman, en las condiciones descritas en la parte experimental, realizando un tratamiento térmico *in situ* en atmósfera de nitrógeno. La figura 6 presenta el primer espectro μ -Raman a temperatura ambiente (RT) antes del tratamiento térmico. Se han incluido también los espectros μ -Raman de monocristales naturales de goetita y hematites (muestras minerales obtenidas de los sedimentos triásicos de las proximidades de Tordelrábano, Guadalajara, España), a efectos comparativos. De este modo se pueden apreciar las componentes amorfa y cristalina del espectro, el primero descrito por el fondo y el último especificado por las bandas Raman en la región de frecuencias 150 a 600 cm^{-1} , característico de partículas cristalinas. La gráfica insertada en la figura 6 exhibe los espectros μ -Raman a temperatura ambiente de las fases goetita (hidroxilada) y hematites (óxido) con carácter monocristalino. Como puede observarse, ambos compuestos de hierro son fácilmente diferenciables por sus bandas Raman características.

La figura 7 ilustra los espectros μ -Raman de la muestra LPT a las diferentes temperaturas seleccionadas en un intervalo de 250 a 300 °C. Estos resultados permiten apreciar una clara transformación de fase a la temperatura de 290 °C. Además, si se compara con las bandas Raman de goetita y hematites de la figura 6, éstas presentan amplitudes considerables y fondo del espectro no lineal, característico de materiales que sufren un proceso de reordenamiento atómico en su estructura por una transformación de fase. Este proceso se refleja en la posición, anchura y altura de las bandas Raman armónicas y anarmónicas (en menor proporción) en los espectros. La falta de una relación armónica entre las frecuencias de los sobretonos es el origen de las bandas Raman anarmónicas [9-11].

Por último, la tabla II muestra las posiciones de las bandas Raman encontradas en el presente trabajo comparándolas con datos de la bibliografía [10, 11]. La fase hematites, en el intervalo de temperatura entre 300 °C a 500 °C, se encuentra en un proceso de ordenamiento de su estructura cristalina. La ausencia de dos bandas Raman características 246 y 498 cm^{-1} es debido a ello.

TABLA II. POSICIONES DE LAS BANDAS RAMAN DE HEMATITES Y GOETITA ENCONTRADAS EN ESTE TRABAJO Y SU COMPARACIÓN CON LA BIBLIOGRAFÍA (REFS. 10, 11).

Hematites (cm ⁻¹)	Hematites (cm ⁻¹)	Goetita (cm ⁻¹)	Goetita (cm ⁻¹)
Referencias 10, 11	<i>In-situ</i>	Referencias 10, 11	<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		

4. CONCLUSIONES

Se ha encontrado que la fase principal de una muestra de limonita, procedente de Taraco (Perú), utilizada como

pigmento, es goetita con una fase secundaria de cuarzo. Los difractogramas de rayos X *in-situ* han demostrado una transición de fase de la estructura goetita a hematites a partir de los 250 °C, con una pérdida de peso por ATG del 8 % que corresponde a su deshidroxilación, siendo ésta completa a 1000 °C con un 13 % de pérdida de peso total. La atmósfera circundante no posee influencia sobre el tratamiento térmico observado en los termodifractogramas de DRX de la limonita. La temperatura de transición de fase goetita a hematites que, además, presenta un cambio cromático de color amarillo (goetita) al color rojizo (hematites) de la limonita de Taraco, se produce en el intervalo de 250 a 300 °C.

La espectroscopía μ -Raman es una potente herramienta de análisis para distinguir cualitativamente los óxidos de hierro en el presente estudio. De este modo, se ha podido determinar en la muestra estudiada que la temperatura de transición de fase por tratamiento térmico *in-situ* de goetita a hematites, se produce a 290 °C.

AGRADECIMIENTOS

A. Bustamante agradece al Vicerrectorado Académico y a la Facultad de Ciencias Físicas (Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú) por el apoyo económico brindado. J. C. González agradece al CSIC su contrato JAE-Doc (2009-2012) en el ICMS, así como al grupo de investigación TEP 204 (Investigador Principal Dr. P.J. Sánchez Soto) y a los Servicios del ICMS por las facilidades prestadas. Trabajo realizado dentro de las investigaciones del Proyecto de Investigación de referencia HAR2011-25708/HIST.

REFERENCIAS

- Mollfuleda Borrell, J. (1996): *Minerales: descripción y clasificación*, Editorial Omega, 1996, pág. 247.
- Cornell, R.M.; Schwertmann, U. (1996): *The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrence and uses*, Editorial Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Alemania.
- Pomies, M.P.; Morin, G.; Vignaud, C. (1998): XRD study of the goethite-hematite transformation: application to the identification of heated prehistoric pigments, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 35, 9-25.
- Hradil, D.; Grygar, T.; Hradilová, J.; Bezdicka, P. (2003): Clay and iron oxide pigments in the history of painting, *Appl. Clay Sci.*, 22, 223-236.
- Bustamante, A.; Cabrera, J.; Garcia, V.; Urdy, E.; Abdu Y.A.; Scorzelli, R.B. (2005): Mössbauer spectroscopy description of limonite from Taraco, in the Huancané Province of the Puno Region, Peru, *Hyper. Inter.*, 166, 593-597.
- Mitov, I.; Cherkezova-Zheleva, Z.; Mitrov, V. (1997): Comparative study of the mechanochemical activation of Magnetite (Fe₃O₄) and Maghemite (γ -Fe₂O₃), *Phys. Stat. Sol.*, 161, 475 - 482.
- Subrt, J.; Pérez-Maqueda, L.A.; Criado, J.M.; Real, C.; Boháček, J.; Vecerníková, E. (2000): Preparation of Nanosized Hematite Particles by Mechanical Activation of Goethite Samples, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 294-298.
- Nassau, K. (1983): *The physics and chemistry of color*, Ed. John Wiley and Sons Inc., New York, EE. UU.
- Kustova, G.N.; Burgina, E.B.; Sadykov, V.A.; Poryvaev, S.G. (1992): Vibrational Spectroscopic Investigation of the Goethite Thermal Decomposition Products, *Phys. Chem. Miner.*, 18, 379-382.
- Faria, D.L.A. de; Silva, S.V.; Oliveira, M.T. de (1997): Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides, *J. Raman Spectrosc.*, 28, 873 - 878.
- Faria, D.L.A. de; Lopes, F.N. (2007): Heated goethite and natural hematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them?, *Vib. Spectr.*, 45, 117 - 121.

Recibido: 13/06/2011

Recibida versión corregida: 03/01/2013

Aceptado: 08/03/2013