

Estudio de la reducción de Fe(III) estructural en un mineral de arcilla 1:1

Studying the reduction of structural Fe(III) in a 1:1 clay mineral

Andrés M. Carrillo¹, José G. Carriazo^{2*}

^{1,2}Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Carrera 30 No. 45-03, Bogotá – Colombia.

jcarriazog@unal.edu.co

Resumen— En el presente trabajo se estudió la reducción del Fe(III) estructural a Fe(II) contenido en un mineral de arcilla tipo haloisita (mineral 1:1) de origen colombiano. La reacción se desarrolló en dos ambientes reductivos: en atmósfera inerte y en presencia de aire. La modificación estructural se evaluó por difracción de rayos X y por espectroscopía IR. Las técnicas de análisis indicaron una reducción efectiva del hierro(III) en ambos ambientes, con favorabilidad en atmósfera inerte. Los resultados mostraron que el mecanismo de reducción de Fe(III) a Fe(II) descrito en trabajos anteriores, para minerales esmectínicos, es aplicable a la haloisita estudiada.

Palabras clave: mineral de arcilla, arcilla, haloisita, reducción de hierro(III).

Abstract— In this work the reduction of Fe(III) to Fe(II) contained in a type-halloysite (Colombian) clay mineral (1:1 mineral) was studied. The redox reaction was performed under two environments: inert conditions or air atmosphere. X-ray powder diffraction and IR spectroscopy were used for the assessment of structural modification. Analysis techniques indicated the effective reduction of iron(III) under both environments, the inert condition being more favorable. The results showed that the Fe(III)/Fe(II) reduction mechanism reported in previous works and proposed for smectites can be applied to the halloysite studied here.

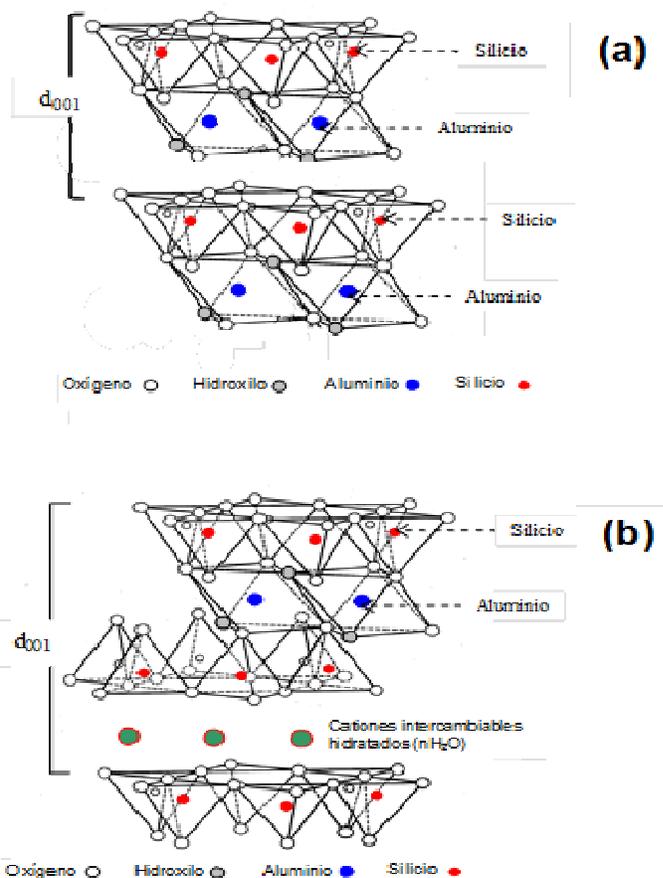
Key Words: clay mineral, clay, halloysite, iron(III) reduction.

I. INTRODUCCIÓN

Los minerales de arcilla son aluminosilicatos laminares resultantes de la asociación de entidades tetraédricas de silicatos y capas octaédricas en las cuales, un catión Al^{3+} o Mg^{2+} está rodeado por seis grupos hidroxilo o átomos de oxígeno, con posibles sustituciones isomórficas tanto en la capa octaédrica como en la capa tetraédrica [1-3]. Uno de los elementos frecuentes en sustitución isomórfica es el hierro. Generalmente los minerales tipo esmectita, que corresponden a minerales de arcilla 2:1 (Figura 1b), y

algunas caolinitas y haloisitas, las cuales son minerales de arcilla de tipo 1:1 (Figura 1a), contienen hierro(III) en las

Figura 1: Estructura general de un mineral de arcilla tipo 1:1, haloisita o caolinita (a), y de uno 2:1, esmectita (b).



capas octaédricas (hierro estructural). Además, los materiales considerados como arcillas poseen cierto contenido de óxidos u

oxihidróxidos de hierro que acompañan a los minerales de arcilla y al resto de componentes, lo cual les confiere ciertas propiedades fisicoquímicas deseables o indeseables a este tipo de materiales según sus aplicaciones. La reducción de hierro estructural en minerales arcillosos se ha venido estudiando desde hace tres décadas [4]. Sin embargo, según nuestro conocimiento, la reducción de Fe(III) se ha estudiado en minerales esmectíticos [4-10], pero no en minerales 1:1 (caolinitas o haloisitas). Los resultados indican que la reducción de Fe(III) estructural a Fe(II) genera deshidroxilación parcial y otros cambios en las propiedades de los minerales arcillosos [7, 8]; en esmectitas dioctaédricas tiene efectos importantes en propiedades fundamentales, incluyendo la carga laminar, capacidad de intercambio catiónico, capacidad de hinchamiento y área superficial [5, 7, 9, 10]. Este tipo de modificación es realizado en minerales de arcilla para mejorar sus propiedades fisicoquímicas con aplicaciones de adsorción, de intercambio iónico o catálisis.

La reducción de Fe(III) a Fe(II) en minerales de arcilla se realiza preferiblemente con ditionito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) como agente reductor [5-7]. Recientemente, en nuestro grupo de investigación se estudió el efecto de la reducción de Fe(III), en una esmectita dioctaédrica y empleando ditionito de sodio, sobre la síntesis de arcillas pilarizadas [11]. Por otra parte, se han propuesto algunos modelos sobre el mecanismo de reducción de hierro (III) a hierro (II) en atmósfera inerte, para minerales esmectíticos [5, 6]. La mayoría de los primeros modelos asumen que el Fe(II) en esmectitas dioctaédricas reducidas se encuentra pentacoordinado, pero Manceau y colaboradores [6] afirman que es más probable que el hierro (II) se mantenga hexacoordinado después de la reducción completa, con posible migración de algunos átomos de Fe(II) de sitios de configuración cis a sitios de configuración trans, con la consecuente creación de defectos (vacantes) en las láminas octaédricas del mineral [5-7, 10].

En el presente trabajo se realiza un estudio sistemático de la reducción de Fe(III) estructural a Fe(II), tanto en atmósfera inerte (N_2) como en atmósfera oxidante (aire), para un mineral de arcilla tipo 1:1 (haloisita) de origen colombiano y técnicamente explotable. Dada la mayor complejidad experimental de la reacción en atmósfera inerte, se pretende explorar la viabilidad de la reducción en presencia de aire. La información obtenida en el presente trabajo permite avanzar en el conocimiento y control de los procesos de modificación estructural de este mineral, lo que conducirá al aprovechamiento de dicho material en el diseño de nuevos catalizadores.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizó una arcilla colombiana tipo haloisita, que es un mineral de arcilla tipo 1:1, denotada como H y caracterizada en trabajos previos [12]. La morfología del mineral estudiado se muestra en la Figura 2, en donde se observa la formación de aglomerados del mineral por microscopía electrónica de barrido (SEM) y la presencia de nanotubos a menor escala, por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Se empleó la fracción de arcilla $<2\mu\text{m}$.

La composición química de la haloisita de partida, valorada por fluorescencia de rayos X (espectrómetro MagixPro PW – 2440, Philips), mostró 48,5% de SiO_2 , 37,0% de Al_2O_3 , 0,52% de Fe_2O_3 , 1,0% de TiO_2 , 0,22% de MgO y 0,22% K_2O , además de trazas de elementos como calcio y sodio.

La reducción del Fe(III) en el mineral se llevó a cabo mediante la adición de ditionito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). Para ello, se suspendió 1g del mineral de arcilla en 400 mL de agua desionizada y se agregó 100 mL de una solución buffer (pH 4,8) preparada por la mezcla de dos volúmenes de citrato de sodio 1,2 M y una de bicarbonato de sodio 1M. El ditionito de sodio (D) se agregó en polvo, en proporciones de arcilla/ditionito de 1/0,5, 1/1 y 1/2 (muestras denominadas 1H/0,5D, 1H/1D y 1H/2D, respectivamente). La reacción se mantuvo a 70°C durante 24 horas. El proceso se llevó a cabo en dos ambientes diferentes: 1) dentro de un recipiente con atmósfera controlada de N_2 (atmósfera inerte), y 2) en un recipiente abierto a la atmósfera.

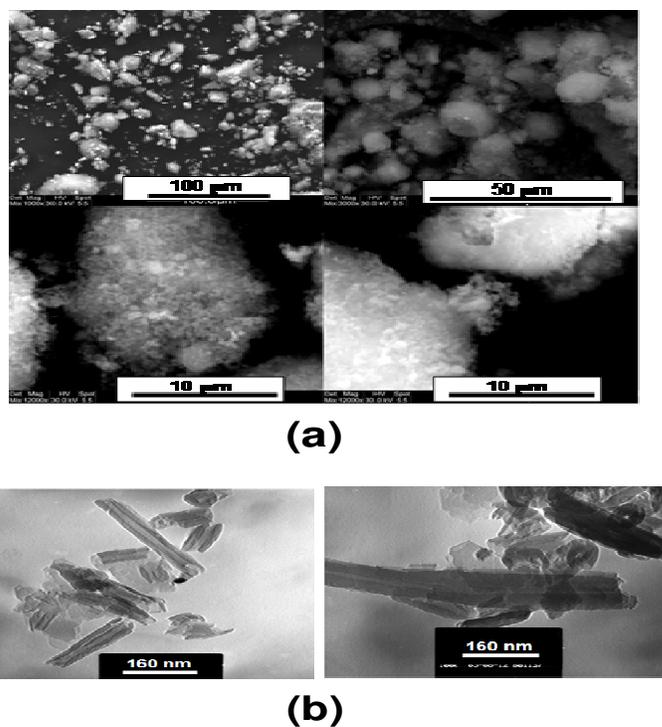


Figura 2. Imágenes de las partículas de haloisita natural obtenidas por SEM (a) y por TEM (b).

Las muestras fueron analizadas por espectroscopía IR, usando un espectrómetro Nicolet iS10 FT-IR con sistema ATR. Los perfiles de difracción de rayos X se obtuvieron en polvo, a temperatura ambiente, en un equipo X-Pert Pro MPD PANalitical, con radiación $K\alpha$ de Cu ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 3a se observa que las muestras de haloisita tratadas con ditionito de sodio en atmósfera oxidante presentan una pequeña disminución en el espaciado basal $d_{(001)}$ (de $7,36 \text{ \AA}$ hasta $7,20 \text{ \AA}$) en comparación con la muestra no tratada (haloisita no reducida o haloisita natural), lo cual puede ser atribuido a la pérdida de grupos hidroxilo. Como se ha indicado en estudios anteriores [8, 10] la reducción del Fe(III) estructural puede causar deshidroxilación (pérdida de grupos $-\text{OH}$) debido al movimiento de los átomos de Fe(II) desde posiciones de configuración cis a posiciones trans; esta deshidroxilación origina un pequeño colapso interlamilar del mismo orden que el observado en el presente trabajo.

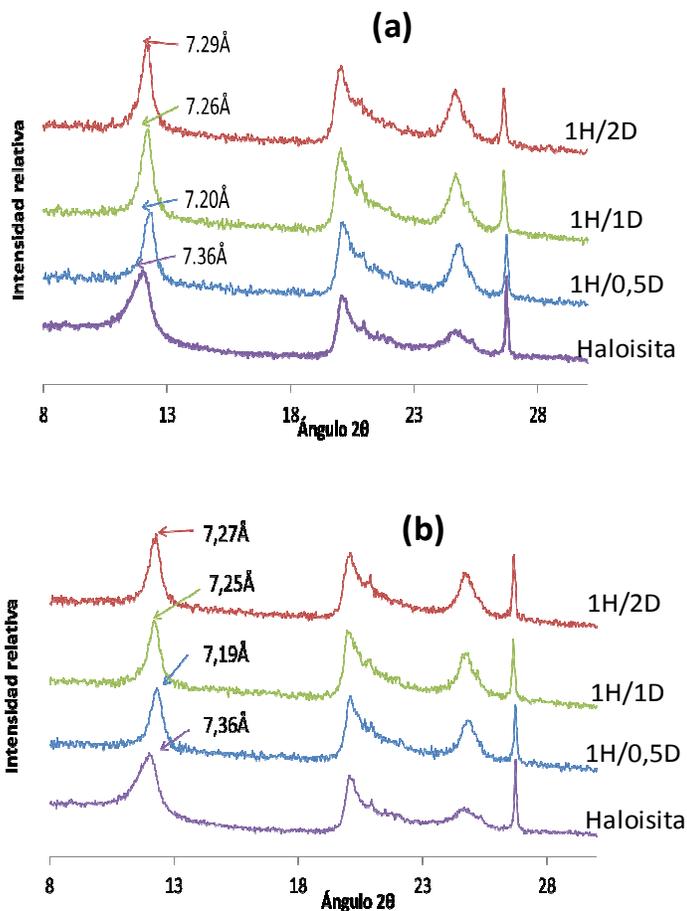


Figura 3: Perfiles de difracción de rayos X de las muestras de haloisita tratadas con ditionito de sodio en atmósfera oxidante (a) y en atmósfera inerte (b).

Los perfiles de difracción para la haloisita tratada bajo condiciones de atmósfera inerte (Figura 3b) muestran la misma tendencia observada para las muestras reducidas en atmósfera oxidante, aunque con espaciados basales ligeramente menores (de $7,36 \text{ \AA}$ hasta $7,19 \text{ \AA}$), lo que indica una mayor pérdida de grupos hidroxilo, originada por una mayor reducción del Fe(III) estructural a Fe(II).

La figura 4 muestra los espectros IR de dos sólidos obtenidos mediante la haloisita reducida (todos los espectros IR fueron normalizados en función de la señal Si-O, la cual se presenta entre $950-1050 \text{ cm}^{-1}$). Las dos señales características entre 3600 y 3700 cm^{-1} corresponden a vibraciones de estiramientos del enlace $-\text{O}-\text{H}$ de grupos Al(III)-O-H, Fe(III)-O-H ó Mg(II)-O-H [4, 13]. El aumento en la cantidad del agente reductor condujo a

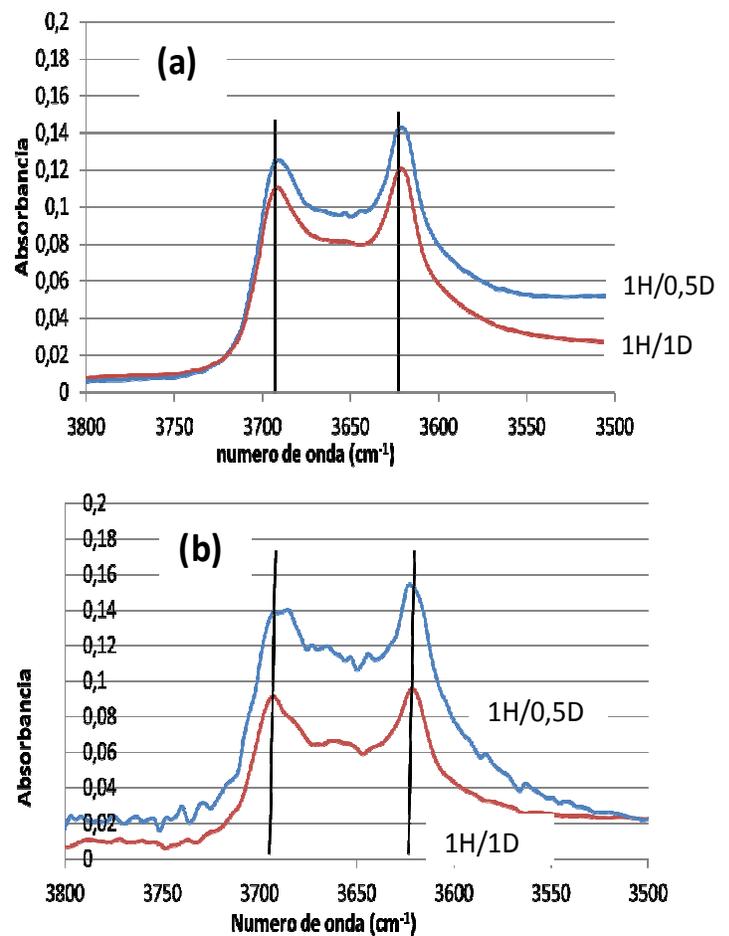


Figura 4: Espectros de infrarrojo (IR) normalizados, en la región de estiramiento de grupos $-\text{OH}$ de la haloisita reducida en atmósfera oxidante (a) y en atmósfera inerte (b).

la disminución en la intensidad de estas señales (de manera semejante a como se ha verificado en trabajos anteriores sobre materiales 2:1 [4, 13]), tanto para las muestras reducidas en atmósfera oxidante (Figura 4a) como para las muestras

reducidas en atmosfera inerte (Figura 4b). La disminución en las intensidades de las señales indicadas es resultado de la deshidroxilación que acompaña la formación y migración de Fe(II) de sitios cis a trans, con la consecuente formación de vacantes [4, 13]. Sin embargo, esta disminución de intensidad es más pronunciada en el caso de las muestras reducidas en atmósfera inerte. Este fenómeno es consecuencia de los procesos de reoxidación del Fe(II), previamente reducido, a Fe(III) por efecto del oxígeno del aire [4].

Los resultados de difracción de rayos X y de IR indican claramente la modificación efectiva de la haloisita mediante reducción del hierro estructural, tanto en atmósfera inerte como en atmósfera de aire. Las variaciones observadas concuerdan con las observaciones de diversos trabajos anteriores realizados sobre materiales esmectíticos y en general minerales 2:1 confirmando que, para el mineral empleado en el presente estudio (haloisita) el mecanismo de reducción del hierro (III) a hierro (II), descrito en literatura para minerales esmectíticos, es aplicable y logra explicar las transformaciones que experimenta la haloisita bajo ambientes reductivos.

IV. CONCLUSIONES

Se observó la reducción efectiva del Fe(III) estructural en la haloisita, tanto en aire como en atmósfera inerte. Esto indica que la reducción de hierro (III) en minerales arcillosos 1:1 puede realizarse en condiciones atmosféricas, proceso menos complicado experimentalmente, aunque la cantidad de Fe(II) obtenido puede ser menor. La reducción es más favorable en condiciones inertes ya que la presencia de oxígeno puede reoxidar el Fe(II). Los resultados observados concuerdan con los publicados en literatura para minerales 2:1, e indican que el mecanismo de reducción de Fe(III) a Fe(II) discutido en trabajos anteriores para minerales esmectíticos es aplicable a la haloisita estudiada en el presente trabajo. Finalmente, es posible que el uso de minerales 1:1 facilite los estudios posteriores de mecanismos de reducción del hierro estructural, debido a la accesibilidad directa del agente reductor a la capa octaédrica del material.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, por el apoyo logístico. Este trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Diseño y Reactividad de Estructuras Sólidas (Lab-DRES), Lab-125 del Departamento de Química de La Universidad Nacional de Colombia.

REFERENCIAS

- [1] A. C. D. Newman, G. Brown, "The Chemical Constitution of Clays"; in *Chemistry of Clay and Clay Minerals*, A. C. D. Newman, Ed. London: Mineralogical Society, 1987, p.p. 1-127.
- [2] D. M. Moore, R. C. Reynolds, *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. New York: Oxford University Press, 1997, p.p. 16, 146-157.
- [3] J. Carriazo, M. Saavedra, M. F. Molina, "Estudio por DRX de la intercalación-pilarización de un mineral de arcilla tipo 2:1 con especies polioxocatiónicas de aluminio", *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, vol. 8, p.p. 299-305, 2009.
- [4] C. Fialips, D. Huo, L. Yan, J. Wu, J. W. Stucki, "Infrared study of reduced and reduced-reoxidized ferruginous smectite", *Clays and Clay minerals*, vol. 50, p.p. 455-469, 2002.
- [5] V. A. Drits, A. Manceau, "A model for the mechanism of Fe³⁺ to Fe²⁺ reduction in dioctahedral smectites", *Clays and Clay Minerals*, vol. 48, p.p. 185-195, 2000.
- [6] A. Manceau, V. A. Drits, B. Lanson, D. Chateigner, J. Wu, D. Huo, W. P. Gates, J. W. Stucki, "Oxidation-reduction mechanism of iron in dioctahedral smectites: 2. Crystal chemistry of reduced Garfield nontronite", *American Mineralogist*, vol. 85, p.p. 153-172, 2000.
- [7] J. W. Stucki, K. Lee, L. Zhang, R. A. Larson, "Effect of iron oxidation state on the surface and structural properties of smectites", *Pure and Applied Chemistry*, vol. 74, p.p. 2145-2158, 2002.
- [8] J. W. Stucki, C. B. Roth, "Oxidation-reduction mechanism for structural Fe in nontronite", *Soil Science Society of America Journal*, vol. 41, p.p. 808-814, 1977.
- [9] P. Komadel, J. W. Stucki, "Quantitative assay of minerals for Fe(II) and Fe(III) using 1,10-phenanthroline: III. A rapid photochemical method", *Clays and Clay Minerals*, vol. 36, p.p. 379-381, 1988.
- [10] P. Komadel, J. Madejová, J. W. Stucki, "Structural Fe(III) reduction in smectites", *Applied Clay Science*, vol. 34, p.p. 88-94, 2006.
- [11] J. G. Carriazo, "Influence of iron removal on the synthesis of pillared clays: a surface study by nitrogen adsorption, XRD and EPR". *Applied Clay Science*, vol. 67-68, p.p. 99-105, 2012.
- [12] A. M. Carrillo, C. M. Urruchurto, J. G. Carriazo, S. Moreno, R. Molina, "Caracterización estructural y textural de una haloisita colombiana", *Química Nova*, to be published, 2013.

[13] A. Neumann, S. Petit, T. B. Hofstetter, "Evaluation of redox-active iron sites in smectites using middle and near infrared spectroscopy", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 75, p.p. 2336-2355, 2011.