

Estudio de goethitas níquelíferas sintéticas

A. Cordeiro*, C. Cordeiro y M. González

Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, Universidad de La Habana
Ciudad de La Habana, Cuba

Recibido: 23-07-96 Aceptado: 03-11-97

Resumen

Se sintetizaron y caracterizaron un conjunto de goethitas (α - oxihidróxido de hierro) con contenidos variables de níquel a fin de establecer la influencia de este elemento sobre las propiedades de las mismas.

Se aplicaron diferentes tratamientos químicos selectivos para establecer la presencia de una fase libre de níquel, así como de fases de hierro con carácter amorfo y cristalino. La adición del níquel en la etapa de síntesis de la goethita incrementa la presencia de la fase amorfa de hierro. Se observó que este elemento produce variaciones en los parámetros de la red cristalina, en las propiedades térmicas y en los espectros infrarrojos.

Por otra parte, la fase cristalina está constituida por goethita con contenidos variables de níquel que no superan el 1,5% aunque se disponga de contenidos mayores de este elemento en la etapa de síntesis de la misma.

Palabras clave: Análisis químico de fases; goethitas níquelíferas.

Study of synthetic nickeliferous goethites

Abstract

A set of goethites (α -oxihydroxide of iron) with variable contents of nickel were synthesized and characterized to establish the influence of this element on their properties.

Different chemical selective treatments were applied in order to establish the presence of the nickel free phase, and iron phases with amorphous and crystalline character. The nickel addition in the step of goethite synthesis increases the presence of the amorphous phase of iron. It was found that this element produces variations in the parameters of the crystalline set, in the thermic properties and IR spectra.

On the other hand, the crystalline phase is formed by goethite with variable nickel contents not larger than 1,5% even when the nickel contents was greater in the synthesis step.

Key words: Chemical phases analysis; nickeliferous goethites.

Introducción

En las cortezas de intemperismo se encuentran gran variedad de elementos importantes desde el punto de vista económi-

co. Especial interés para nuestro país presenta la distribución del níquel en las menas oxidadas, ya que se utilizan como materia prima en la industria del níquel cubana.

* Autor para la correspondencia.

Las investigaciones realizadas hasta el presente han coincidido en que la goethita (α -oxihidróxido de hierro) es la principal portadora de níquel en las menas lateríticas cubanas, sin embargo, el mecanismo de la asociación del níquel a este material aún está en discusión (1).

En goethitas naturales se han encontrado contenidos de níquel que varían entre 0,5 - 2%, por lo que resulta interesante conocer si es posible que se asocie a las mismas un contenido mayor. Por otra parte, existen varias suposiciones acerca de la forma cómo se presenta el níquel en las goethitas, entre las cuales se encuentran: adsorción superficial, intercrecimiento de cristales, sustitución isomórfica (2).

En el presente trabajo se estudia la distribución del níquel en goethitas partiendo de materiales sintetizados en el laboratorio con diferentes contenidos de este elemento. Se emplearon métodos analíticos con diferentes tratamientos químicos utilizando solventes selectivos con el propósito de establecer la forma en que se presenta el níquel: níquel fácilmente soluble, níquel asociado a la fase amorfa de hierro, níquel asociado a la fase cristalina de hierro (3-7).

Materiales y Métodos

Las goethitas se sintetizaron a partir de una disolución 1 mol/L de nitrato de hierro (III) nonahidratado a la que se le añadieron las siguientes cantidades: 9, 18, 36, 72 g de nitrato de níquel (II) hexahidratado. Esta disolución se adicionó lentamente y con agitación sobre una de hidróxido de potasio 2 mol/L. Los precipitados se dejaron envejecer y posteriormente se pasó a través de la suspensión una corriente de vapor de agua con el objetivo de que cristalizara α -FeOOH. Los productos obtenidos se dejaron secar lentamente a temperatura ambiente durante varios días, se trituraron y tamizaron. Se determinó el contenido de hierro y níquel por procedimientos analíticos adecuados (1).

El análisis difractométrico de las goethitas sintéticas se realizó en un difractor PHILLIPS VW 1710 en un intervalo angular de θ entre 4 - 60°, la radiación utilizada fue la k_{α} del cobre. Para la determinación de los parámetros de la red cristalina se utilizó la cámara de Guinier en este equipo con la misma radiación utilizando germanio como patrón interno.

El análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (ATG) se realizó en un derivatógrafo Q-1500D en crisoles de platino. La temperatura máxima de calentamiento fue de 1000°C y la velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Los espectros IR se obtuvieron en un espectrofotómetro SPECORD IR 75. Para los espectros IR de las muestras y residuos después de los tratamientos con los diferentes disolventes se tomó 1 mg de muestra y se mezcló con 100 mg de KBr. Los espectros fueron registrados entre 2200 y 400 cm^{-1} .

Para la determinación de las fases libre de níquel y amorfa de hierro así como la distribución del níquel en las mismas se tomaron 0,2000 g de las muestras y se realizaron los siguientes tratamientos con 100 mL de disolución:

- Cloruro de amonio en amoníaco de concentraciones 0,4 y 0,9 mol/L respectivamente a una temperatura de 70°C durante una hora con agitación, para la disolución del níquel no unido estructuralmente (3).
- Mezcla buffer de ácido oxálico - oxalato de amonio de concentración 0,2 mol/L (pH=3) a temperatura ambiente durante dos horas con agitación y en ausencia de luz natural, para la disolución de la fase amorfa de hierro (4-6).
- Citrato de amonio dibásico de concentración 0,35 mol/L (pH=5) a 90°C durante una hora con agitación, también selectivo a fases amorfas de hierro (7).

Tabla 1
Composición química de los oxihidróxidos sintéticos

Muestra	% Fe ₂ O ₃	% NiO	% H ₂ O (800°C)	Total
1	82,21	1,36	14,4	98,0
2	77,78	2,46	15,0	95,2
3	71,91	5,14	17,0	94,0
4	63,91	9,89	20,0	93,8

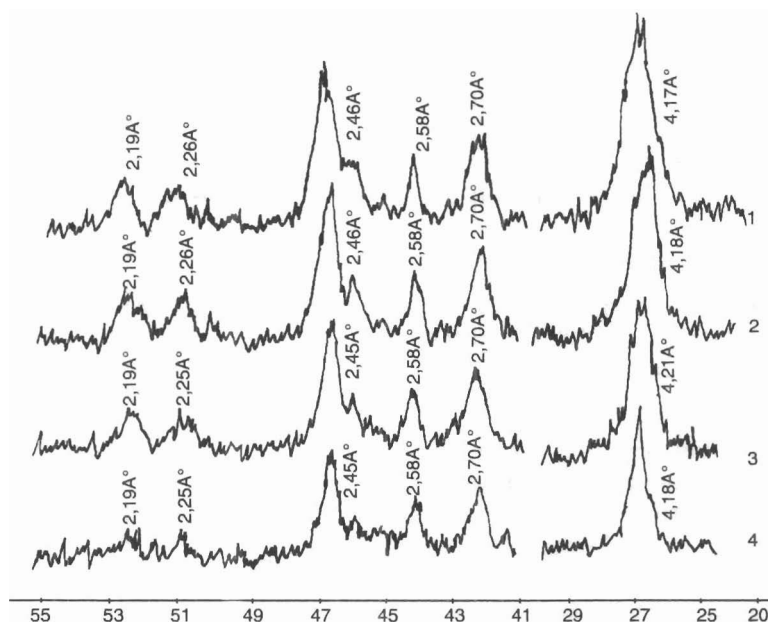


Figura 1. Reflexiones principales de las goethitas níquelíferas sintéticas.

Al finalizar el tratamiento se separa el sólido de la disolución y se analiza el hierro y el níquel disueltos.

Resultados y Discusión

La composición química de los oxihidróxidos de hierro obtenidos se muestra en la Tabla 1, observándose que con el incremento del contenido de níquel el contenido de hierro disminuye y el de agua aumenta.

Al estudiar mediante DRX las muestras, Figura 1, se comprobó la existencia de una fase de goethita. En los difractogramas

no se presentan las reflexiones típicas del Ni(OH)₂ lo que pudiera indicar que el níquel no se encuentra como una fase de Ni(OH)₂ cristalina o que si está se encuentra por debajo del límite de detección del método.

En la Tabla 2 se presentan los datos correspondientes a los parámetros de la red cristalina de las muestras y se comparan con los de una muestra de goethita sintética sin sustituyentes. Como se observa no existen diferencias en los mismos entre las muestras 1 y 2, además los parámetros a y b presentan una tendencia general a aumentar al pasar de la muestra 2 a la 4 mientras que en el parámetro c ocurre una

Tabla 2
Parámetros de la red cristalina de las muestras sintetizadas

Muestra	a (nm)	b (nm)	c (nm)
FeOOH	0,4613	0,9956	0,3012
1	0,4618	0,9994	0,3007
2	0,4618	0,9994	0,3007
3	0,4637	0,9995	0,3002
4	0,4653	1,0020	0,2993

disminución. Este hecho pudiera atribuirse a una posible sustitución del níquel por el hierro dentro de la estructura cristalina ya que la diferencia de los radios iónicos de ambos elementos es bastante pequeña (8, 9).

Los resultados del ATD se presentan en la Figura 2. Como puede apreciarse aparecen dos endoefectos atribuibles el primero a la pérdida de agua adsorbida y el segundo a la deshidroxilación de la goethita.

Si se comparan las curvas ATD se observa que el primer efecto aumenta en magnitud al aumentar el contenido de níquel en las muestras mientras que el segundo disminuye. Esto indica al igual que los resultados de DRX que el carácter de las muestras se hace menos cristalino de la muestra 1 a la 4. La mayor adsorción de agua en estas muestras también indica mayor área superficial característica de los materiales amorfos.

El desplazamiento del primer efecto hacia mayores temperaturas y del segundo efecto hacia menores temperaturas pudiera atribuirse al incremento de la fase amorfa de hierro (10).

Con los datos del análisis termogravimétrico y sobre la base de la estequiometría de la reacción se calculó el porcentaje de la fase de goethita en cada muestra. Estos resultados también se muestran en la Figura 2.

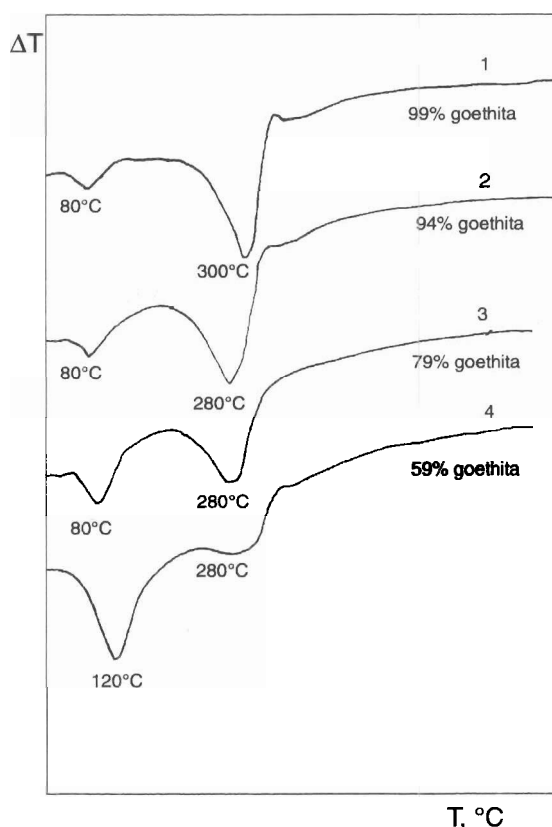


Figura 2. Análisis térmico diferencial de las goethitas sintéticas.

Los espectros IR se presentan en la Figura 3. Como se aprecia, las bandas de deformación Fe-O-OH dentro (δ) y fuera del plano (γ) a 900 y 800 cm^{-1} respectivamente, no presentan apenas corrimiento del valor

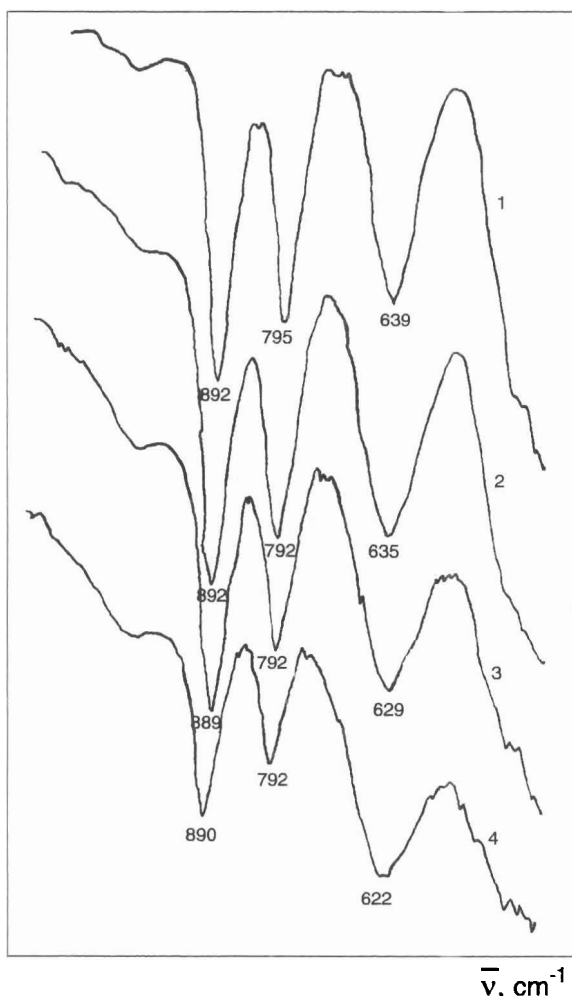


Figura 3. Espectros IR de las goethitas con níquel.

de la frecuencia con la incorporación del níquel, aunque puede observarse que la intensidad de las mismas disminuye de la muestra 1 a la 4. Especial interés merece la banda entre $620 - 640 \text{ cm}^{-1}$, en la misma ocurre un corrimiento hacia menores valores de frecuencia y un ensanchamiento cada vez mayor a medida que aumenta el contenido de níquel en las mismas. Esta banda ha sido utilizada como índice de cristalinidad (11), por lo que de acuerdo con este criterio se ha producido una disminución de la cristalinidad al incorporar el níquel.

Los resultados de DRX, ATD y espectroscopía IR permiten suponer que los materiales están constituidos por dos fases de hierro: una amorfa ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) y una cristalina (FeOOH).

Para apoyar los datos anteriores y con el objetivo de determinar la distribución de níquel en las mismas se trataron las muestras con diferentes disolventes cuya selectividad había sido comprobada en trabajos anteriores (3-7).

Los resultados del tratamiento de las muestras con oxalato de amonio y citrato dibásico de amonio se muestran en la Tabla 3. A medida que aumenta el contenido de níquel el hierro se disuelve en mayor proporción, por lo que puede concluirse que la goethita se enriquece en un componente

Tabla 3

Disolución de goethitas níquelíferas en oxalato de amonio - ácido oxálico y citrato de amonio dibásico (promedio de tres réplicas)

Muestra	% del elemento disuelto referido al contenido total			
	Fe		Ni	
	1	2	1	2
1	2,4	2,3	12,5	12,6
2	10,9	10,3	37,7	39,0
3	25,0	24,5	63,7	63,6
4	50,6	48,9	88,4	87,7

1: Acido oxálico - oxalato de amonio. 2: Citrato de amonio dibásico.

amorfo de hierro y por otra parte el níquel se encuentra asociado en gran parte a la fase amorfa del hierro.

Para determinar la presencia de níquel no asociado estructuralmente a la goethita se utilizó un tratamiento con disolución de NH_4Cl en NH_3 . Este disolvente actúa selectivamente sobre el níquel adsorbido superficialmente o presente como $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiO , NiSO_4 , NiCO_3 . Los resultados obtenidos sobre las muestras 1, 2, 3 y 4 son: 2,9; 4,3; 4,4 y 6,6% de Ni disuelto referido al contenido total. Esto demuestra que la mayor parte del níquel adicionado en la síntesis se distribuye entre la fase amorfa de hierro y la goethita.

Los residuos después de los tratamientos se estudiaron mediante espectroscopía IR y se compararon con los espectros originales. En la Figura 4 se muestran los espectros IR para la muestra 3 antes y después de los tratamientos con disolventes selectivos. Las bandas de absorción aproximadamente 890 y 790 cm^{-1} no presentan apenas variaciones en sus posiciones en el espectro aunque difieren en cuanto a intensidad de absorción. La banda de absorción aproximadamente 640 cm^{-1} que según se observó en la Figura 3 se desplazaba hacia menores valores de frecuencia al incorporar níquel, después del tratamiento con la mezcla cloruro amoniacal aparece a valores de frecuencia cercanos a 640 cm^{-1} . Los tratamientos con los demás disolventes producen el mismo efecto. Por ello es posible concluir que esta banda se afecta por la presencia de níquel libre ya que la mezcla cloruro amoniacal no disuelve el hierro.

Los contenidos de hierro no disuelto al aplicar el tratamiento con oxalato de amonio se correlacionaron estadísticamente con el contenido de goethita hallado según los datos de ATG, utilizando un programa de correlación lineal, obteniéndose un coeficiente de correlación de 0,996. Esto confirma que el hierro no disuelto corresponde a una fase cristalina de goethita. Utilizando el mismo

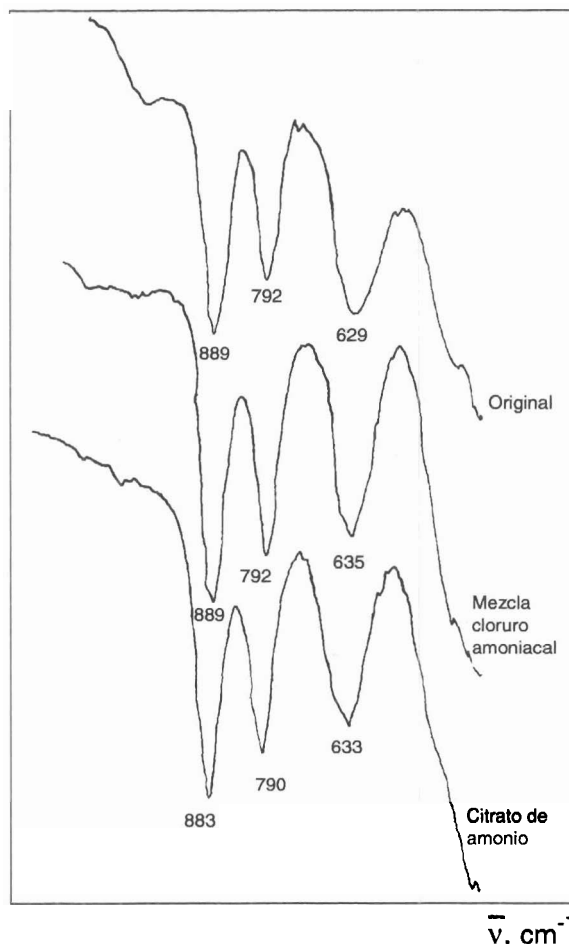


Figura 4. Espectros IR de la muestra 3 antes y después del tratamiento con los diferentes disolventes.

programa se correlacionaron los contenidos de hierro y níquel disueltos en oxalato de amonio obteniéndose un coeficiente de correlación lineal de 0,972, lo que permite concluir que la mayor parte del níquel presente en las muestras se encuentra asociado a la fase amorfa de hierro. Estos datos nos permiten además de forma indirecta concluir que el níquel que acompaña al residuo está asociado a la fase cristalina de FeOOH .

Por último se calculó el contenido de níquel asociado al residuo de goethita después de los tratamientos consecutivos con la mezcla cloruro amoniacal y con oxalato de amonio o citrato de amonio (Tabla 4).

Tabla 4
Contenido de níquel asociado a la goethita

Muestra	% Ni residuo	
	Oxalato	Citrato
1	0,93	0,93
2	1,20	1,18
3	1,46	1,46
4	0,91	1,01

Puede concluirse que a medida que se incorpora níquel en la etapa de síntesis de estos materiales se obtiene una goethita con mayor grado de sustitución pero que éste no es ilimitado, el contenido de níquel que finalmente se asocia a la fase cristalina se halla entre 0,8 y 1,5%.

En la muestra 4 no ocurre el incremento esperado sino una disminución por lo que puede suponerse que la asociación del níquel en la misma es diferente a la de los casos anteriores.

Conclusiones

Se sintetizaron y caracterizaron mediante DRX, ATD y espectroscopía IR cuatro goethitas níquelíferas, observándose en las mismas la presencia de una fase de oxihidróxido de hierro y una disminución de la cristalinidad al aumentar el contenido de níquel en las mismas.

Los tratamientos con disolventes selectivos demostraron la presencia de níquel asociado a la fase amorfa de hierro y a la goethita cristalina aunque preferentemente se asocia a la fase amorfa de hierro. Existe además una fracción de níquel libre que no sobrepasa el 10% del contenido total del elemento.

La sustitución del hierro por el níquel en el retículo de la goethita está limitada a

contenidos inferiores a 1,5% del elemento, aunque se disponga de contenidos mayores del elemento en la etapa de formación de esta fase, lo que concuerda con los contenidos reportados en goethitas naturales.

Referencias Bibliográficas

1. CORDEIRO C. Análisis químico de fases de menas lateríticas oxidadas de la corteza de *intemperismo de Cuba* (Tesis de Doctorado), Universidad de La Habana. La Habana (Cuba), pp. 168, 1981.
2. KÜHNEL R.A., ROORDA H.J., STEENSMA J. *Bull BRGM* Sec II 3:191-206, 1978.
3. CORDEIRO C., COLLAZO J., VOSKRESENSKAYA N.T. *La minería en Cuba* 3(1):48-53, 1977.
4. SCHWERTMANN U. *Z Pflanzenenähr Dung Bodenkunde* 105:194-202, 1964.
5. PAWLUK S. *CanJ Soil Sci* 52:119-123, 1971.
6. LANDA E.R., GAST R.G. *Clays and clay minerals* 21:121-130, 1973
7. COLLAZO J. Fazovijimicheskii analiz nikeljevij serpentinitovo-okisnij rud kori vivetrivania kubi (Tesis de Doctorado), Universidad Estatal Moscú, pp. 135, 1980.
8. CORNELL R.M., GIOVANOLI R., SCHNEIDER W. *J Chem Techn Biotechnol* 46:115-134, 1989.

9. CORNELL R.M., GIOVANOLI R., SCHNEIDER W. **J Chem Techn Biotechnol** 53:73-79, 1992.
10. KULP J.L., TRITES A.F. **American Mineralogist** 36(1-2):23 - 44, 1951.
11. SATO K., SUDO T., KUROSAWA F. **Nippon Kimzoku Gakhaishi** 33(12):1371-1376, 1969.