

**Processos Redoxes de Ferro em Argilominerais:
Caracterização, Métodos de Quantificação,
Especiação e Modificações Estruturais**

Alexandre dos Santos Anastácio

Anastácio, Alexandre dos Santos

Processos Redoxes de Ferro em Argilominerais: Caracterização,
Métodos de Quantificação da Especificação e Modificações Estruturais

Belo Horizonte: UFMG/ICEx/DQ, 2007 Orientador: José Domingos Fabris Tese
de Doutorado: UFMG/ICEx/DQ

1. Físico-Química 2. Oxi-redução de Fe 3. Especificação I. Orientador. II. Título. 101
páginas

Alexandre dos Santos Anastácio

**Processos Redoxes de Ferro em Argilominerais: Caracterização, Métodos de
Quantificação da Especificação e Modificações Estruturais**

Defesa de tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências – Química.

**Departamento de Química
Instituto de Ciências Exatas
Universidade Federal de Minas Gerais
Belo Horizonte
2007**

Esta tese de doutorado foi realizada sob a orientação dos Professores José Domingos Fabris e Joseph William Stucki.

AGRADECIMENTOS

Ao professor José Domingos Fabris por ter me acolhido em seu laboratório, e pela paciência e orientação acadêmica durante todo o trabalho.

Ao professor Joseph William Stucki pelo acolhimento, tolerância e muita paciência durante meu estágio sanduíche. Por todo apoio e discussão científica depois de minha estada, mas principalmente por mudar a minha visão de Ciências.

Ao professor José Mauro da Silva Santos, meu orientador de Iniciação Científica: onde toda a história começou.

Ao professor Mário César Guerreiro (DQI- UFLA) pelo seu apoio e pelos ensinamentos na época do mestrado.

Aos colegas de grupo Mössbauer Ana Lúcia Lopes, Ana Rosa Pereira, Fernando Dias da Silva, Flávia dos Santos Coelho, Isabella Vitral Pinto, João Herbert Viana, Leonardo Vasconcellos Rangel, Márcio César Pereira e Vitor Pegoretti Broetto, pela amizade durante todo o doutorado.

A Amina Aouad pelo companheirismo durante todo o estágio no exterior e pelo valioso auxílio e discussão dos experimentos.

A Graziela dos Santos Anastácio e Cristina dos Santos Anastácio, pela paciência e resignação.

A Sebastião Henrique Anastácio e Paulo Henrique Anastácio que sempre me apoiaram, e certamente estão felizes aonde quer que eles estejam.

A Simone Aparecida Fernandes pela paciência, apoio, calma e amor durante toda essa fase da minha vida. E antes, e depois também.

RESUMO

Processos redoxes em argilominerais influenciam significativamente algumas propriedades físicas e químicas de sedimentos e solos, sobretudo as diretamente relacionadas com a interação química entre a fase sólida e a solução (líquido ou gás) de contato, como carga superficial e dinâmica de íons. Outras, como expansibilidade, capacidade de retenção de água, área superficial e propriedades magnéticas podem também ser condicionadas pela redução do ferro. O presente trabalho foi dedicado ao estudo das formas químicas e da distribuição do ferro, em amostras de argilominerais e de materiais de solos, em condições controladas de preparação, no laboratório, e suas influências na habilidade de os minerais servirem de indutores da decomposição de substratos orgânicos, para a remediação ambiental. Foram comparados métodos de redução química do ferro, incluindo por via biológica. A composição elementar e o estado de oxidação do ferro foram monitorados, principalmente, por análises químicas convencionais, por via úmida, e por espectroscopia Mössbauer, mas outras técnicas complementares foram também utilizadas, particularmente difratometria de raios X, análise termogravimétrica e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier. Os materiais foram caracterizados em três condições de tratamento: (i) no estado natural, de amostragem ou como recebido do fornecedor comercial; (ii) química ou biologicamente, por bioestimulação, reduzidos e reoxidados, ou, ainda, (iii) quimicamente modificados, por pilarização de argilas. Os principais objetivos desta série de estudos foram: (i) caracterizar as modificações estruturais, decorrentes da redução química em argilominerais (frações argila de solos brasileiros e uma argila padrão americana – Swa-1), em função do tempo de reação e da quantidade de agente redutor; (ii) caracterizar uma argila da região de Kutch, Índia, para avaliação do potencial para uso como material de preenchimento de barreiras radioativas de alto nível, (iii) comparar os métodos de especiação do ferro por via úmida mais utilizados na literatura: o da ferrozina (com modificações, em relação ao protocolo mais usual) e o da fenantrolina; e (iv) caracterizar e testar a eficiência catalítica de argilas pilarizadas com diferentes proporções de Fe/(Fe + Al). Como resultado da redução química, os minerais ferruginosos dos materiais estudados sofreram modificações estruturais: (i) das frações argilas dos solos brasileiros (Cambissolo e Chernossolo Ebânico), devido à dissolução praticamente total dos óxidos de ferro presentes e à redução do ferro nos silicatos (destaca-se, como registro inédito de comportamento estrutural em silicatos, a argila padrão Swa-1 com mais de

4 peso % de Fe(II) apresentou ordenamento magnético a 4 K) e (ii) em razão da redução e da conseqüente completa dissolução dos óxidos de ferro da amostra de Kutch (no estado inalterado, a argila é mineralogicamente composta de esmectita, caulinita e maghemita e de goethita e hematita superparamagnéticas), em que goethita e hematita são dissolvidas, mas parte da maghemita resiste ao tratamento; por reoxidação, nenhuma fase magneticamente ordenada foi restaurada, indicando que o ferro está presente somente na estrutura dos silicatos ou em pequenos agrupamentos, de tal forma espaçados a não produzir interação magnética e (iii) por especiação de ferro, como revelada por análise química, em que o método da ferrozina convencional (extração com HCl 0,5 mol L⁻¹) indicou valores erráticos de teores de Fe(II) e sobreestimou os teores de ferro total, em amostras contendo ferro em silicatos (as prováveis fontes de erro a incompleta dissolução pela solução de HCl e a fotossensibilidade do complexo de ferrozina). A caracterização das argilas modificadas por pilarização indicou que o precursor dos pilares de ferro é a akaganeita, que se transforma a hematita, nas mesmas condições de preparação do catalisador pilarizado (300 °C for 3 h). Tal transformação não ocorreu no precursor, depois de adicionado à suspensão de argila e aquecido (300 °C for 3 h). Quando o precursor foi preparado pela mistura de Al e Fe, os valores de campos hiperfinos não variaram significativamente com o aumento da proporção de alumínio, indicando que não houve incorporação alumínio na estrutura do oxidróxido e que os pilares de ferro ou de alumínio formaram-se individualmente. Sob redução química, apenas a pequena fração (4 %) dos pilares de ferro que resistiu ao tratamento estava ligada à superfície da argila ou agregada em conjuntos de pequenas partículas. A redução química ainda aumentou a atividade catalítica da oxidação do fenol pelo sistema Fenton, devido ao aumento da porosidade do material e à influência do Fe(II), da estrutura do catalisador. A atividade catalítica dos pilares ricos em alumínio foi maior do que aqueles ricos em ferro. Os métodos químicos de redução estudados condicionam o sistema redox do ferro e levam à modificação das estruturas cristalinas e magnéticas de argilominerais e de minerais da fração argila, alteram processos físico-químicos fundamentais do mecanismo de ação catalítica, na decomposição de substratos orgânicos, e elevam o potencial de aplicação de novos materiais, que sejam tecnologicamente atrativos para a remediação ambiental.

ABSTRACT

Redox processes within clays and clay minerals influence significantly in different physical and chemical properties in soils and sediments, mainly which ones related to the chemical interaction between solid and solution phases (liquid or gas) such as superficial charge and ion dynamics. Other, like expansibility, water retention capacity, surface area, and magnetic properties can also be conditioned to iron redox. The present work were dedicated to the study of forms and distribution of iron in clays and clay minerals prepared in controlled conditions in the laboratory in order to access information about how theses processes influence the suitability of such materials in environmental remediation. Chemical reduction was compared including biological reduction. Elementary composition and oxidation state of iron were monitored by wet chemical analyses, and Mössbauer spectroscopy, complementary techniques were also used such as X-ray diffractometry, thermal analysis, and Fourier-transform infrared spectroscopy. Materials were characterized in three different treatment conditions: (i) unaltered state of sampling or as received by commercial sources, (ii) chemically or biologically reduced by biostimulation and reoxidized or (iii) chemically modified by pillaring. The main objectives of these studies were: (i) characterize structural modifications due to chemical reduction in clays and clay minerals (Brazilian clay fractions and a standard clay SWa-1), as function of reaction time and reductant amount; (ii) characterize a clay from the Kutch region India in order to evaluate the potential use as filling material in high level radioactive waste barriers; (iii) compare wet iron analysis speciation methods more common in the literature: the ferrozine (with modifications in the conventional protocol) and phenantroline methods, and (iv) characterize and test the catalytic efficiency of pillared clays with different Fe/(Fe + Al). As result of chemical reduction ferruginous minerals of the studied materials suffered structural modifications: (i) from Brazilian clay fractions (Cambisol and Vertisol) due to almost complete dissolution of the iron oxide phases and reduction of structural iron in the silicates (as a novel finding the magnetic ordering in the SWa-1 sample with more than 4 wt % ferrous iron content at 4 K), and (ii) due to reduction and subsequent iron oxide phases dissolution from the Kutch clay sample (in the unaltered state the clay is comprised of smectite, kolinite, and maghemite, and superparamagnetic goethite and hematite), where goethite and hematite were dissolved but maghemite resisted to the treatment; by reoxidation, where no magnetically ordered sextet were restored, indicating that iron was present only in the

silicates structure and/or in small clusters such that no magnetic interaction could be produced, and (iii) by iron speciation, as revealed by chemical analysis, where the conventional ferrozine method (0.5 mol L^{-1} extraction) indicated erratic Fe(II) values and overestimation of total iron content in silicates (probable error sources are the incomplete dissolution in the HCl extractant and photo-sensibility of the ferrozine complex). Characterization of pillared clays indicated that the iron pillars precursor was akaganeite which converted to hematite if treated in the same pillaring conditions ($300 \text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h). Such transformation did not occur in the presence of the suspension clay in the pillaring process. In the Fe/(Al + Fe) ratio series, the hyperfine fields did not change significantly with increasing of the aluminum content indicating that no incorporation of aluminum in the hydroxide structure and mixed Al-Fe pillars were formed. Upon reduction only a small portion (4 %) from the pillars was resistant to the treatment and bonded to the clay surface or in small clusters. Moreover, the chemical reduction increased the catalytic activity due to increase of porosity and the presence of Fe(II) in the structure. Catalytic activity increased with aluminum content in the pillars. Methods of chemical reduction can modify crystal structures and magnetic properties of clays minerals; alter physical-chemical processes which are fundamental to catalytic activity in decomposition of organic molecules. Thus, iron reduction can be used in the preparation of novel materials technologically attractive for environmental remediation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (a) O mineral e (b) estrutura cristalográfica da goethita	5
Figura 2. (a) Mineral contendo hematita e (b) sua estrutura cristalográfica.....	6
Figura 3. Mineral de maghemita (a) e sua estrutura cristalográfica (b)	8
Figura 4. Estrutura cristalográfica da caulinita.....	9
Figura 5. Estrutura cristalográfica da montmorilonita.....	10
Figura 6. Estrutura da 1,10 fenantrolina (a) e da ferrozina (b).....	13
Figura 7. Estrutura do complexo $\text{Fe}(\text{Phen})_3^{2+}$	14
Figura 8. Estrutura do complexo de Fe(II) com a ferrozina	15
Figura 9. Perfil do Cambissolo coletado na região de Patos de Minas-MG.....	21
Figura 10. Célula para preparação de amostras para espectroscopia no infravermelho	30
Figura 11. Espectro Mössbauer (a) e distribuição de quadropolos (b).....	32
Figura 12. Espectro Mössbauer e distribuição de quadropolos para o Fe(III) e Fe(II)	33
Figura 13. Espectro Mössbauer a 4 K da amostra SWa-1 reduzida pelo método de Stucki	35
Figura 14. Espectro Mössbauer e distribuição de campo hiperfino da SWa-1 reduzida pelo método de Mehra & Jackson	35
Figura 15. Espectros Mössbauer da amostra SWa-1 reduzida em atmosfera oxidante pelo método de Stucki (a) e pelo método de Mehra & Jackson	36
Figura 16. Espectro da amostra SWa-1 reduzida sob atmosfera oxidante pelo método de Stucki (a) e pelo método de Mehra & Jackson (b)	37
Figura 17. Espectro Mössbauer na temperatura do ambiente da fração natural do Cambissolo tratada com NaOH a quente.....	38
Figura 18. Espectro Mössbauer a 110 K da amostra tratada com NaOH a quente do Cambissolo	39
Figura 19. Difratoograma de raios-X da fração argila inalterada do Cambissolo (Ct: caulinita).....	39
Figura 20. Espectro Mössbauer a 77 K da fração argila do Cambissolo reduzida pelo método de Stucki	41
Figura 21. Espectro Mössbauer a 4 K da fração argila do Cambissolo tratada pelo método de Stucki	42
Figura 22. Espectros na temperatura do ambiente, 77 K e 4 K da fração do Cambissolo	

tratada pelo método de Mehra & Jackson	43
Figura 23. Espectro Mössbauer a 110 K da fração argila natural do Chernossolo.....	44
Figura 24. Difratoograma de raios-X da fração argila inalterada do Chernossolo Ebânico	45
Figura 25. Espectros Mössbauer a 4 K da fração argila do Chernossolo Ebânico reduzida pelo método de Stucki (a) e pelo método de Mehra & Jackson (b)	46
Figura 26. Espectros Mössbauer a 77 K da fração argila do Chernossolo Ebânico reduzida pelo método de Stucki (a) e pelo método de Mehra & Jackson (b)	46
Figura 27. Espectro Mössbauer a 77 K fração argila do Chernossolo Ebânico reduzida pelo método de Stucki	47
Figura 28. Difratoograma da Kutch Clay inalterada com saturação catiônica original.	48
Figura 29. Difratoograma de raios-X da amostra Kutch Clay aquecida a 550 °C	48
Figura 30. Difratoograma da amostra inalterada e saturada com magnésio da Kutch clay.	49
Figura 31. Difratoograma da amostra inalterada, saturada com magnésio e solvatada com etilenoglicol	50
Figura 32. Deconvolução da banda na região de estiramento O-H da Kutch Clay inalterada	51
Figura 33. Espectro na região do infravermelho da amostra Kutch Clay inalterada na região de deformação metal-hidroxila.....	53
Figura 34. Curva TG/DTG da amostra Kutch Clay inalterada.....	54
Figura 35. Espectros Mössbauer e distribuições de quadrupolo da Kutch Clay inalterada na temperatura do ambiente (a,b); 77 K (c, d) e 4 K (e,f).....	56
Figura 36. Espectro Mössbauer(a) e distribuição de quadrupolos para o Fe ³⁺ (b) e Fe ²⁺ (c) na temperatura do ambiente	58
Figura 37. Espectro Mössbauer(a) e distribuição de quadrupolos para o Fe ³⁺ (b) e Fe ²⁺ (c) a 77 K.....	59
Figura 38. Espectro Mössbauer da amostra Kutch Clay reduzida a 4 K.....	60
Figura 39. Espectro Mössbauer da amostra reduzida-reoxidada da amostra Kutch clay a 4 K.....	62
Figura 40. Quantidade de Fe(II) usando o método da fenantrolina (Phen HF-H ₂ SO ₄), o método da ferrozina convencional (Ferozina HCl) e o método da ferrozina usando HF-H ₂ SO ₄ (Ferozina HF-H ₂ SO ₄). Análises com ferrozina foram feitas no escuro (D) e depois de exposição à luz por 10 min (10L) e 24 h (24L).....	66

Figura 41. Espectro Mössbauer e distribuição de quadropolos do oligômero não-aquecido na temperatura do ambiente	67
Figura 42. Espectro Mössbauer do sólido obtido da secagem da solução de oligômero de ferro não aquecido (a) ajustado com duas distribuições de campo hiperfino (b e c) a 4 K.....	68
Figura 43. Difratoograma de pó do oligômero de ferro não aquecido (a) e aquecido a 300 °C por 3 h (b).....	70
Figura 44. Espectro Mössbauer na temperatura do ambiente da laponita pilarizada 100 % Fe.....	71
Figura 45. Espectro Mössbauer e distribuição de campo hiperfino da laponita pilarizada com 100 % de Fe	72
Figura 46. Espectro Mössbauer da laponita pilarizada com 100 % Fe a 77 K.....	72
Figura 47. Espectro Mössbauer da laponita pilarizada 100 % Fe tratada com oxalato de amônio	74
Figura 48. Efeito do tratamento com CBD no espectro Mössbauer da laponita pilarizada com 100% Fe a 4 K.....	75
Figura 49. Efeito da razão Fe/(Al + Fe) no proceso de pilarização no espectro Mössbauer a 4 K na laponita	76
Figura 50. Espectros Mössbauer da montmorilonita SPV não aquecida na temperatura do ambiente (a), 77 K (b) e 4 K; e aquecida na temperatura do ambiente (d), 77 K (e) e 4 K (f).....	78
Figura 51. Efeito dos tratamentos do oxalato e CBD nos espectros Mössbauer a 4 K da montmorilonita pilarizada com 100% Fe	79
Figura 52. Conversão catalítica do fenol usando montmorilonita pilarizada com diferentes teores de ferro nos pilares	82
Figura 53. Teste catalítico com montmorilonita pilarizada com 100 % Fe e tratada com CBD	82
Figura 54. Abatimento de carbono total para os catalisadores	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análise química para Fe(II)/Fe total para diferentes tratamentos da amostra SWa-1	32
Tabela 2. Parâmetros Mössbauer do espectro a 4 K da SWa-1 tratada pelo método de Stucki	35
Tabela 3. Parâmetros Mössbauer do espectro a 4 K da SWa-1 tratada pelo método de Mehra & Jackson	36
Tabela 4. Parâmetros Mössbauer na temperatura do ambiente da fração argila do Cambissolo tratada com NaOH a quente.....	38
Tabela 5. Parâmetros Mössbauer a 110 K do ambiente da fração argila tratada com NaOH a quente do Cambissolo	39
Tabela 6. Parâmetros da fração argila natural do Chernossolo Ebânico	44
Tabela 7. Posições e áreas relativas das bandas de estiramento e deformação das hidroxilas da amostra inalterada	52
Tabela 8. Parâmetros Mössbauer da Kutch Clay na temperatura do ambiente, 77 K e 4 K	57
Tabela 9. Comparação dos teores de Fe(II) e Fe total na amostra nos estados inalterado, reduzido e reduzido-reoxidado medidos por análise química, e espectroscopia Mössbauer a temperatura do ambiente e a 77 K.....	60
Tabela 10. Parâmetros Mössbauer médios das distribuições de quadrupolo da amostra Kutch clay reduzida quimicamente	61
Tabela 11. Parâmetros Mössbauer da amostra Kutch clay reoxidada at 4 K.	62
Tabela 12. Quantidades de ferro total dos minerais de argila e amostras de solo analisadas pelo método da fenantrolina (phen) e método convencional da ferrozina (FZ)	63
Tabela 13. Ferro total medido pelo método da ferrozina em função da solução solubilizante e da exposição à luz.....	63
Tabela 14. Quantidades de Fe(II) dos minerais de argila e amostras de solo analisadas pelo método da fenantrolina e pelo método da ferrozina convencional.....	64
Tabela 15. Quantidades de Fe(II) medidas usando-se os métodos da fenantrolina, ferrozina no escuro e ferrozina com exposição a luz por 10 min	64
Tabela 16. Parâmetros Mössbauer da distribuição do oligômero de ferro não aquecido	

na temperatura do ambiente e 4 K.....	69
Tabela 17. Parâmetros Mössbauer da laponita pilarizada com 100 % de ferro a 4 K e na temperatura do ambiente.....	73
Tabela 18. Efeito dos tratamentos de oxalato e CBD na quantidade de ferro da laponita pilarizada a 100%	74
Tabela 19. Efeito da razão Fe/(Al + Fe) no processo de pilarização nos parâmetros de distribuição de campo hiperfino Mössbauer na laponita.....	77
Tabela 20. Teor de ferro da montmorilonita pilarizada com 100 % Fe antes e depois dos tratamentos com oxalato e CBD	79
Tabela 21. Parâmetros Mössbauer da montmorilonita pilarizada com 100% Fe a 4 K para diferentes tratamentos e razões Fe/(Fe + Al).....	80
Tabela 22. Campos hiperfinos médios para os diferentes tratamentos da montmorilonita pilarizada.....	81

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

AR: área relativa

B_{hf} : Campo hyperfino dado em Tesla (T)

CBD: Método do Citrato-Bicarbonato-Ditionito utilizado na dissolução/redução de solos e minerais de argila

CEC: Capacidade de troca catiônica

Ct: Caulinita

EXAFS: Espectroscopia de Estrutura Fina Estendida de Absorção de Raios-X

FTIR: Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

FZ: ferrozina

HRTEM: Microscopia de Transmissão de Alta Resolução

MS: Espectroscopia Mössbauer

Mt: montmorilonita

Phen: Fenantrolina

Qz: Quartzo

RCM: Reducing Community Microcosm

TFSA: Terra Fina Seca ao Ar

XRD: Difractometria de raios-X

δ : deslocamento isomérico

Δ : deslocamento quadrupolar

CONTEÚDO

1. APRESENTAÇÃO	3
2. INTRODUÇÃO.....	4
2.1 Argilas e minerais de argila	4
2.1.1 Óxidos de ferro: estrutura e ocorrência	4
2.1.1.1 Goethita	5
2.1.1.2 Hematita.....	6
2.1.1.3 Maghemita	7
2.1.2 Silicatos	8
2.1.2.1 Caulinita.....	8
2.1.2.2 Grupo das esmectitas	9
2.2 Processos redoxes de ferro	10
2.3 Métodos de quantificação da razão Fe(II)/Fe total.....	13
2.4 Caracterização de argilominerais sob condições redoxes para utilização em barreiras de confinamento de material radioativo.....	17
2.5 Argilas pilarizadas.....	18
3. OBJETIVOS	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1 Amostras: coleta e preparação	21
4.1.1 Caracterização e estudo comparativo dos métodos de redução.....	21
4.1.2 Comparação entre métodos de especiação de ferro.....	23
4.1.3 Caracterização e comportamento sob condições redox da Kutch Clay.....	24
4.1.4 Caracterização e testes catalíticos de argilas pilarizadas.....	24
4.2 Tratamentos Químicos	26
4.2.1 Métodos de redução e reoxidação	26
4.2.1.1 Redução química	26
4.2.1.2 Reoxidação	27
4.2.2 Tratamento com oxalato (Schwertmann 1964)	27
4.2.3 Tratamento com NaOH a quente (Norrish & Taylor, 1961)	27
4.3 Métodos de Quantificação de Ferro.....	27
4.3.1 Método da Fenantrolina – Phen (Komadel & Stucki, 1988a; Amonette & Templeton, 1998).....	27
4.3.2 Método da Ferrozina (Lovley & Phillips, 1986a; Lovley & Phillips, 1986b;	

Lovley & Phillips, 1987)	28
4.4 Técnicas Utilizadas	28
4.4.1 Difractometria de Raios-X	28
4.4.2 Espectrometria no Infravermelho	29
4.4.3 Espectroscopia Mössbauer	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
5.1 Comparação de métodos de redução	31
5.1.1 SWa-1 inalterada	31
5.1.2 SWa-1 reduzida sob nitrogênio	32
5.1.3 Swa-1 reduzida sob atmosfera oxidante	36
5.1.4 Fração argila do Cambissolo inalterada.....	37
5.1.5 Fração argila do Cambissolo reduzida sob nitrogênio.....	40
5.1.6 Fração argila do Cambissolo reduzida sob atmosfera oxidante	43
5.1.7 Fração do Chernossolo Ebânico inalterada	44
5.1.8 Fração do Chernossolo Ebânico reduzida em nitrogênio	45
5.1.9 Fração argila do Chernossolo Ebânico reduzida em atmosfera oxidante	46
5.2 Caracterização da amostra Kutch Clay e comportamento sob condições redoxes	47
5.2.1 Kutch Clay inalterada	47
5.2.2 Redução química da Kutch Clay	57
5.2.3 Reoxidação da amostra Kutch Clay.....	61
5.3 Comparação entre Métodos de especiação de Ferro.....	62
5.4 Caracterização e Testes Catalíticos de Argilas Pilarizadas	66
5.4.1 Fe oligômero.....	66
5.4.2 Laponita pilarizada	70
5.4.3 Extração com oxalato e CBD	73
5.4.4 Efeito do alumínio no processo de pilarização	75
5.4.5 Montmorilonita SPV.....	77
5.4.5.1 Montmorilonita SPV não pilarizada.....	77
5.4.5.2 Montmorilonita pilarizada	78
5.4.5.3 Testes catalíticos com a montmorilonita pilarizada	81
6. CONCLUSÕES.....	84
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

1. APRESENTAÇÃO

O tema central do presente trabalho é o estudo de sistemas redoxes de ferro em argilominerais, particularmente por espectroscopia Mössbauer. Nesta apresentação, os resultados e suas análises são sistematicamente segmentados em quatro partes principais:

i) Na primeira parte, frações argila de solos brasileiros foram caracterizadas, na sua forma inalterada, e utilizadas em estudos comparativos de reduções químicas, utilizando-se os dois principais métodos usuais de redução/dissolução, reportados na literatura: o método de Mehra & Jackson (Mehra & Jackson, 1960) e o método de Stucki (Stucki et al., 1984a).

ii) Em seguida, foi caracterizada a estrutura e avaliado o comportamento químico, sob condições redoxes, da argila oriunda de uma fonte comercial da região de Kutch, Índia. Essa argila foi estudada para futura utilização na construção de barreiras radioativas de alto nível, servindo de material de retenção dos barris e no preenchimento dos túneis.

iii) A terceira parte do texto trata da comparação de métodos químicos de quantificação da razão Fe(II)/Fe total.

O da ferrozina, que é largamente utilizado em estudos realizados por microbiologistas, na quantificação de ferro reduzido por bactérias, seja por bioestimulação, ou no estudo de transformações das fases de ferro em sedimentos.

O da fenantrolina, utilizado principalmente nos estudos de redução química do ferro, principalmente, por químicos e mineralogistas.

iv) Na última parte, o texto aborda mais focadamente a caracterização estrutural de argilas pilarizadas com diferentes razões de razão Fe/Al + Fe e testes catalíticos desses materiais na degradação do fenol, molécula orgânica contaminante modelo.

Em anexo ao texto desta tese, são apresentados manuscritos de artigos, tratando dos seguintes assuntos:

- Caracterização da argila da região de Kutch, Índia (amostra aqui denominada Kutch Clay);
- Comparação dos métodos de quantificação de ferro e
- Caracterização das argilas pilarizadas.

2. INTRODUÇÃO

2.1 Argilas e minerais de argila

A fração argila de solos e sedimentos compreende a fração com tamanho médio de partículas menor do que $2\ \mu\text{m}$ ($\phi < 2\ \mu\text{m}$), compreendendo todos os minerais silicatados ou não (como óxidos de ferro), embora os silicatos sejam os mais comuns nessa fração do solo. Ela tem um papel decisivo em vários processos, por ter reatividade química relativamente alta, grande área superficial, pelo comportamento anfotérico e pela alta capacidade de retenção de cátions, entre outras propriedades físico-químicas. Importantes processos químicos ocorrem na superfície dos minerais de argila. Adsorção de pesticidas (Guerreiro et al., 2004; Si et al., 2004), metais pesados (Egozy 1980; Staunton & Roubaud 1997), além de processos de degradação de moléculas orgânicas (Ribeiro et al., 2004), são exemplos desses processos, que envolvem oxidação e redução química e são de extrema importância, do ponto de vista ambiental, tanto para o destino de contaminantes orgânicos quanto para a redistribuição geoquímica de elementos constituintes da estrutura dos minerais do solo, por dissolução e/ou formação biogênica de novas fases minerais.

A seguir são descritos os minerais que foram identificados nas frações argila no presente estudo.

2.1.1 Óxidos de ferro: estrutura e ocorrência

Óxidos de ferro são os minerais abundantes em solos tropicais (Resende et al., 1997). Mesmo em pequenas quantidades, podem colorir os solos, definindo suas cores e servir de atributo auxiliar na taxonomia dos solos, em todo o Globo. Suas propriedades estruturais e a alta área superficial conferem a esses minerais da fração argila grande capacidade como adsorvente de várias espécies presentes no meio como ânions, moléculas orgânicas e metais (Cornell & Schwertmann, 2003). Apresentam como estrutura cristalina básica o octaedro com o átomo de ferro coordenado a seis átomos de oxigênio ou hidroxilas ou ambos. O tipo de empacotamento dos octaedros determina as fases α , empacotamento hexagonal, e as fases γ , empacotamento cúbico. (Schwertmann & Taylor, 1989).

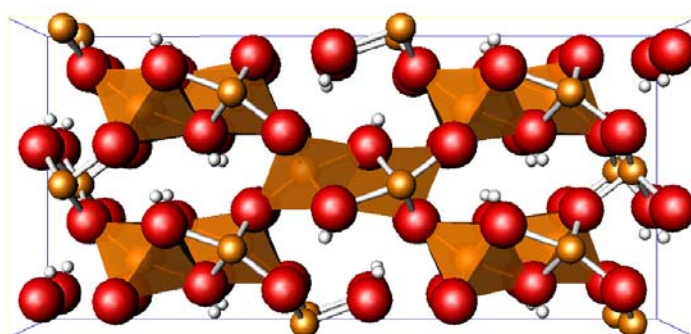
2.1.1.1 Goethita

A estrutura cristalográfica da goethita (α -FeOOH) é ortorrômbica - grupo espacial $Pbnm$ com dimensões $a = 0,4587$ nm, $b = 0,9937$ nm e $c = 0,3015$ nm, ou $Pnma$ com $a = 0,995$ nm, $b = 0,301$ nm e $c = 0,462$ nm (Gualtieri & Venturelli, 1999). O empacotamento hexagonal dos ânions (O^{2-} e OH^-) estende-se ao longo do eixo y (010). Os cátions Fe^{3+} ocupam metade dos octaedros formados (unidade FeO_3OH_3) e são arranjados em dupla fileira, seguida de duas fileiras vacantes. Os octaedros se estendem ao longo do eixo cristalográfico z (001). A dupla camada se liga uma outra por ligações de hidrogênio ou por ligações Fe-O-Fe. Há dois tipos de oxigênios, denominados O_I e O_{II} . O primeiro tipo compreende o oxigênio compartilhado entre dois octaedros de fileiras diferentes. O segundo tipo é o oxigênio ligado à mesma cadeia e também ligado ao hidrogênio. Como a ligação entre O_{II} e o hidrogênio é curta, O_{II} -H pode ser considerado um agrupamento hidroxila. As pontes de hidrogênio ocorrem nos sítios vacantes entre O_I e O_{II} -H na direção c (Figura 1).

A goethita é um dos óxidos mais comuns nos solos, decorrente de sua alta estabilidade termodinâmica, sendo a fase final no processo de transformação de vários óxidos de ferro. Ocorre em climas frios a temperados e em climas tropicais úmidos. Nos primeiros, está associada à lepidocrocita; já em solos tropicais sua associação mais comum é com a hematita (Schwertmann & Taylor, 1989).



(a)



(b)

Figura 1. (a) O mineral e (b) estrutura cristalográfica da goethita

2.1.1.2 Hematita

A hematita, fórmula ideal $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (do grego haima = sangue), tem célula unitária hexagonal, grupo espacial $R\bar{3}c$, do sistema romboédrico (Figura 2).

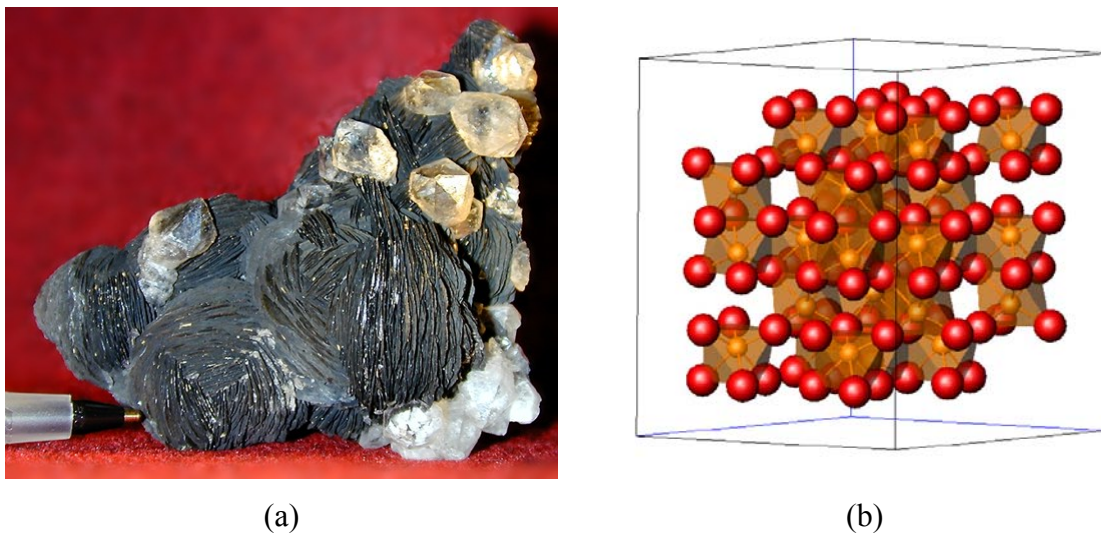


Figura 2. (a) Mineral contendo hematita e (b) sua estrutura cristalográfica

O arranjo dos ânions é do tipo empacotamento hexagonal estendendo-se ao longo da direção [001]. Os cátions ocupam 2/3 dos sítios, de modo que dois sítios estão ocupados e o sítio seguinte é vacante.

No eixo cristalográfico c , ocorre o compartilhamento das faces dos octaedros vizinhos, originando uma estrutura $\text{Fe} - \text{O}_3 - \text{Fe}$, responsável pelas propriedades magnéticas da hematita. O balanço de cargas é alcançado pela substituição do O^{2-} pela hidroxila ou por vacância de Fe^{3+} .

A hematita é o segundo óxido de ferro mais comum nos solos de regiões onde predominam os climas tropical e subtropical. Sua formação está intimamente ligada com a formação da goethita.

Genericamente, a goethita prevalece em regiões de maior latitude, sem períodos de seca, nas partes mais baixas de uma toposequência e nos horizontes superficiais dos solos. A hematita, por sua vez, é formada em latitudes baixas, em regiões com períodos secos, nas partes mais altas da toposequência e nas camadas mais profundas do perfil.

A formação da hematita está intimamente ligada à transformação da

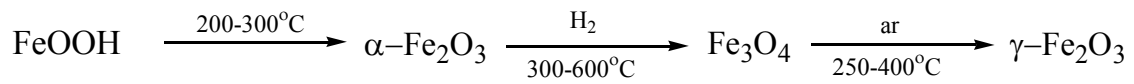
ferrihidrita, assim como à da goethita. Os fatores promotores e/ou inibidores dessa transformação são: (i) liberação de ferro – o aumento da liberação de ferro no meio aumenta a velocidade de transformação para hematita; (ii) aumento da atividade da água - favorece a goethita e (iii) matéria orgânica – a formação de complexos estáveis entre o ferro e a matéria orgânica inibe a solubilidade da ferrihidrita. Ocorre então, a formação da goethita em detrimento à da hematita nas camadas de solo onde há predomínio de matéria orgânica e das condições de formação (Cornell & Schwertmann, 2003; Schwertmann & Taylor, 1989; Schwertmann, 1988b; Schwertmann, 1988a).

2.1.1.3 Maghemita

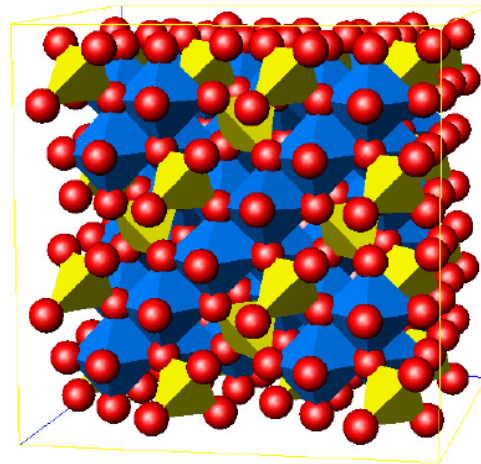
Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Figura 3) é um óxido de ferro do grupo espacial F d 3 m ou P 4 2 2, dependendo do precursor, com arranjo iônico de espinélio distorcido (Murad & Cashion, 2004). Sua estrutura é bastante semelhante à da magnetita, porém não possui Fe(II) na sua estrutura. A célula unitária possui 32 O^{2-} , $21 \frac{1}{3}$ de Fe(III) e $2 \frac{2}{3}$ de vacâncias, sendo que existem 8 tetraedros e 16 octaedros e as vacâncias existem apenas nos sítios octaédricos. Na temperatura do ambiente é ferrimagnética, mas a sua temperatura de Curie é difícil de ser obtida porque a maghemita se transforma em hematita a cerca de 713 K (Cornell & Schwertmann, 2003). A temperatura estimada é entre 820 K e 986 K (Murad, 1988).

Em solos magnéticos, relativamente comuns em regiões tropicais e subtropicais, a maghemita é formada por duas possíveis rotas: (i) pela oxidação de magnetita litogênica (Fontes & Weed 1991; Pinto et al., 1997) ou (ii) pelo aquecimento da lepidocrocita a aproximadamente 250 °C (queimadas de solos, por exemplo). No entanto, como esse mineral não é comum em solos nos quais existe a maghemita é presente, ele não deve ser o seu precursor. Dessa maneira, goethita pode converter-se a maghemita sob aquecimento se existir matéria orgânica presente e se ela não se oxida antes da desidroxilação da goethita (Campbell et al., 1997).

Do ponto de vista industrial, maghemita é utilizada principalmente na construção de dispositivos de gravação magnéticos. No processo industrial, goethita ou lepidocrocita é desidroxilada, formando hematita. Em seguida, a hematita é reduzida à magnetita que posteriormente é oxidada a maghemita, segundo a equação:



(a)



(b)

Figura 3. Mineral de maghemita (a) e sua estrutura cristalográfica (b)

2.1.2 Silicatos

2.1.2.1 Caulinita

Os silicatos são os componentes majoritários da fração argila de solos, mesmo que esses apresentem grande concentração de óxidos de ferro (Kämpf & Curi, 2003). A caulinita (fórmula ideal, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; Figura 4) é um argilomineral do tipo 1:1, ou seja, sua estrutura consiste em uma lâmina de tetraedros de silício ligada por atração eletrostática (ligação de hidrogênios) aos octaedros de alumínio. A distância entre camadas é de aproximadamente 0,72 nm e sua célula unitária é triclinica (Dixon, 1989).

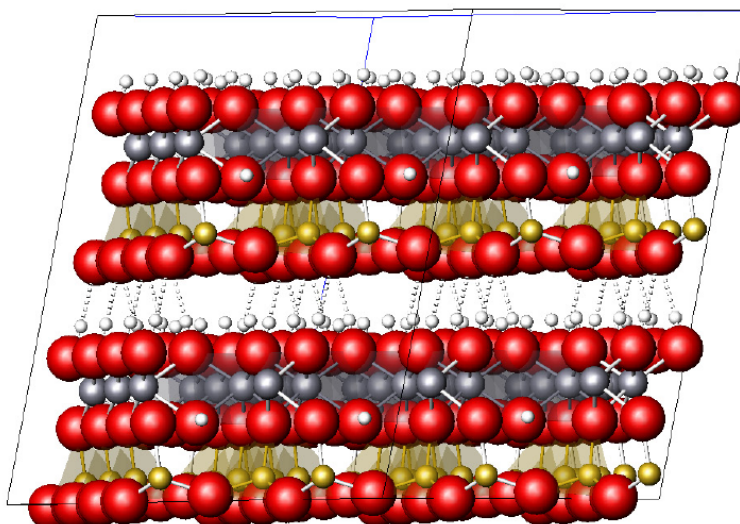


Figura 4. Estrutura cristalográfica da caulinita

A caulinita é um argilomineral muito comum em solos brasileiros, uma vez que sua formação é bastante diversificada e os fatores climáticos (climas quentes e umidade) favorecem a sua formação e estabilidade nos solos (Kämpf & Curi, 2003).

2.1.2.2 Grupo das Esmectitas

O grupo das esmectitas representam os argilominerais que têm estruturas com octaedros de alumínio entremeados por tetraedros de silícios (Figura 5). Sua densidade de cargas varia de 0,2 a 0,6 por unidade de fórmula. O espaçamento basal varia entre 1,0 nm a 2,0 nm de acordo com a natureza do cátion trocável, molécula e/ou umidade presentes na região interlaminar. As esmectitas mais comuns em solos são as dioctaedrais, ou seja, aquelas com ocupação catiônica trivalente em 2/3 dos sítios octaedrais: montmorilonita, a beidelita e, menos comumente, a nontronita (Borchardt, 1989). As espécies trioctaedrais (ocupação de cátions divalentes em todos os sítios octaédricos) são mais raras (Kämpf & Curi, 2003).

A montmorilonita apresenta fórmula ideal $M^{+}_{0,5}(Al_{1,5}Mg_{0,5})Si_4O_{10}(OH)_2$ com o predomínio de substituição de Al^{3+} por Mg^{2+} nos octaedros. Beidelita $M^{+}_{0,5}(Al)_2(Si_{3,5}Al_{0,5})O_{10}(OH)_2$ tem Al^{3+} em 2/3 dos octaedros e a nontronita $M^{+}_{0,5}(Fe)_2(Si_{3,5}Al_{0,5})O_{10}(OH)_2$, possui Fe^{3+} nos octaedros, sendo o membro final da série.

Devido à sua alta área superficial, as esmectitas são utilizadas como catalisadores modificados na decomposição de várias moléculas orgânicas: organoclorados (Cervini-Silva et al., 2001), nitroaromáticos (Yan & Bailey, 2001a; Hofstetter et al., 2003) e pesticidas (Kocherginsky & Stucki 2000).

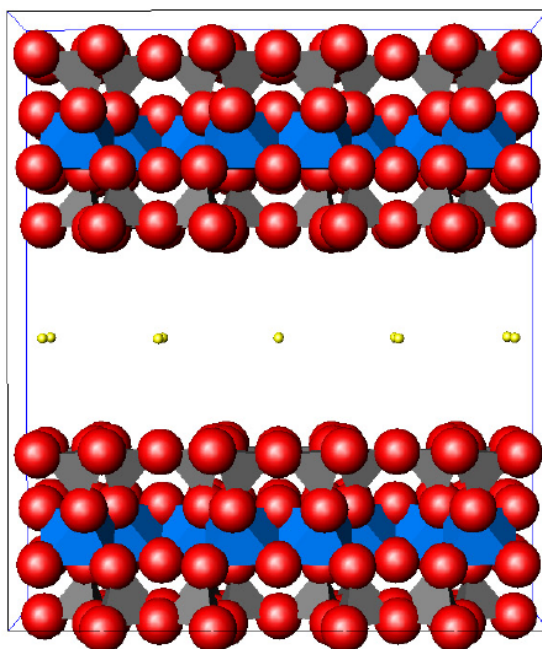


Figura 5. Estrutura cristalográfica da montmorilonita

2.2 Processos redoxes de ferro

Processos redoxes podem ocorrer espontaneamente na natureza quando chuva e/ou água de irrigação causam alagamento dos solos, diminuindo rapidamente a disponibilidade de oxigênio. Bactérias naturalmente presentes em solos passam, então, a utilizar ferro e/ou material orgânico como fonte alternativa de aceptores eletrônicos, para utilização na respiração celular (Stucki et al., 1987; Lovley et al., 1987). Mais recentemente, a redução de ferro em solos cultivados com arroz, que sofrem inundações e períodos de seca cíclicos, foi também relacionada à ação de bactérias (Favre et al., 2002).

Ferro, manganês, carbono, enxofre e nitrogênio são os elementos químicos presentes em solos, comumente, envolvidos em reações de oxi-redução. Do ponto de vista ambiental e estrutural, os dois primeiros elementos são particularmente

importantes, por ocorrerem mais comumente na estrutura dos argilominerais, seja em silicatos ou em oxi-hidróxidos de ferro e manganês. Dessa forma, várias propriedades são afetadas pelo estado de oxidação desses elementos. Especificamente para processos redoxes de ferro, algumas dessas propriedades afetadas pela redução do ferro em argilas são:

(i) Interação superficial com água: a expansão da argila (pela entrada de água no espaçamento interlamilar) é influenciada pela composição dos cátions da camada octaédrica. Quando a argila é reduzida, seja quimicamente (Stucki et al., 1984b), ou por bactérias (Kostka et al., 1999), a capacidade de retenção de água no espaçamento interlamilar diminui. Embora ainda não completamente entendido, o mecanismo envolve o colapso da estrutura da argila após a redução (Wu et al., 1989), apesar de o processo de redução aumentar a atração entre as moléculas de água e os oxigênios basais da camada tetraedral.

(ii) Interação com moléculas orgânicas: várias são as moléculas orgânicas que em contato com a superfície de argilas reduzidas sofrem degradação. Organoclorados, como a cloropicrina (tricloronitrometano) degrada-se nos produtos di e monoclorados (Cervini-Silva et al., 2000). Pesticidas como atrazina degradam-se em contato com argila reduzida transformando-se em hidroxí-atrazina. O mesmo efeito não é observado quando as argilas permaneceram no estado inalterado ou reoxidado (Xu et al., 2001). Nitroaromáticos também são degradados por argilas reduzidas. Nitrobenzeno é convertido a anilina quando as montmorilonitas SWa-1 e Upton foram reduzidas (Yan & Bailey 2001b).

(iii) Interação com moléculas inorgânicas: nitrato em solos tem sua quantidade reduzida drasticamente quando a zona superficial oxidada se encontra com a formação mais profunda e reduzida do perfil. A reação envolve a reoxidação do ferro na estrutura dos argilominerais às expensas da redução do nitrato (Ernstsen 1996; Ernstsen et al., 1998). Cromo hexavalente pode ser reduzido a Cr(III) na presença de Fe(II) na estrutura de minerais (Gan et al., 1996). Por exemplo, esmectita ferruginosa (SWa-1) foi capaz de reduzir até 79 % de Cr(VI). Resultados de EXAFS mostram que o cromo imobilizado na superfície da argila estava na sua forma trivalente e que a imobilização pela argila reduzida é maior do que a redução em solução e depois da adsorção pela argila oxidada (Taylor et al., 2000).

(iv) Troca catiônica e fixação catiônica: quando o ferro estrutural é reduzido a carga negativa superficial aumenta, embora não haja uma relação linear entre o aumento da

carga superficial e o nível de redução (Stucki et al., 1984). Um aumento na carga negativa superficial da argila acarreta o aumento da capacidade de troca catiônica (CEC) e da fixação de potássio independente do processo de redução, seja pela ação do ditionito (Gates et al., 1996; Khaled & Stucki, 1991) seja pela redução microbiológica (Gates et al., 2000; Kostka et al., 1999). Solos com teor de potássio total normal apresentam-se aparentemente deficientes para testes do nutriente (Singh & Hefferman 2002). A razão disso é a retenção do potássio por argilas na sua forma reduzida (Chen et al., 1987) que, por sua vez, está relacionada com o colapso da estrutura 2:1 após a redução (Wu et al., 1989). Outros nutrientes, além do potássio, podem ser retidos como Ca^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} (Khaled & Stucki, 1991) e amônio (Scherer & Zhang 2002).

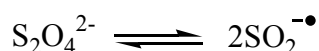
Estudos sobre redução microbiológica de ferro, em laboratório, são realizados por isolamento e crescimento de bactérias em apropriado meio de cultura, uma vez que algumas bactérias são exclusivamente anaeróbicas ou facultativas, ou ainda pela bioestimulação direta das bactérias presentes no solo pela introdução de fontes de carbono como glicose ou etanol (Akob et al., 2007). As espécies *Shewanella oneidensis* e *Geobacter metallireducens* são as espécies mais utilizadas em estudos de mecanismos redoxes de ferro, em escala laboratorial. *Shewanella oneidensis*, no entanto, é mais eficiente na redução, sendo responsável pela redução de cerca de 50 % do ferro total em esmectita ferruginosa em 4 h (Stucki, 2006).

Alternativamente ao método biológico, é frequentemente empregada a redução química do ferro – seja por reação com hidrazina, gás sulfídrico entre outros agentes redutores. No entanto, o ditionito de sódio é o reagente mais utilizado. Sua eficiência é de cerca de 92 % a 98 % de nível de redução em esmectita ferruginosa em um tempo de reação de 4 h (Komadel et al., 1990). O método do ditionito de redução em argilas é uma modificação realizada por Roth et al., (1968); Roth et al., (1969) do método original de Mehra & Jackson (Mehra & Jackson, 1960), cuja modificação e protocolo finais foram definidos por Stucki et al., (1984a).

O ditionito em solução aquosa sofre desproporcionamento em tiosulfato e sulfito:



ou ainda pode sofrer uma reação de monomerização direta, formando radicais livres sulfoxilato:



É exatamente a atividade desse radical livre a responsável pela ação redutiva do ditionito (Gan et al., 1992). Além de outras como a extensão da redução do ferro estrutural depende de variáveis como temperatura, tempo de reação e razão reagente redutor/argila devem ser fatores importantes.

2.3 Métodos de Quantificação da razão Fe(II)/Fe total

Análise química quantitativa de argilominerais para a determinação do estado de oxidação do ferro estrutural é um aspecto fundamental para o estudo da influência do estado de oxidação nas propriedades de solos, sedimentos e minerais de argila, individualmente. Há vários métodos que podem ser utilizados como métodos titrimétricos, empregando-se vanadato, dicromato ou permanganato; (Amonette et al., 1994, Amonette et al., 1998; Komadel & Stucki, 1988b), mas os métodos colorimétricos têm sido os mais empregados pela simplicidade e precisão. Entre os métodos colorimétricos, o método da fenantrolina - Phen (Stucki & Anderson, 1981; Stucki, 1981; Amonette & Templeton, 1998; Komadel & Stucki, 1988b) (Figura 6) tem sido o mais comumente utilizado para a análise de minerais silicatados. Por outro lado, o reagente cromóforo ferrozina (Stookey, 1970) tem sido largamente empregado para análise solos e sedimentos microbiologicamente modificados (Lovley & Phillips, 1986a; Lovley & Phillips, 1987; Lovley & Phillips, 1986b).

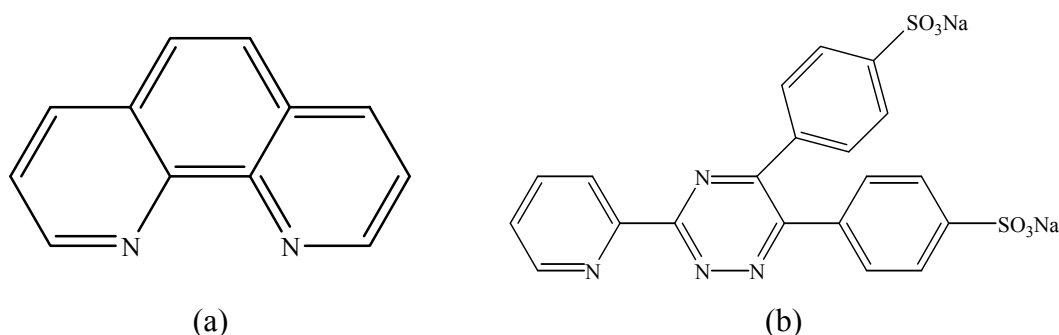


Figura 6. Estrutura da 1,10 fenantrolina (a) e da ferrozina (b)

O método da fenantrolina foi desenvolvido, inicialmente, para a análise de silicatos. Por outro lado, o método da ferrozina foi adotado para sistemas aquosos, biológicos ou para minerais não-silicatados, sendo, de modo geral, sedimentos os materiais mais comumente analisados pelo método. Recentemente, porém, o método tem sido aplicado sem qualquer tipo de adaptação a sistemas que contenham minerais silicatados ou minerais com alto grau de cristalinidade.

O método da fenantrolina foi desenvolvido para a análise de sistemas com minerais de forma a promover a total dissolução do ferro da matriz e determinar o Fe(II) e o ferro total na mesma solução, utilizando-se a mesma solução diluída, sendo efetiva tanto para sistemas biológicos quanto aquosos. No método, a fenantrolina se complexa aos íons ferro formando complexos de Fe(II) ou Fe(III). O complexo com Fe(II) é o responsável pela coloração laranja, cujo máximo de absorção é em 510 nm e absorvidade molar de $11100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Figura 7). O complexo com Fe(III) é incolor, e assim, não é detectado no comprimento de onda de análise. A determinação do ferro total é obtida pela conversão do complexo de Fe(III) ao complexo de Fe(II). No método há duas alternativas: pela fotorredução pela exposição das soluções a uma fonte de radiação ultravioleta ou por redução química utilizando hidroxilamina.

A fotorredução química ocorre pela quebra do complexo de Fe(III) binuclear em ponte $[(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2]^{4+}$: tetrakis(1,10-fenantrolina)- μ -oxodiferro(III), que é o complexo incolor. Com a exposição a luz ultravioleta na presença de excesso de 1,10-fenantrolina, o complexo binuclear sofre quebra homolítica da ponte formando o complexo de Fe(II) (David et al., 1972; Wehry & Ward, 1971; Stucki & Anderson, 1981; Stucki, 1981)

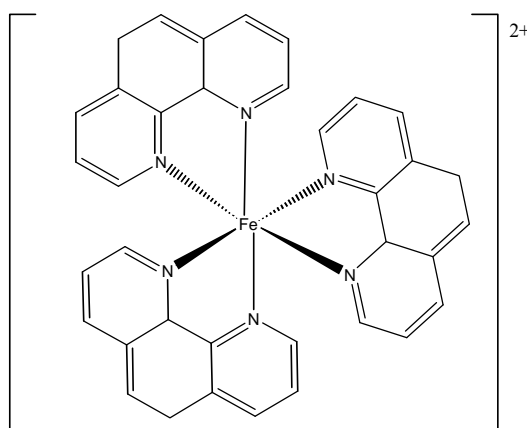


Figura 7. Estrutura do complexo $\text{Fe}(\text{Phen})_3^{2+}$

A determinação de Fe(II) ou ferro total com a ferrozina (Figura 6) é bastante semelhante ao método da fenantrolina. Novamente, o complexo de $[\text{Fe}(\text{FZ})_3]^{2+}$ apresenta máximo em 562 nm e absorvidade molar de $27900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, apresentando cor violácea Figura 8.

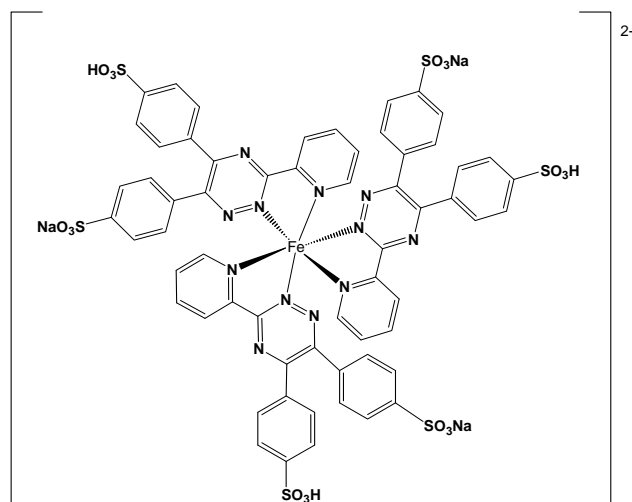


Figura 8. Estrutura do complexo de Fe(II) com a ferrozina

Nenhuma fotorredução do Fe(III) no sistema com ferrozina ainda não foi reportada na literatura, mas pode ser que exista.

A desvantagem do método usando o método da fenantrolina, quando comparado com o sistema de ferrozina, é a absorvidade molar do complexo 1,10-fenantrolina ferro (II) que é cerca de um terço da absorvidade do complexo formado com a ferrozina, tornando assim o método menos sensível.

A primeira investigação em que o ferro nos sedimentos foi reduzido microbiologicamente e analisados foi conduzida por Sørensen, (1982). Nesse estudo, o método de extração do ferro foi simplesmente o contato por 1 min da amostra com uma solução de 0,1 % de ferrozina em tampão de 50 mmol L^{-1} de HEPES ajustada para pH 7 com hidróxido de sódio. Embora o próprio autor relate o fato do aumento da absorvância com o aumento do tempo de contato da amostra e da solução, nenhuma investigação foi realizada.

Lovley & Phillips, (1986a) e Lovley & Phillips, (1986b) desenvolveram o protocolo de determinação de Fe(II) e ferro total, como é conhecido agora como o

método da ferrozina. O método de extração foi modificado pela substituição da solução tampão de HEPES pela adição de solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl. Os extratos são colocados em um conjunto de soluções de ferrozina 0,2 % em tampão HEPES em pH 7 para análise de Fe(II). A determinação de ferro total é feita em um segundo conjunto de soluções em que hidroxilamina é adicionada à solução tampão de ferrozina para a redução química do ferro. Dessa maneira, o trabalho laboratorial duplica, tornando o método também mais suscetível a erros experimentais principalmente relacionados à diluição.

Canfield, (1988) e Kostka & Luther III, (1994) calibraram métodos para a extração seletiva de Fe amorfo, ferro em fases cristalinas, Fe em silicatos e formas de ferro que formem pirita em sedimentos marinhos e em amostras de minerais (o denominado ferro reativo). De forma geral, quanto mais cristalina a fase de ferro, maiores concentrações de ácido clorídrico foram necessárias para a extração de ferro. Dessa maneira, vários outros estudos recomendam diferentes concentrações do ácido: $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; 1 mol L^{-1} ; 2 mol L^{-1} ou 3 mol L^{-1} (Canfield, 1988; Leventhal & Taylor, 1990; Jolivet et al., 1992; Wallmann et al., 1993; Zachara et al., 1998). Em amostras de silicatos, Kostka & Luther III, (1994), extraíram com sucesso o Fe(II) da clorita usando apenas o extrator de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ HCl, e determinação colorimétrica com ferrozina. Os autores, porém, reconheceram que a determinação do ferro total foi possível apenas com a dissolução com a mistura de HF-H₂SO₄. Porém, apenas ferro total foi medido nesse meio, de forma que a possibilidade de comparação dos teores de Fe(II) entre as duas soluções extratoras/dissolventes não foi feita no trabalho. Estudos mais recentes ainda continuam a utilizar o método da ferrozina (Zachara et al., 2004; Kukkadapu et al., 2005), mesmo para amostras com boa cristalinidade em solos, sedimentos e silicatos para a determinação do Fe(II) reduzido microbiologicamente.

Uma outra potencial incerteza no método da ferrozina se refere à possível fotossensibilidade do complexo do ferro com a ferrozina. Como ocorre com o sistema de fenantrolina, o complexo de Fe(III) é sensível à exposição a luz comum de laboratório de forma que todo o preparo das amostras até a leitura do Fe(II) é realizado sob luz fotográfica vermelha para evitar a redução do complexo de Fe(III), incolor, para o complexo de Fe(II).

2.4 Caracterização de argilominerais sob condições redoxes para utilização em barreiras de confinamento de material radioativo

Rejeitos nucleares de alto nível consistem de combustível nuclear ou de produtos gerados de seu processamento. O estoque de tais rejeitos requer planejamento e construção de depósitos com alta capacidade de estoque para longos períodos de tempo. Uma das técnicas desenvolvidas é o estoque do material radioativo em tonéis metálicos que, por sua vez, são estocados em câmaras escavadas em uma matriz rochosa abaixo da superfície da terra a cerca de 300 m de profundidade. Tipicamente, bentonitas são utilizadas no preenchimento tanto dentro dos tonéis metálicos quanto nas câmaras como material de isolamento, uma vez que evita a migração de radionuclídeos e a infiltração de água. Bentonita é uma rocha que possui a montmorilonita como componente majoritário na sua constituição. Esse tipo de material é o preferido para tais barreiras, exatamente pelas propriedades de baixa condutividade hidráulica, alta capacidade de troca catiônica e adsorção (Pusch 1992), tais propriedades, no entanto, devem ser estáveis em longos períodos. Em caso contrário, montmorilonita pode sofrer alterações estruturais como a transformação para filossilicatos do tipo 1:1 ou 2:1 não expansíveis, resultando na perda das capacidades de expansão, sorção e troca catiônica.

Alterações na estrutura das esmectitas têm relação intrínseca com a presença do ferro na estrutura cristalina e também das condições redoxes ao redor (Stucki, 2006; Stucki et al., 2002, Lee et al., 2006; Wilson et al., 2006b; Wilson et al., 2006a). Por exemplo, a capacidade de expansão diminui com o aumento do nível de redução do ferro (Lear & Stucki, 1989). Por outro lado, a capacidade de troca catiônica aumenta com o nível de redução (Khaled & Stucki, 1991; Chen et al., 1987; Lear & Stucki, 1989). Esses estudos mostram que a redução do ferro pode resultar no aumento na carga superficial e no ordenamento dos planos hk da rede cristalina (Stucki & Tessier 1991). Além disso, suspensões aquosas de esmectita ferruginosa podem aumentar sua viscosidade pela maior atração interpartículas, como consequência da redução do ferro estrutural.

Outros processos que podem ocorrer em tais barreiras é a liberação de Si, Al e Mg em altos valores de pH devido ao vazamento de solução dos tonéis. Esses cátions precipitam-se, formando novos minerais como zeólitas e feldspatóides (Mashal et al., 2005).

A região de Kutch (Índia) possui uma fonte comercial de bentonita de origem ígnea, provavelmente de cinzas vulcânicas. Ela é empregada em peletização de minério, alimentação animal, branqueamento e proteção ambiental. Esse material está sendo avaliado para a utilização como barreira radioativa na Europa. A primeira etapa para o estabelecimento da adequação dessa fonte de bentonita é a sua caracterização. Para tal, a argila foi caracterizada em seu estado inalterado, após redução e após reoxidação para verificar as modificações estruturais decorrentes de um ciclo de oxirredução completo.

2.5 Argilas pilarizadas

A presença de pilares de óxidos metálicos em argilas induz em importantes mudanças em seu comportamento catalítico que podem ser desenvolvidos para uso industrial ou para remediação ambiental em tratamentos de água e solos, por exemplo. Alumínio é um dos metais mais comumente estudados. Sob condições específicas (Bottero et al., 1982; Bottero et al., 1980) de razão OH:Al (de 2,2) o alumínio forma o íon Keggin, também conhecido como (Al_{13}) . Ferro, embora menos estudado do que o alumínio, possui também interesse pela possibilidade de uso em reações catalíticas de oxidação e dependentes de pH (Carriazo et al., 2003; Chirchi & Ghorbel 2002).

Técnicas como a espectroscopia Mössbauer, Redução a Temperatura Controlada (TPR), ressonância magnética nuclear (NMR) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM), têm sido utilizadas para determinar a natureza, localização e propriedades redoxes do ferro nos pilares. Lee et al., (1989) usaram espectroscopia Mössbauer na temperatura do ambiente para investigar os pilares de ferro sob condições redutoras e reoxidantes. Ferro metálico foi formado sob aquecimento em hidrogênio. Quando um catalisador de platina foi adicionado, a reação de redução aumentou o seu rendimento. Bakas et al., (1994), usando soluções intercalantes mistas de Al/Fe e condições redoxes, mostraram que tanto o precursor quanto os pilares das argilas eram compostos de lepidrocita com substituição isomórfica de alumínio como principal fase, além de aumento na distorção do Fe(III) octaedral na estrutura da argila. Sob aquecimento, a lepidrocita substituída converteu-se a maghemita também com substituição isomórfica de alumínio. Doff et al., (1988), observaram um sexteto que foi ajustado com duas distribuições de campo hiperfino tanto no precursor de argila intercalada quanto na montimorilonita pilarizada com ferro, em que os campos hiperfinos dos dois componentes foram separados por uma diferença de 2 T (47,1 T e

42,4 T no precursor intercalado e 49,6 T e 44,9 T na amostra pilarizada).

De modo geral, diferentes processos de pilarização produzem diferentes fases de óxido de ferro nos pilares. Zurita et al., (1996), obtiveram hematita em pequenas quantidades depois do processo de pilarização, quando acetato de ferro foi utilizado como solução precursora. A hematita foi formada a partir do ferro livre que se encontrava exterior da estrutura da argila, sem qualquer modificação dos pilares. Gangas et al., (1985) mostraram a existência de acoplamento magnético de 2 K a cerca de 40 K a 60 K entre os pilares e o ferro estrutural da amostra SWa-1 pilarizada a 825 K. Eles explicaram esse fenômeno como sendo o resultado da quebra da frustração magnética que normalmente existe em esmectitas ferruginosas (Ballet & Coey 1982; Lear & Stucki 1987).

Bergaya & Barrault (1990), reportaram que a estrutura de argilas pilarizadas com ferro e alumínio são similares as argilas pilarizadas apenas com alumínio, se a razão $Fe/(Al + Fe)$ é menor ou igual a 0,5, indicando substituição isomórfica de alumínio pelo ferro na estrutura do íon Keggin (Al_{13}). Komadel et al., (1994), estudou a estabilidade de montmorilonitas pilarizadas apenas com ferro e com $Fe + Al$ por dissolução ácida e agentes complexantes ou redutores. O ferro foi mais difícil de ser removido da amostra com pilares mistos do que na amostra apenas com ferro, sugerindo então que o ferro substituiu por Al nos pilares mistos. Usando a montmorilonita SPV de Wyoming, Mandalia et al., (1998), observaram grandes espaçamentos interlaminares em argilas com pilares mistos de alumínio e ferro. Aumentando-se a quantidade de ferro, a área superficial e a mesoporosidade entre as partículas, levando a grandes espaçamentos repetitivos. Análises nanoestruturais dessas amostras por Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) revelaram diferentes organizações das camadas, dependendo da razão $Fe/(Al + Fe)$ e da probabilidade das várias espécies químicas estarem presentes dentro de apenas um espaço intercamadas (Clinard et al., 2003a). Isso foi explicado pela diferença no pH das soluções dos oligômeros de alumínio e ferro, que pode ser um fator determinante na sua decomposição. A organização de poucas camadas da argila e grandes agregados de ferro no espaço interlaminar é a explicação para as grandes distâncias observadas na difração de raios-X.

3. OBJETIVOS

O objetivo central do trabalho foi estudar processos redoxes de ferro em argilominerais. Existem ainda vários aspectos que devem ser entendidos: (i) para aplicações tanto tecnológicas, seja na modificação desses substratos para remediação ambiental ou para a construção de depósitos radioativos e (ii) do ponto de vista ambiental, para entender as modificações estruturais e, por conseguinte, as alterações nas propriedades de solos. Assim, os objetivos do presente trabalho foram:

- Caracterizar a fração argila de solos brasileiros e utilizá-los na comparação dos métodos de desferrificação/redução de ferro estrutural, estabelecendo as diferenças estruturais decorrentes de cada um dos tratamentos, comparando-os também a uma esmectita padrão Swa-1 (do repositório da Clay Minerals Society - EUA) submetida aos mesmos tratamentos;
- Comparar os métodos de extração-quantificação, de ferro em argilominerais padrão e em solos reduzidos biologicamente para estabelecer as fraquezas entre os métodos e modificar o método da ferrozina, de modo que possam ser estendido para qualquer sistema mineralógico.
- Caracterizar a fração argila de uma fonte comercial da região de Kutch, Índia, em diferentes condições redoxes: inalterada, reduzida e reoxidada para a determinação da sua estabilidade ao longo do tempo quando cíclicos processos redoxes possam ocorrer.
- Caracterizar e testar a eficiência catalítica de argilas pilarizadas com diferentes razões $Fe/(Al + Fe)$ sem tratamento e tratadas pelo método do citrato-bicarbonato-ditionito (CBD).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostras: Coleta e Preparação

4.1.1 Caracterização e estudo comparativo dos métodos de redução

Foram coletados dois perfis de solos: horizontes B do perfil de um Cambissolo (Figura 9) (amostra CAB) e de um Chernossolo Ebânico (amostra CH). O Cambissolo foi coletado próximo de um corte de estrada de fazenda próximo à localidade de Areado na BR 146; altitude de 996 m, coordenadas geográficas 18° 38' 10'' S 46° 21' 30'' W. O Chernossolo Ebânico foi coletado no município de Italva, RJ (perfil coletado pelo Professor João Carlos Ker - Departamento de Solos, UFV), coordenadas geográficas 21° 24'' S 41° 42'' W.

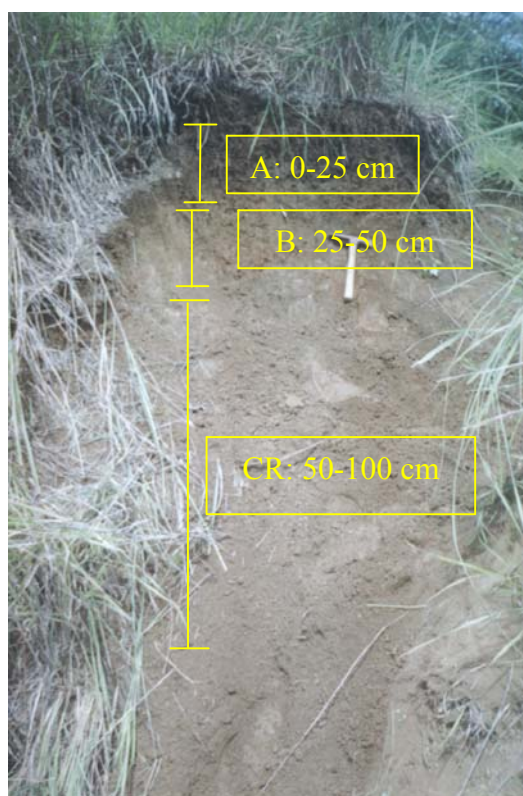


Figura 9. Perfil do Cambissolo coletado na região de Patos de Minas-MG

Inicialmente, os solos coletados foram secos ao ar por 48 h e passados em peneiras de 2 mm de malha, obtendo-se a Terra Fina Seca ao Ar (TFSA). Em seguida, os solos foram dispersos em NH_4OH sob agitação por 16 h, segundo metodologia

descrita em EMBRAPA, (1997). O material disperso foi peneirado em malha de 0,053 mm sob jatos de água destilada. A fração com tamanho médio de partículas maior do que 0,053 mm foi descartada. A fração $\phi < 0,053$ mm foi separada por sedimentação por centrifugação, segundo a equação de Stokes (Jackson 1956):

$$t = \frac{18\eta h}{g(d_p - d_l)D^2} \quad \text{Equação 1}$$

em que t é o tempo de sedimentação, η é a viscosidade da água, h é a altura do cilindro de água (diferença entre a distância do centro da centrífuga ao topo do líquido e do centro da centrífuga ao topo do sedimento), g é a gravidade, d_p é a densidade de partículas e d_l é a densidade do líquido e D é o diâmetro das partículas.

A densidade de partículas de cada solo utilizada na fórmula de Stokes foi determinada pelo método do balão (EMBRAPA, 1997). Em balão volumétrico previamente aferido¹ foram introduzidos 20 g de cada solo seco em estufa a 105 °C por 16 h. Foi adicionado álcool etílico absoluto ao balão e agitado para a saída de bolhas de ar. O balão permaneceu em descanso por 16 h e foi completado o volume. A densidade foi calculada dividindo-se a massa de solo pela diferença do volume do balão e do álcool gasto para completá-lo.

Após a centrifugação, o sobrenadante (fração argila) foi floculado com HCl 10 % até pH não inferior a 4. A parte líquida foi retirada. Posteriormente, as frações argila foram saturadas com sódio, liofilizada e armazenada em dessecador sob vácuo.

Ainda nesse estudo foi utilizada uma esmectita ferruginosa do repositório da Clay Minerals Society (amostra SWa-1).

Os procedimentos de redução química seja pelo método de Stucki ou Mehra & Jackson encontram-se nas seções 4.2.1.1.1 Método Stucki p. 26 e 4.2.1.1.2 Método Mehra & Jackson p. 26.

Espectroscopia Mössbauer e análise química pelo método da fenantrolina foram utilizadas para acessar a razão Fe(II)/Fe total das amostras antes e depois da redução química. Espectroscopia Mössbauer encontra-se descrita na seção 4.4.3

¹ O balão foi aferido pesando-se a massa de água utilizada até o preenchimento da marca de 100 mL do balão volumétrico. Foi verificada a densidade da água de acordo com a temperatura do ambiente no dia da aferição do balão. O volume real do balão foi obtido a partir da densidade.

Espectroscopia Mössbauer à pagina 30. O método da fenantrolina está descrito na seção 4.3.1 Método da Fenantrolina – Phen (Komadel & Stucki, 1988a; Amonette & Templeton, 1998) p. 27.

4.1.2 Comparação entre métodos de especiação de ferro

Os materiais usados neste estudo foram minerais de argila padrão com diferentes proporções de Fe(II) e ferro total e um solo com uma mistura de minerais de argila e oxihidróxidos de ferro. Os minerais de argila foram uma esmecita ferruginosa (amostra SWa-1, do repositório da Clay Minerals Society), montmorilonita de Upton, Wyoming fornecida pela American Colloid Company. Essas amostras foram saturadas com sódio, dializadas e liofilizadas até o uso.

Amostras de solo foram obtidas de perfis saprolíticos no Oak Ridge National Laboratory (Petrie et al., 2003; North et al., 2004) e contêm uma mistura de Fe(II) e Fe(III) distribuídos entre filossilicatos e óxidos de ferro. Essas amostras foram suspensas em água e incubadas anaerobicamente por 27 dias com ou sem a adição de glucose ou etanol como fonte de carbono para a estimulação do crescimento microbiano (Akob et al., 2007). A amostra identificada como RCM 2 recebeu glucose, RCM 4 and RCM 5 receberam etanol e RCM 7 não recebeu nenhuma fonte de carbono, representando o branco. As amostras foram congeladas até a análise. Para a análise, foi deixado que as amostras entrassem em equilíbrio até a temperatura do ambiente sob condições anaeróbicas nos frascos originais. Uma alíquota foi retirada pela introdução de uma seringa e, em seguida, as amostras foram secas e depois foram analisadas pelos métodos da ferrozina e fenantrolina.

Várias hipóteses foram testadas quanto ao desempenho e adequação do método da ferrozina: (i) a substituição da solução de HCl pela solução de HF-H₂SO₄ pode aumentar a quantidade de Fe(II) e, conseqüentemente, ferro total no extrato da amostra, tornando-o um método mais confiável; (ii) complexos de Fe(III) com ferrozina são fotoquimicamente reduzidos pela luz, causando, portanto, altos teores de Fe(II) em soluções mistas de Fe(II) + Fe(III) que não são protegidos da luz e (iii) a redução fotoquímica pode substituir a hidroxilamina nas determinações de ferro total pelo método da ferrozina. Para que as hipóteses fossem testadas o protocolo foi modificado: (i) pela repetição do método convencional sob condições controladas de luz, (ii) pela substituição da solução de HCl pela solução de HF-H₂SO₄ e (iii) pela repetição dos procedimentos convencional (extração pela solução de HCl) e

modificado (extração HF-H₂SO₄), expondo as soluções durante 10 min e 24 h sob luz fluorescente e por 24 h sob luz ultravioleta, como no método da fenantrolina. Cada tratamento foi repetido cinco vezes em dois dias diferentes, resultando em 10 replicatas para cada amostra.

4.1.3 Caracterização e comportamento sob condições redox da Kutch Clay

A fração argila de uma fonte comercial localizada na região de Kutch, Índia foi utilizada nessa parte do trabalho (fornecida por P. Sellin, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Suécia).

A amostra foi caracterizada em seu estado inalterado por espectroscopia Mössbauer, difratometria de raios-X, análise térmica e espectroscopia na região do infravermelho e análise química pelo método da fenantrolina. A amostra reduzida segundo método de Stucki sob atmosfera inerte e reoxidada pela introdução de oxigênio na suspensão da argila reduzida, durante 24h na temperatura do ambiente foram analisadas por espectroscopia Mössbauer (seção 4.4.3, p. 30) e por análise química pelo método da fenantrolina (4.3.1 p. 27.).

4.1.4 Caracterização e testes catalíticos de argilas pilarizadas

Para o estudo da síntese, caracterização e testes catalíticos de argilas foram escolhidas duas esmectitas:

- uma hectorita sintética denominada laponita, procedente de Laporte, Inglaterra. Essa argila trioctaedral foi escolhida como material de partida uma vez que sua estrutura não contém ferro (Bergaya et al., 1993). Sua fórmula estrutural é $\text{Na}_{0,671}\text{K}_{0,001}\{\text{Si}_{7,953}\text{Al}_{0,049}\}(\text{Mg}_{5,482}\text{Li}_{0,364}\text{Ti}_{0,007})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$.

- uma montmorilonita de Wyoming denominada SPV que foi recebida do Comptoir des Minéraux et Matières Premières (Paris, França). Sua fórmula química quando saturada com sódio é $\text{Na}_{0,59}\text{K}_{0,03}\{\text{Si}_{7,89}\text{Al}_{0,11}\}[\text{Al}_{3,11}\text{Fe}^{3+}_{0,38}\text{Mg}_{0,49}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$. Impurezas comuns a essa argila são quartzo e feldspato (Frini et al., 1997).

As soluções de oligômeros foram preparadas da seguinte maneira:

i) oligômero Al₁₃ – foram misturadas soluções de 0,4 mol L⁻¹ de AlCl₃.6H₂O e 0,4 mol L⁻¹ de NaOH na razão OH:Al de 2,2. A solução resultante foi armazenada para envelhecimento por 7 dias na temperatura do ambiente antes de ser utilizada.

ii) oligômero de ferro: seguindo o método de Rightor et al., (1991), Na_2CO_3 em pó foi adicionada gradualmente a uma solução aquosa $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_3$, até uma razão de base/Fe não superior a 2. A solução ainda obtida foi imediatamente utilizada sem qualquer prévio envelhecimento.

O material pilarizado (PILC) foi preparado pela adição de diferentes quantidades das soluções de Fe e Al oligômeros simultaneamente a uma suspensão 2 % de argila para dar uma razão metal:argila de 10 mmol g^{-1} . A suspensão foi envelhecida por um dia à temperatura do ambiente, e em seguida, os produtos foram centrifugados e lavados até ficarem livres de cloreto. O material intercalado foi seco na temperatura do ambiente e posteriormente aquecido a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h.

Sub-amostras do material pilarizado foram tratadas pelos métodos do oxalato (item 4.2.2 p.27) ou CBD (item 4.2.1.1.2 p.26) para caracterização estrutural dos pilares formados no processo.

Montmorilonitas pilarizadas foram novamente sintetizadas com diferentes razões Fe/(Al + Fe) e foram utilizadas como catalizadoras na oxidação de uma molécula modelo, o fenol. Os testes catalíticos foram realizados na Université du Poitiers, França.

A reação de oxidação do fenol foi realizada em um reator Pyrex[®] (250 mL) sob constante agitação e sob condições isotérmicas. Essas condições foram alcançadas pela circulação de fluido térmico cuja temperatura foi regulada por crio-termostato. O pH da reação foi continuamente monitorado por eletrodo de vidro e mantido em pH 3,7 pela adição de solução diluída de ácido nítrico, como estabelecido anteriormente (Barrault et al., 2000). O catalisador (0,5–1,0 g) foi colocado em contato com 100 mL de uma solução aquosa de fenol ($5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) sob contínua agitação por 30 min antes da adição de peróxido de hidrogênio. A solução de peróxido de hidrogênio (0,05–0,2 mol L^{-1}) foi adicionada continuamente à solução de fenol com o catalisador (5–10 g L^{-1}) a partir de um dosímetro (Dosimat 725 Metrohm[®]) sob uma constante fluxo de 2 mL h^{-1} . Para otimizar a atividade catalítica, o reator foi também saturado com oxigênio dissolvido saturando-se o reator com ar (2 L h^{-1}). Pequenas amostras das soluções do reator foram analisadas por Cromatografia Líquida – HPLC (Waters[®]) equipada com coluna Aminex HPX-87 (Biorad[®]) para determinar a conversão do fenol e os produtos formados pela reação. Carbono orgânico total (TOC) foi medido em um analisador de carbono total DC-190 Dohrmann[®]. Foi checado que sem

catalisador e/ou sem adição de peróxido de hidrogênio a conversão de fenol e a mineralização foram insignificantes. Os principais produtos formados na reação detectados foram catecol, ácidos succínico, malônico e maléico além de ácidos de pequena cadeia carbônica como ácidos acético e oxálico.

4.2 Tratamentos Químicos

4.2.1 Métodos de Redução e Reoxidação

4.2.1.1 Redução química

Redução Química foi realizada principalmente pelo método de Stucki (Stucki et al., 1984a) durante quase todo o presente estudo, como na redução da Kutch clay, e na comparação dos métodos de redução. No estudo comparativo dos métodos de dissolução/redução e no tratamento das argilas pilarizadas o método de Mehra & Jackson (Mehra & Jackson, 1960) foi utilizado.

4.2.1.1.1 Método Stucki (Stucki et al., 1984a)

Trinta miligramas de amostra foram combinados com 20 mL de água e suspensos por 16h, em seguida, foram adicionados 10 mL de solução tampão C-B (2 partes de citrato de sódio $1,2 \text{ mol L}^{-1}$ e 1 parte de bicarbonato de sódio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$). A essa suspensão foram adicionados 100 mg de ditionito de sódio. A mistura foi aquecida à temperatura de 70°C , sob fluxo contínuo de nitrogênio, por 240 min. A suspensão foi centrifugada a $12000 \times g$ em centrífuga Sorvall RC 5C plus, por 20 min. O sobrenadante foi descartado, substituído por 30 mL de solução de cloreto de sódio anóxico (5 mmol L^{-1}), suspenso e centrifugado novamente. O procedimento de lavagem foi repetido quatro vezes, sempre sob atmosfera inerte. Após lavagem, o material foi seco a vácuo, sob fluxo de nitrogênio, em câmara anóxica. Na comparação dos métodos de redução, o método de Stucki foi repetido sob atmosfera oxidante, como é feito no método de Mehra e Jackson.

4.2.1.1.2 Método Mehra & Jackson (Mehra & Jackson, 1960)

Foram adicionados 1,0 g de amostra de fração argila (CAB, ou CH) em um tubo polipropileno de centrífuga de 100 mL e 20 mL de citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ e 5 mL de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) 1 mol L^{-1} . Foi adicionado 1 g de ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). Com o auxílio de bastão de vidro, o material foi agitado por 1 min e o tubo mantido sob aquecimento e agitação

mecânica em banho-maria entre 75 °C e 80 °C por mais 15 min para completa digestão. Decorrido esse tempo, foram adicionados 10 mL de solução saturada de NaCl para promover floculação. A mistura foi centrifugada por 5 minutos a aproximadamente 1300 × g e lavada por mais três vezes. A parte sólida foi seca ao ar. Na comparação dos métodos de redução, o método de Mehra e Jackson foi repetido sob atmosfera inerte, conforme o procedimento de Stucki

4.2.1.2 Reoxidação

Reoxidação foi obtida pela introdução de fluxo de oxigênio nas suspensões de argilas reduzidas contidas em tubos de centrífuga durante 24 h na temperatura do ambiente.

4.2.2 Tratamento com oxalato (Schwertmann, 1964)

Cerca de 250 mg da amostra foram extraídos com uma mistura de oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹ e 0,2 mol L⁻¹ de ácido oxálico em pH 3 no escuro por 4 h.

4.2.3 Tratamento com NaOH a quente (Norrish & Taylor, 1961)

Foi pesado 1,0 g de amostras ricas em óxidos de ferro pulverizadas e transferidas para um béquer de teflon. Foi adicionado 50 mL de NaOH 5 mol L⁻¹ e levado à fervura durante 1 h em banho de areia. A mistura foi resfriada e transferida para tubo de centrífuga e centrifugada por 5 minutos a 1300 × g. O material sólido foi lavado uma vez com NaOH 5 mol L⁻¹, uma vez com HCl 0,5 mol L⁻¹ por 15 min de contato para dissolver sodalita, duas vezes com (NH₄)₂CO₃ 1 N para remover o NaCl, e finalmente duas vezes com água destilada remover excesso de NH₄⁺ e CO₃⁻². O resíduo foi seco em estufa durante 12 horas a 110 °C para volatilizar o (NH₄)₂CO₃ remanescente.

4.3 Métodos de Quantificação de ferro

4.3.1 Método da Fenantrolina – Phen (Komadel & Stucki, 1988a; Amonette & Templeton, 1998)

Vinte a trinta miligramas de amostras foram solubilizadas em uma mistura de 2 mL de 10 % (p/p) de 1,10-fenantrolina em etanol 95 %, 12 mL de 3,6 mol L⁻¹ e 2 mL de HF 48 % em banho-maria por 30 min (cerca de 80 °C) em tubos de centrífuga de 100 mL. A solução foi resfriada e 10 mL de uma solução de 10 % de ácido bórico

H₃BO₃ foi adicionado para reduzir o excesso de fluoreto e então diluído com água até 100 mL. Dois mililitros de cada solução foram então diluídos 1:10 com uma solução 1 % (p/v) de citrato de sódio. Todas as manipulações foram realizadas em condições de sala escura com lâmpadas fotográficas vermelhas para evitar a redução química do complexo Fe(III) com a fenantrolina para o complexo Fe(II)-phen (David et al., 1972; Wehry & Ward, 1971). A absorvância do complexo de Fe(II) foi então medida por espectrometria no UV-Vis a 510 nm. Ferro total foi medido nas mesmas condições após exposição das mesmas soluções a uma lâmpada ultravioleta por 2 h, que converte completamente o complexo tetrakis(1,10-fenantrolina)-μ-oxodiferro(III) para [Fe(Phen)₃]²⁺.

4.3.2 Método da Ferrozina (Lovley & Phillips, 1986a; Lovley & Phillips, 1986b; Lovley & Phillips, 1987)

Foi adicionado em um tubo de centrífuga (30 mL) cerca de 10 mg de amostra e 20 mL de HCl 0,5 mol L e tampado hermeticamente. A mistura permaneceu sob agitação por 1 h e depois centrifugada a 1960 × g por 5 min. Uma alíquota de 0,1 mL do extrato ácido (sobrenadante) foi transferida para um erlenmeyer de 25 mL e adicionado 10 mL de solução tampão Fe²⁺ (0,2 g de ferrozina, C₂₀H₁₃N₄O₆S₂Na, + 11,91 g de tampão HEPES, C₈H₁₈N₂O₄S, + 1 L de água ultrapura, pH 7 ajustado com NaOH). A mistura ficou em repouso por 10 min e imediatamente determinado o teor de Fe²⁺ por espectrometria no Visível em 562 nm.

4.4 Técnicas Utilizadas

4.4.1 Difractometria de Raios-X

Difratogramas foram obtidos em diferentes equipamentos:

- em um difratômetro Scintag PAD V com goniômetro $\theta/2\theta$, usando radiação de cobalto (Co K_α) e detecção por cintilação, no laboratório do professor J. W. Stucki, EUA.
- em um difratômetro um Phillips PW 1830 gerador de raios-X, radiação de cobre (Cu K_α), equipado com um goniômetro PW 3020 $\theta/2\theta$ e detector proporcional, no laboratório CRMD-CNRS, França.
- difratômetro Rigaku modelo Geigerflex 2037, dotado de tubo de cobalto ou cobre, monocromador de grafite e detector de cintilador de iodeto de sódio entre 4° e 80° 2θ,

no Departamento de Física da UFMG, Laboratório de Cristalografia.

Cristalitos não-orientados foram analisados em $0,02^\circ$ por passo permanecendo 15 s/passos no intervalo de 2° – 80° . Amostras orientadas foram obtidas pela deposição das suspensões em suportes de vidro e deixados evaporar na temperatura do ambiente.

Os filmes orientados foram analisados com passos de $0,04^\circ$ permanecendo 5 s em cada passo no intervalo de 2° – 40° . Amostras solvatadas com etilenoglicol também foram preparadas a partir de amostras saturadas com magnésio. A troca catiônica foi feita pelo contato das amostras com uma solução $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ MgCl}_2$ por 12 h e posteriormente lavada cinco vezes com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ do mesmo sal. Solvatação foi feita pelo contato de vapores de etilenoglicol dentro de um dessecador sob vácuo durante 24 h.

4.4.2 Espectrometria no Infravermelho

FTIR espectros foram obtidos em um espectrômetro Midac M2000 FTIR com o raio incidente a 90° com a superfície da amostra no modo de absorvância. Foram coletadas 50 varreduras com resolução nominal de 2 cm^{-1} na região do estiramento estrutural das hidroxilas (4000 – 3000 cm^{-1}) e na região de deformação da ligação metal-hidroxila (950 – 500 cm^{-1}). Para a última, as amostras foram preparadas como filmes orientados ($3 \text{ mg argila cm}^{-2}$) em janelas de seleneto de zinco (ZnSe) e colocadas sob vácuo por 24 h dentro de uma célula especial para controle de atmosfera e para a retirada de água de hidratação como descrito por Angell & Schaffer, (1965), (Figura 10) no qual a área de intercepção do laser foram construídos também com janelas de ZnSe (Janos Technologies, Inc., Keene, New Hampshire). Para a região dos estiramentos das hidroxilas, o mesmo procedimento de preparação da amostra foi adotado, exceto que a quantidade de argila por área foi menor ($\sim 0,5 \text{ mg cm}^{-2}$).

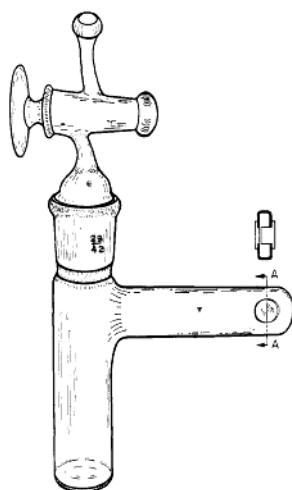


Figura 10. Célula para preparação de amostras para espectroscopia no infravermelho

4.4.3 Espectroscopia Mössbauer

Espectros Mössbauer foram adquiridos no modo de transmissão com 1024 canais em espectrômetro Web Research, Inc. (Edina, Minnesota), com sistema de gerador de função na forma triangular, produzindo espectros que são imagens especulares, que quando dobrados produzem uma linha de base horizontal. A fonte de raios-gama foi o ^{57}Co disperso em matriz de ródio de 50 mCi (Ritverc GmbH, São Petersburgo, Rússia). As temperaturas das amostras foram controladas a 4 K, 77 K ou na temperatura do ambiente com um criostato de ciclo Janis Modelo SHI-850-5 (Janis Research Co., Inc., Wilmington, Massachusetts). Os espectros foram coletados em intervalo de $\pm 11 \text{ mm s}^{-1}$ ou $\pm 4 \text{ mm s}^{-1}$, dependendo da presença ou não de sexteto magnético. Em caso negativo, a resolução foi aumentada para melhor estatística dos espectros. As amostras foram misturadas com sucrose de forma a se ter uma concentração final de cerca de 7 mg Fe cm^{-2} no porta-amostras. Os dados experimentais foram ajustados com o auxílio do programa NORMOS-90², utilizando-se funções lorentzianas e/ou distribuições de quadrupolo e campo hiperfino com ajuste gaussiano das distribuições. A correção do deslocamento isomérico foi realizada utilizando-se uma folha de ferro metálico de $7 \mu\text{m}$ de espessura, na temperatura do ambiente.

² Programa de computação desenvolvido por R. A. Brand, Laboratorium für Angewandte Physik, Universität Duisburg, D-47048, Duisburg, Germany.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Comparação de métodos de redução

5.1.1 SWa-1 inalterada

SWa-1 inalterada a 4 K apresentou no espectro Mössbauer apenas dupletos de Fe(III), ao contrário de resultado obtido por Murad (1987), que identificou goethita associada ao silicato na mesma amostra do presente estudo e em nontronitas (Garfield API 33a, e uma outra de procedência alemã - Hunsangen, Alemanha). No estudo, o autor atribuiu que diferenças nos parâmetros Mössbauer devem estar associadas aos métodos de preparação e separação das amostras, além de procedimentos de ajuste do espectro Mössbauer. Embora o autor não descreva o procedimento de preparação de amostras aplicado naquele estudo, o procedimento de sedimentação utilizado no presente estudo foi capaz de remover fases de óxido de ferro associadas aos silicatos. O espectro a 4 K foi ajustado por distribuição de quadrupolos (Rancourt 1989; Rancourt 1994b; Rancourt 1994a) ao invés de funções lorentzianas. A distribuição de quadrupolos (Figura 11) apresentou dois máximos em $0,38 \text{ mm s}^{-1}$ e $0,71 \text{ mm s}^{-1}$ com valor médio de deslocamento isomérico de $0,49 \text{ mm s}^{-1}$. Esses parâmetros são consistentes com o ferro férrico em ambiente octaédrico. Estudos anteriores atribuíram sítios de mesmo valor de deslocamento isomérico e valores de desdobramento quadrupolar em que o segundo é o dobro do primeiro, aos sítios octaédricos na posição cis e trans. Um terceiro sítio com menor deslocamento isomérico foi atribuído ao ferro presente na camada tetraédrica (Goodman et al., 1976; Rozenson & Heller-Kallai 1977). Uma atribuição alternativa foi dada por Goodman (1978) que atribuiu esses sítios a somente sítios ocupados na posição cis com diferentes arranjos, e portanto, ambientes percebidos pelo ferro, na camada tetraédrica. Essa atribuição foi confirmada por Gates et al., (2002) que mostrou evidências de que esmectitas ferruginosas não apresentam ferro na camada tetraédrica. Portanto, o perfil de distribuição da amostra representa apenas a heterogeneidade de ambientes percebidos pelo átomo-sonda.

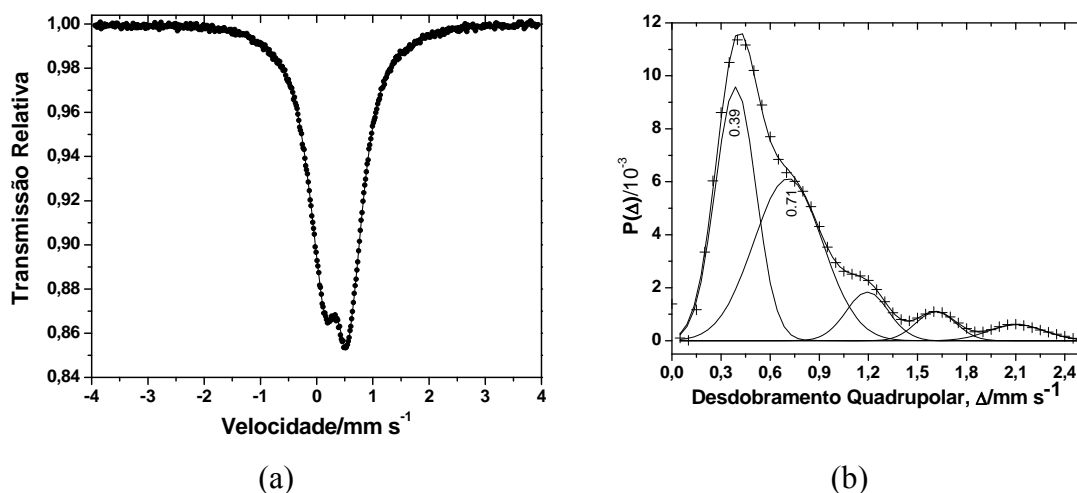


Figura 11. Espectro Mössbauer (a) e distribuição de quadrupolos (b)

5.1.2 SWa-1 reduzida sob nitrogênio

O espectro da amostra reduzida sob atmosfera de nitrogênio a 77 K da amostra SWa-1 apresentou-se mais complexo do que o espectro obtido no estado inalterado, apresentando apenas dupletos de Fe(III) e Fe(II) com área espectral de 11 % (Figura 12). Reoxidação ocorreu entre a análise de ferro e as medidas Mössbauer, já que o teor de ferro medido pela análise química foi de 64 % (Tabela 1). Isso ocorreu porque não foram mantidas as condições anóxicas depois da análise de ferro.

Tabela 1. Análise química para Fe(II)/Fe total para diferentes tratamentos da amostra SWa-1

Tratamento/Atmosfera	Fe(II)/% Fe total	Fe Total/peso %
Inalterada	0	17,3(2)
Stucki/Nitrogênio	64,2(7)	17,5(1)
Jackson/Nitrogênio	47,4(2)	15,90(6)
Stucki/Ar	4,51(1)	15,78(1)
Jackson/Ar	2,01(1)	15,28(2)

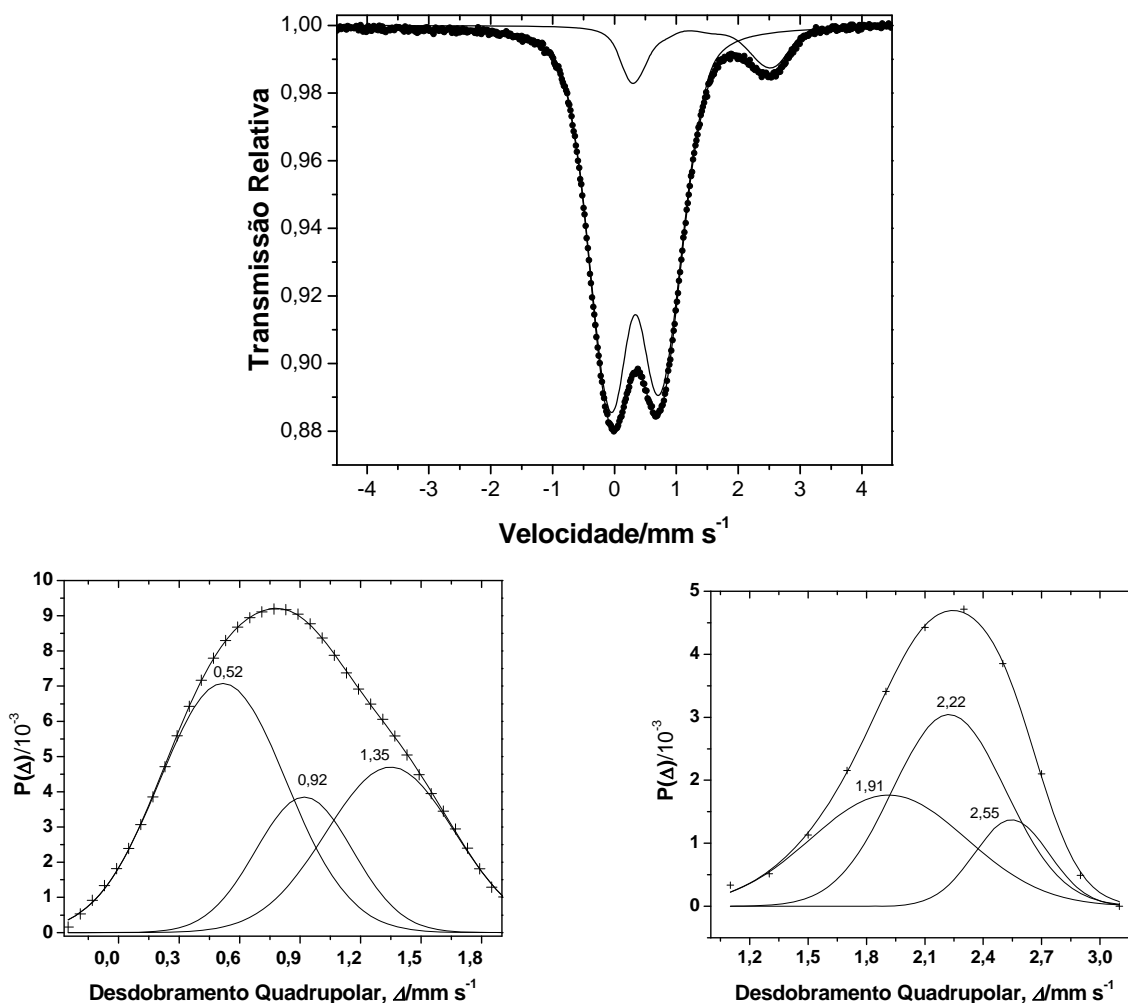


Figura 12. Espectro Mössbauer e distribuição de quadrupolos para o Fe(III) e Fe(II)

Distribuição de quadrupolos e deconvolução do perfil de distribuição por funções gaussianas para os sítios de Fe(III) e Fe(II), indicou o mesmo número de sítios presentes no estado inalterado. O terceiro sítio da amostra em seu estado inalterado pode ser observado na distribuição de quadrupolos com contribuição espectral de cerca de 9 % da área total. Uma inspeção dos valores do desdobramento quadrupolar para todos os sítios indicou um aumento da distorção dos sítios de ferro na estrutura do mineral após o tratamento (Komadel et al., 1995).

À mais baixa temperatura, 4 K, a amostra reduzida apresentou um sexteto magnético com linhas bastante alargadas, com cerca de 51 % da área total do espectro (Figura 13). A distribuição de campo hiperfino apresentou-se assimétrica com vários máximos, sendo que o máximo mais provável em aproximadamente 44 T. A razão para tal está associada a fenômenos de relaxação e o ruído da linha de base do

espectro. O campo hiperfino médio da distribuição calculado foi de 36,5 T.

A origem de tal sexteto poderia ser atribuída à precipitação de óxidos ou hidróxidos de ferro durante o processo de redução. No entanto, isso é bastante improvável, uma vez que o ferro dissolvido deve estar completamente complexado ao citrato. Além disso, a dissolução do ferro praticamente não existiu (Tabela 1). Por outro lado, silicatos ricos em ferro, como nontronitas ou esmectitas ferruginosas são espécies antiferromagnéticas com desvio do comportamento ideal por causa das substituições octaédricas (o que leva a diluição magnética dos domínios magnéticos da camada octaédrica) ou por frustração magnética (que ocorre quando todas as trocas antiferromagnéticas não são satisfeitas). Silicatos com baixo teor de ferro, por outro lado são paramagnéticos (Coey et al., 1981; Ballet & Coey 1982; Lear & Stucki 1990). Após o tratamento de redução química, o comportamento magnético da argila muda de antiferromagnético para ferromagnético. A mudança de comportamento, se deve à presença dos pares $\text{Fe}^{2+}\text{—O—Fe}^{3+}$ e $\text{Fe}^{2+}\text{—O—Fe}^{2+}$ (Lear & Stucki 1987; Schuette et al., 2000). Assim, a presença de ferro nos dois estados de oxidação na amostra deve ser a responsável pela forma do espectro com a presença do sexteto magnético.

O ordenamento magnético deve ser proporcional ao conteúdo de Fe(II), porque os pares ferromagnéticos devem possuir Fe(II) em um dos pares. Embora a análise química tenha indicado que o método de Stucki reduziu maior quantidade de ferro na amostra, os espectros Mössbauer a 77 K indicaram maior reoxidação da amostra tratada por esse método. As contribuições do Fe(II) foram de 11 % e 14 % para os métodos de Stuki e Mehra & Jackson, respectivamente. De fato, o espectro a 4 K da amostra tratada pelo método de Mehra & Jackson apresentou maior área espectral do ordenamento magnético com 61 %.

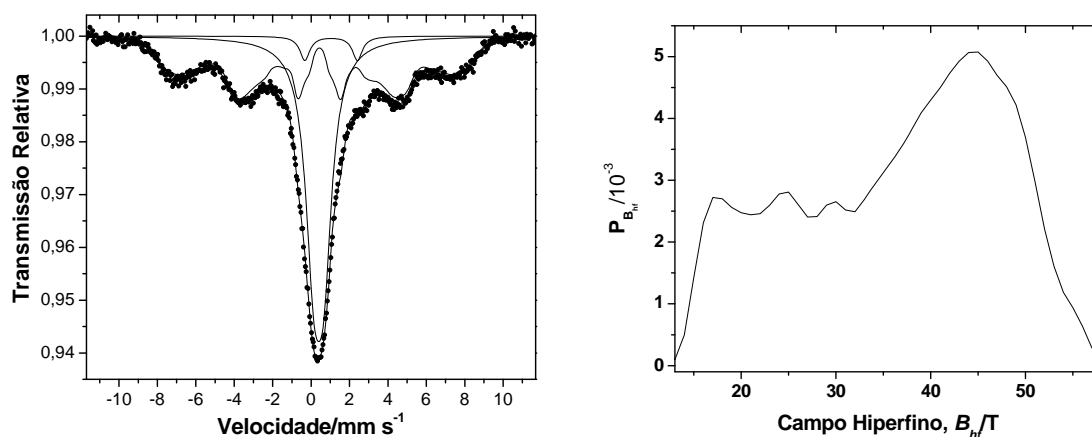


Figura 13. Espectro Mössbauer a 4 K da amostra SWa-1 reduzida pelo método de Stucki

Tabela 2. Parâmetros Mössbauer do espectro a 4 K da SWa-1 tratada pelo método de Stucki

Sítio	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T^*	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	AR/%
Distribuição	0,44 ^A	-0,20(1)	36,5(2)	-	51
Fe(III)	0,34(1)	0,53(1)	-	0,59(8)	45
Fe(II)	1,15(2)	2,74(4)	-	0,62(5)	4

A: parâmetro fixo no ajuste, * campo hiperfino médio sobre a distribuição

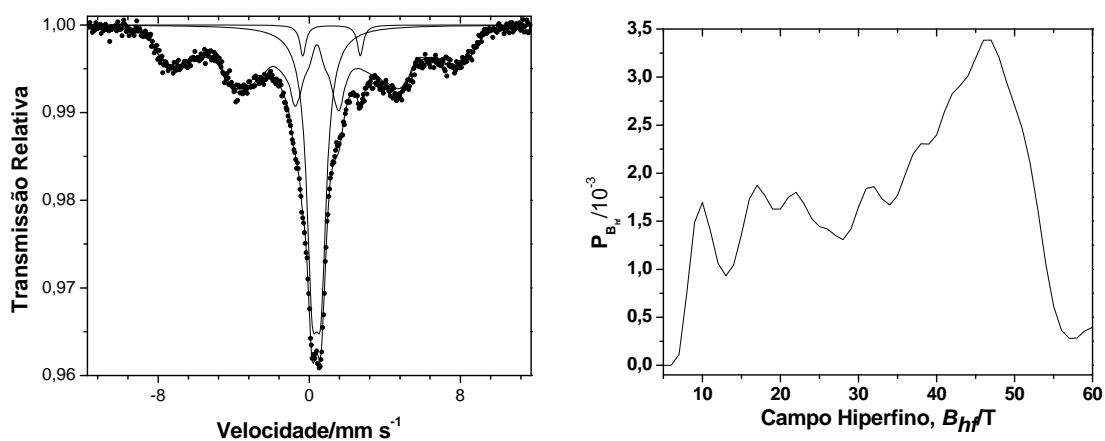


Figura 14. Espectro Mössbauer e distribuição de campo hiperfino da SWa-1 reduzida pelo método de Mehra & Jackson

Tabela 3. Parâmetros Mössbauer do espectro a 4 K da SWa-1 tratada pelo método de Mehra & Jackson

Sítio	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T^*	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	AR/%
Distribuição	0,47(1)	-0,09(2)	35,0(2)	-	61
Fe(III)	0,50(2)	0,46(4)	-	0,71(1)	36
Fe(II)	1,29(2)	3,04(3)	-	0,38(5)	3

* Campo médio da distribuição

5.1.3 Swa-1 reduzida sob atmosfera oxidante

Redução da amostra na atmosfera normal de laboratório apresentou apenas dupletos para ambos os métodos a 77 K (Figura 15).

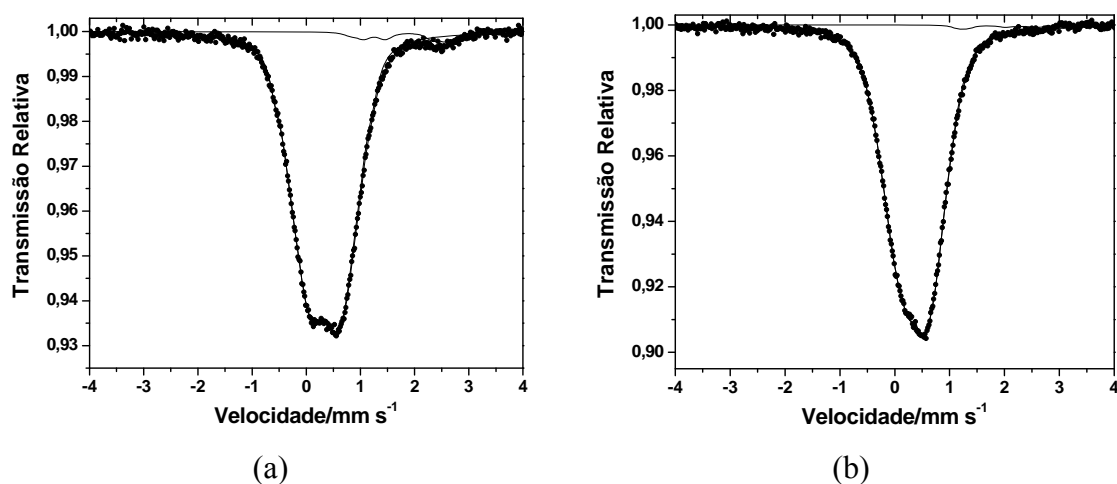


Figura 15. Espectros Mössbauer da amostra SWa-1 reduzida em atmosfera oxidante pelo método de Stucki (a) e pelo método de Mehra & Jackson

A 4 K, o espectro da amostra reduzida pelo método de Stucki apresentou um pequeno sexteto magnético. A origem desse sexteto é novamente o ordenamento magnético do silicato. O teor de Fe(II) pela análise química e o espectro Mössbauer a 77 K foi de 4 % e 3 %, respectivamente. Isso significa que apenas um nível de redução de 3 % foi capaz de modificar o comportamento magnético do silicato, ordenando-o a 4 K. A amostra reduzida pelo método de Mehra & Jackson apresentou apenas 1 % (Mössbauer) e 2 % (análise química) de Fe(II) que foram insuficientes

para causar o ordenamento magnético da amostra (Figura 16).

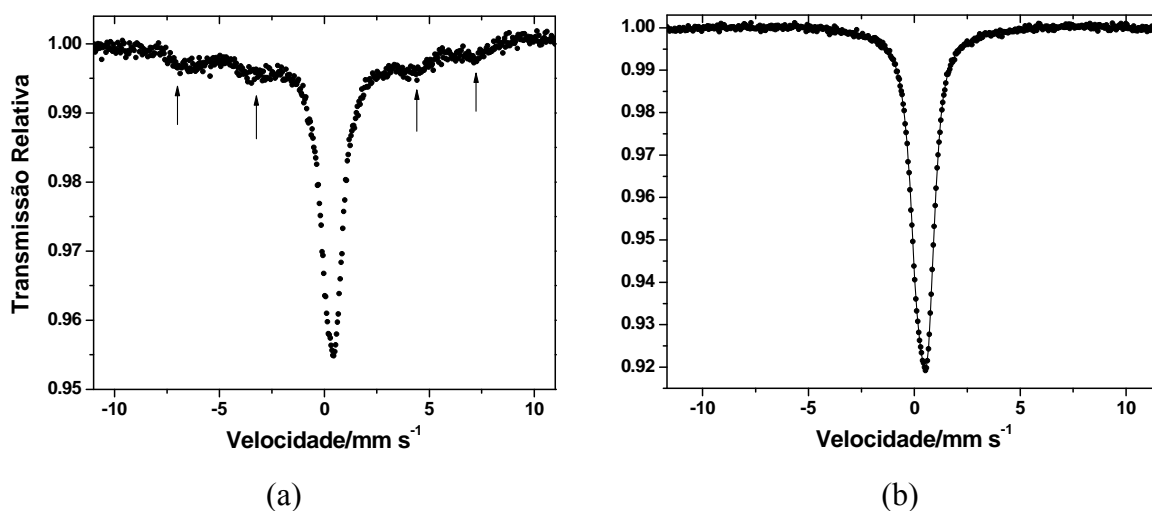


Figura 16. Espectro da amostra SWa-1 reduzida sob atmosfera oxidante pelo método de Stucki (a) e pelo método de Mehra & Jackson (b)

5.1.4 Fração argila do Cambissolo inalterada

A fração inalterada do Cambissolo foi caracterizada por espectroscopia Mössbauer e difratometria de raios-X (Anastácio et al., 2006).

A fração argila natural do Cambissolo foi tratada com NaOH a quente, para remoção dos silicatos, que dificultou anterior análise da fração argila natural antes desse tratamento (Figura 17). Os resultados na temperatura do ambiente indicaram a presença de maghemita (sexteto), além de Fe^{2+} de silicatos em coordenação octaédrica e de sítio de Fe^{3+} com coordenação octaédrica na estrutura dos silicatos (Tabela 4).

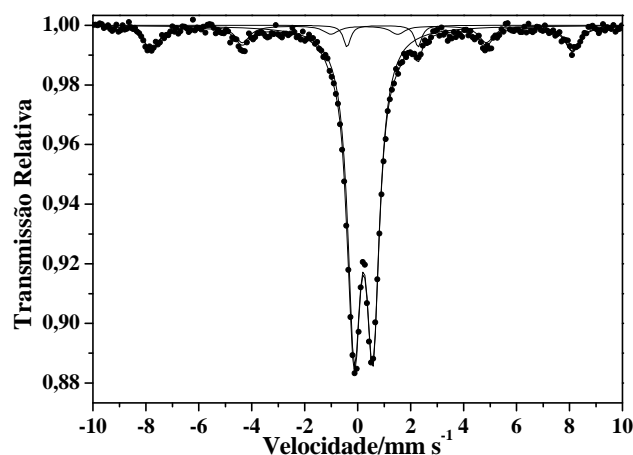


Figura 17. Espectro Mössbauer na temperatura do ambiente da fração natural do Cambissolo tratada com NaOH a quente.

Tabela 4. Parâmetros Mössbauer na temperatura do ambiente da fração argila do Cambissolo tratada com NaOH a quente

Sítio	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	AR/%
Fe(III)	0,33(2)	0,71(2)	-	0,60(4)	81
maghemita	0,31(1)	-0,08(3)	49,31(9)	0,69(5)	16
Fe(II)	1,05(1)	2,69(2)	-	0,32(4)	3

A 110 K, a área relativa do duplete central de Fe(III) decresceu para 62 %, comparados com os 81 % de área relativa do espectro na temperatura do ambiente (Tabela 5). O decréscimo da área do duplete, a baixas temperaturas, foi acompanhada do aparecimento de um segundo sexteto que foi atribuído à presença de goethita na amostra. Esse comportamento é devido ao pequeno tamanho de partículas e/ou substituição isomórfica pelo alumínio na estrutura da goethita, conferindo a ela comportamento superparamagnético. Porém, pelo menos parte da relaxação devido ao tamanho de partículas é bloqueada a 110 K. A área do subespectro da maghemita também aumentou de 16 % a 24 % aumentou com o decréscimo da temperatura.

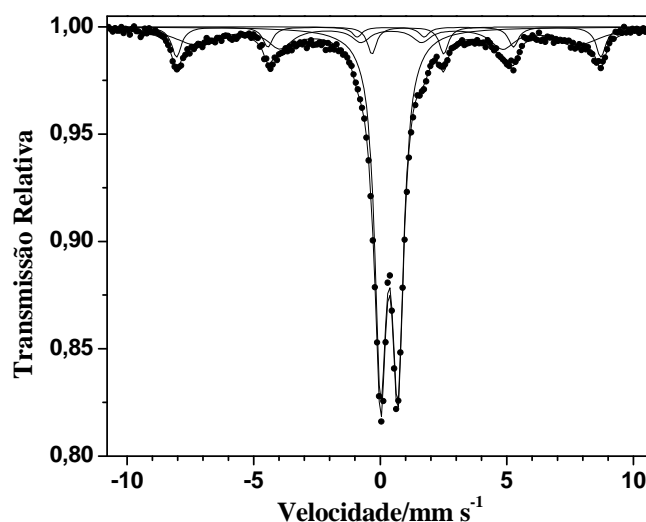


Figura 18. Espectro Mössbauer a 110 K da amostra tratada com NaOH a quente do Cambissolo

Tabela 5. Parâmetros Mössbauer a 110 K do ambiente da fração argila tratada com NaOH a quente do Cambissolo

Sítio	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	AR/%
Fe(III)	0,36(1)	0,68(1)	-	0,55(3)	62
maghemita	0,45(1)	-0,09(1)	51,66(5)	0,85(7)	24
goethita	0,47(4)	-0,25	46,2(3)	0,47(3)	10
Fe(II)	1,10(1)	2,83(2)	-	0,43(3)	4

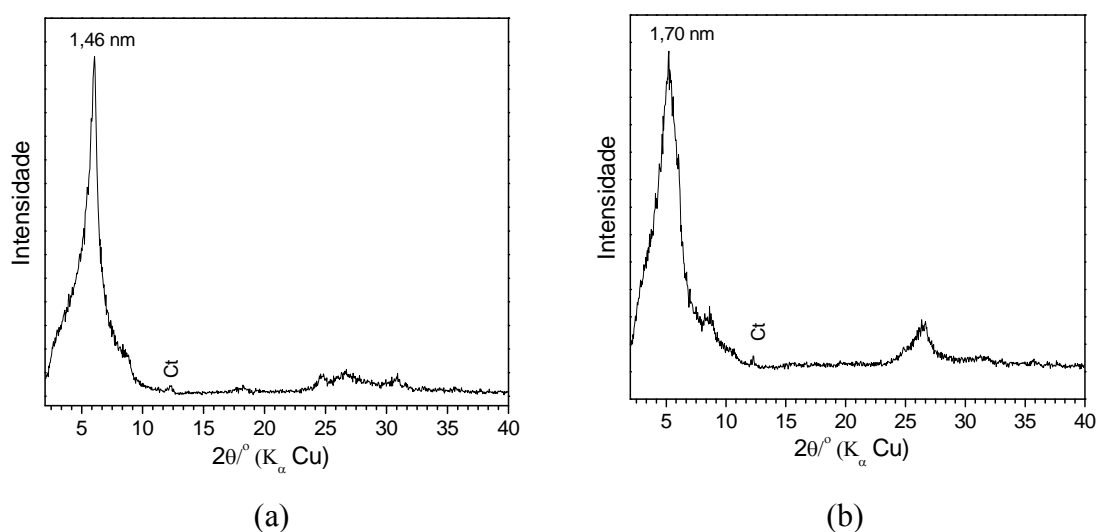


Figura 19. Difractograma de raios-X da fração argila inalterada do Cambissolo (Ct: caulinita)

A presença da esmectita foi comprovada pela difratometria de raios-X que indicou na amostra orientada apenas os espaçamentos basais dos silicatos. O reflexo a 1,46 nm é um indicativo de argilominerais do tipo 2:1. Para diferenciar entre vermiculita e esmectita, solvatação com o etilenoglicol na amostra saturada com magnésio foi feita. Após o tratamento, o espaçamento basal expandiu para 1,70 nm, valor característico do grupo das esmectitas (Figura 19).

Análise térmica da amostra tratada pelo método do CBD de Mehra & Jackson (para remoção de óxidos de ferro) confirmou a presença de montmorilonita através de pico endotérmico em 850 °C. Esse evento térmico é característico de mineral do grupo das esmectitas, e representa a transição de fase do mineral para outras fases silicatadas e quartzo (Hatakeyama, 1998; Mackenzie, 1970). Dessa forma, a presença de vermiculita no material pode ser descartada.

Portanto, a fração argila do Cambissolo é constituída principalmente por silicatos esmectita e uma pequena parte de caulinita e óxidos de ferro como minerais associados: maghemita e goethita com comportamento paramagnético.

5.1.5 Fração argila do Cambissolo reduzida sob nitrogênio

Redução sob atmosfera inerte revelou diferentes resultados de acordo com o método de redução utilizado. A redução química sob atmosfera inerte, utilizando o Método de Stucki, revelou espectros Mössbauer tanto a 77 K quanto a 4 K, apenas com componentes paramagnéticos de Fe(III) e Fe(II). A análise Mössbauer indicou a presença majoritariamente de Fe(III), com 76 % de contribuição espectral, para o espectro a 77 K e 24 % de Fe(II) (Figura 20). A 4 K, o espectro apresenta o mesmo comportamento, apenas com relativa deslocamento dos sítios em função da temperatura e/ou efeito da maior dispersão da linha de base do espectro.

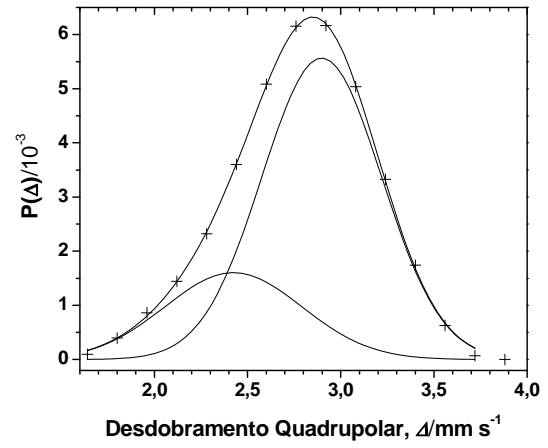
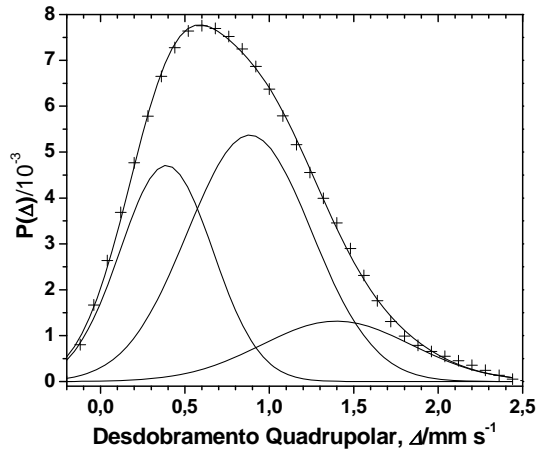
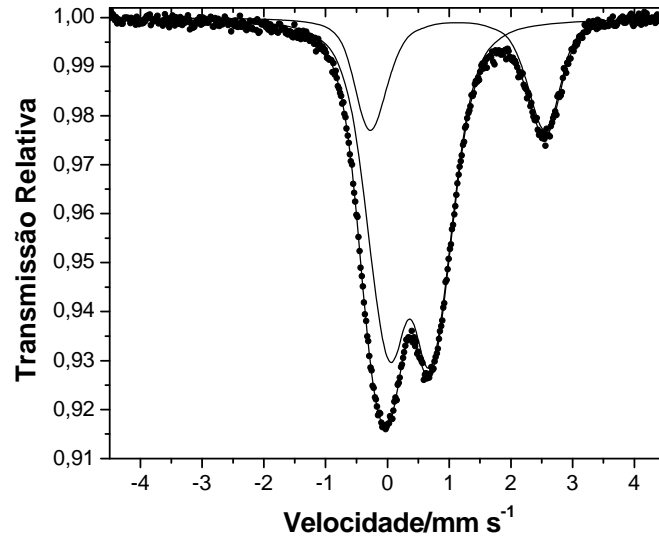


Figura 20. Espectro Mössbauer a 77 K da fração argila do Cambissolo reduzida pelo método de Stucki

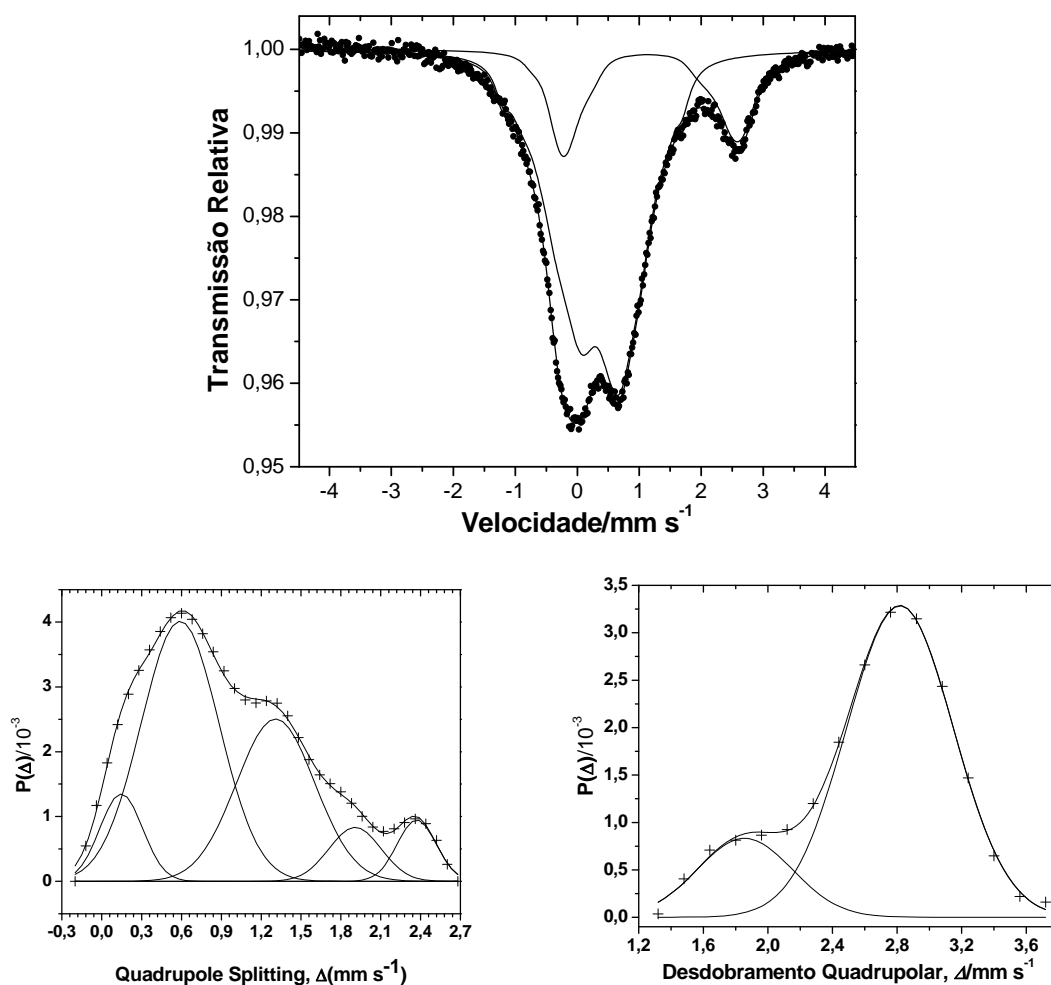


Figura 21. Espectro Mössbauer a 4 K da fração argila do Cambissolo tratada pelo método de Stucki

Quando a mesma amostra foi reduzida pelo método de Mehra & Jackson, o espectro Mössbauer a 77 K apresentou um pequeno sexteto com linhas largas, indicando comportamento superparamagnético. O espectro coletado na temperatura do ambiente, apresentou apenas espécies paramagnéticas de Fe(III) e Fe(II). A 4 K a área espectral do duplete diminui ainda mais, a expensas do crescimento do sexteto (Figura 22). A presença do sexteto pode ser interpretada como sendo uma parte dos óxidos de ferro que permaneceu resistente ao tratamento. Comparando-se com o método de Stucki, a incompleta dissolução das fases de óxidos de ferro pelo método de Jackson pode ser esperada. O protocolo de Stucki apresenta maior razão agente redutor (ditionito) por massa de argila, além de maior tempo de reação (15 min para o método de Mehra & Jackson e 4 h para o método de Stucki). Uma outra possibilidade poderia

ser o ordenamento magnético da esmectita, conforme foi observado com a esmectita ferruginosa SWa-1. Porém, a contribuição espectral do Fe(II) não se alterou com o decréscimo da temperatura, indicando que o Fe(II) contribui para o sexteto, como foi observado nos espectros da amostra SWa-1. Assim, somente a remanescência de uma fase de ferro é a explicação preferida.

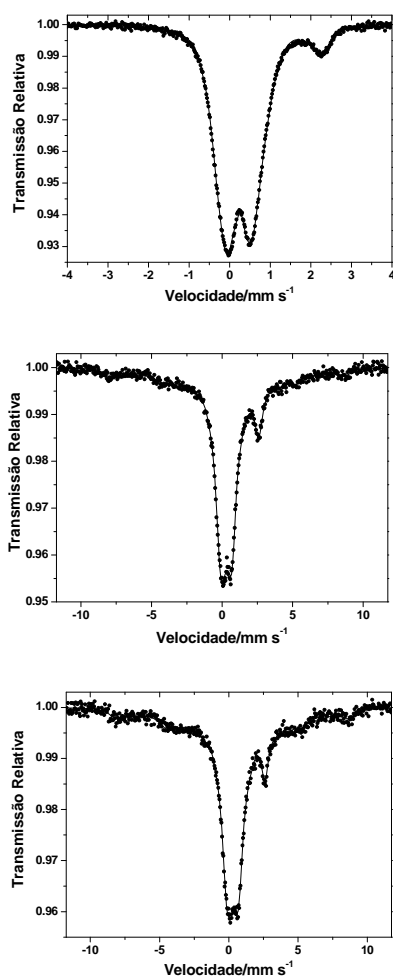


Figura 22. Espectros na temperatura do ambiente, 77 K e 4 K da fração do Cambissolo tratada pelo método de Mehra & Jackson

5.1.6 Fração argila do Cambissolo reduzida sob atmosfera oxidante

A redução sob atmosfera do ambiente como é comumente realizada no método de Mehra & Jackson mostrou apenas dupletos para ambos os métodos e em ambas as temperaturas em que foram coletados os espectros Mössbauer. Novamente, o método

de Stucki apresentou maior teor de Fe(II), uma vez que a quantidade de reagente redutor e tempo de reação foram maiores. A 77 K, os teores de Fe(II) foram 10 % e 5 % para os métodos de Stucki e Mehra & Jackson, respectivamente. Esses teores foram insuficientes para o ordenamento magnético da esmectita presente na amostra. Além disso, a completa dissolução dos óxidos de ferro parece ter sido atingida, utilizando-se ambos os métodos, ou ainda, se presente, qualquer fase de óxido de ferro deve estar no estado paramagnético.

5.1.7 Fração do Chernossolo Ebânico inalterada

O espectro Mössbauer a 110 K da amostra do Chernossolo Ebânico mostrou a presença de óxidos de ferro magneticamente ordenados (sextetos de hematita e de goethita), além de duplete de Fe³⁺ de estrutura de silicato cujos parâmetros são mostrados na Figura 23 e os parâmetros Mössbauer na Tabela 6.

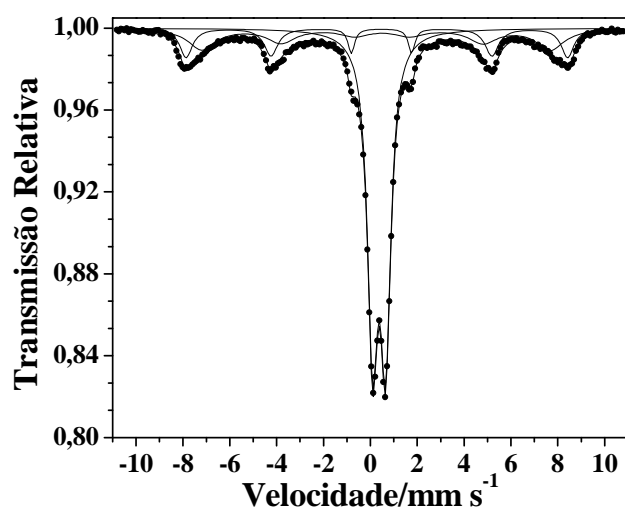


Figura 23. Espectro Mössbauer a 110 K da fração argila natural do Chernossolo

Tabela 6. Parâmetros da fração argila natural do Chernossolo Ebânico

Sítio	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	AR/%
Fe ³⁺	0,47(1)	0,55(1)	-	0,33(3)	60
Goethita	0,48(1)	-0,25(2)	46,1(2)	1,46(5)	23
Hematita	-0,19(1)	0,47(1)	50,49(4)	0,53(2)	17

A difratometria de raios-X foi empregada para a diferenciação entre vermiculita e esmectita, uma vez que ambos minerais possuem espaçamento 001 próximos a 1,5 nm. Dessa forma, quando a amostra foi saturada com magnésio e solvatada com etilenoglicol, conforme ocorreu com a amostra da fração argila do Cambissolo, o espaçamento 001 expandiu para valor em torno de 1,70 nm. Esse valor é característico de esmectitas (Moore & Reynolds Jr., 1989).

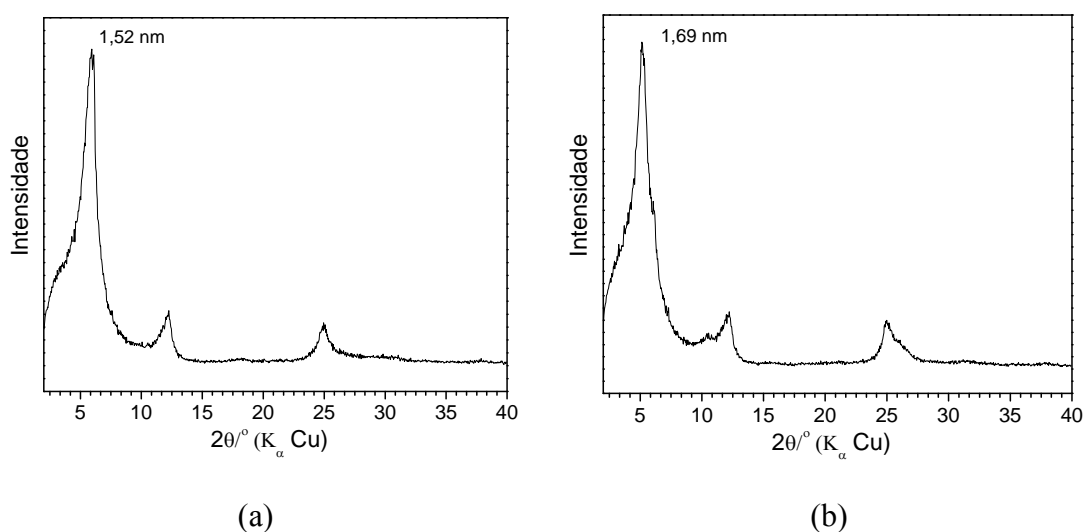


Figura 24. Difratograma de raios-X da fração argila inalterada do Chernossolo Ebânico

5.1.8 Fração do Chernossolo Ebânico reduzida em nitrogênio

A redução da fração do Chernossolo Ebânico apresentou resultados contrários aos encontrados da fração argila do Cambissolo. Sob redução, utilizando-se o método de Stucki, o espectro a 4 K apresentou sexteto magnético. A razão para tal pode ser a resistência de alguma fase de ferro presente na amostra ao tratamento com o CBD (Figura 25).

A 77 K, os espectros Mössbauer das amostras tratadas por ambos os métodos apresentaram apenas dupletos de Fe(III) e Fe(II). Novamente, o método de Stucki reduziu o ferro estrutural mais extensivamente do que o método de Mehra & Jackson (Figura 26).

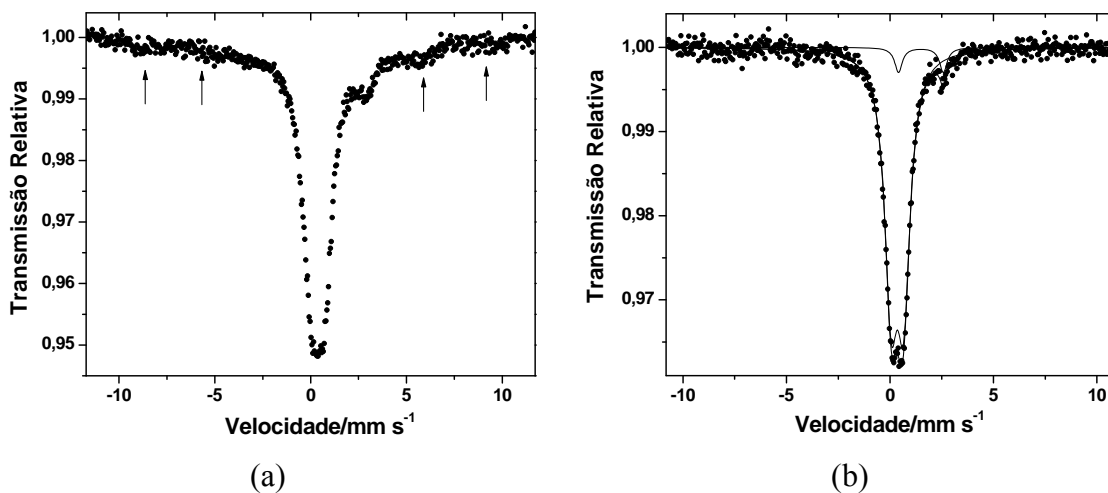


Figura 25. Espectros Mössbauer a 4 K da fração argila do Chernossolo Ebânico reduzida pelo método de Stucki (a) e pelo método de Mehra & Jackson (b)

A redução do Chernossolo pelo método de Mehra & Jackson apresentou no espectro Mössbauer apenas dupletos paramagnéticos (Figura 25 b).

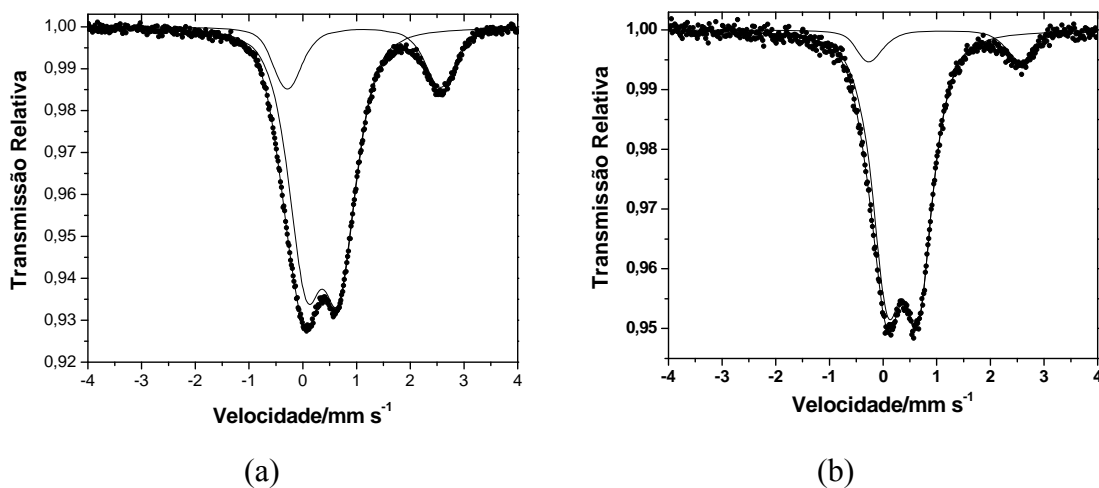


Figura 26. Espectros Mössbauer a 77 K da fração argila do Chernossolo Ebânico reduzida pelo método de Stucki (a) e pelo método de Mehra & Jackson (b)

5.1.9 Fração argila do Chernossolo Ebânico reduzida em atmosfera oxidante

Assim como ocorreu com a amostra da fração argila do Cambissolo, os espectros Mössbauer a 77 K e 4 K apresentaram apenas dupletos paramagnéticos,

principalmente de Fe(III). A exposição ao ar reoxida o Fe(II) de forma que teores de Fe(II) nas amostras não foram superiores a 2 % da área total dos espectros. Na Figura 27 são mostrados os espectros com maiores quantidades de Fe(II).

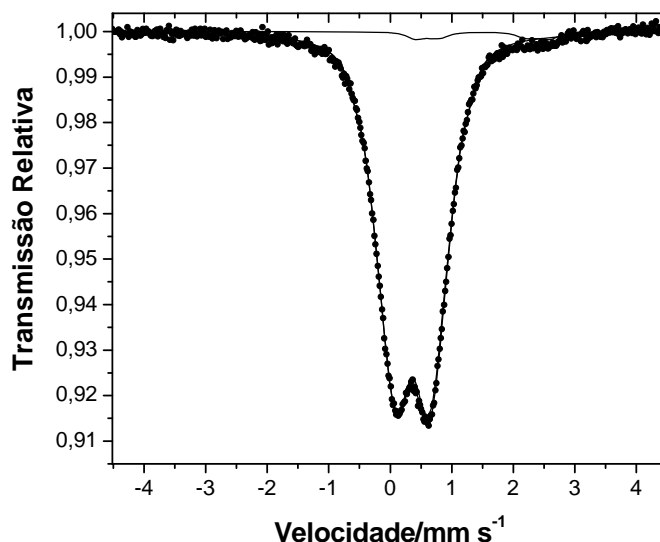


Figura 27. Espectro Mössbauer a 77 K fração argila do Chernossolo Ebânico reduzida pelo método de Stucki

5.2 Caracterização da amostra Kutch Clay e comportamento sob condições redoxes

5.2.1 Kutch Clay inalterada

Análise química para o ferro indicou uma quantidade de Fe(II) e ferro total de 0,18 mmol g⁻¹ e 1,36 mmol g⁻¹, respectivamente. O ferro foi distribuído entre a estrutura dos silicatos e fases de ferro capeando os silicatos.

Difratometria de raios-X da Kutch Clay inalterada revelou um largo reflexo em 1,30 nm (Figura 28) do espaçamento d₀₀₁, característico de argilas do tipo 2:1. Além disso, uma pequena reflexão em 0,72 nm, característico de caulinita com significativa desordem estrutural. A presença desse mineral foi confirmada pelo desaparecimento dessa reflexão após o aquecimento da amostra a 550 °C (Figura 29). Além disso, observa-se a desidratação da esmectita sob aquecimento, uma vez que o espaçamento interlaminar da esmectita diminuiu de 1,30 nm para cerca de 1,0 nm.

Quando não existe água no espaçamento interlamilar em esmectitas, o valor típico é de 0,96 nm (Moore & Reynolds Jr., 1989).

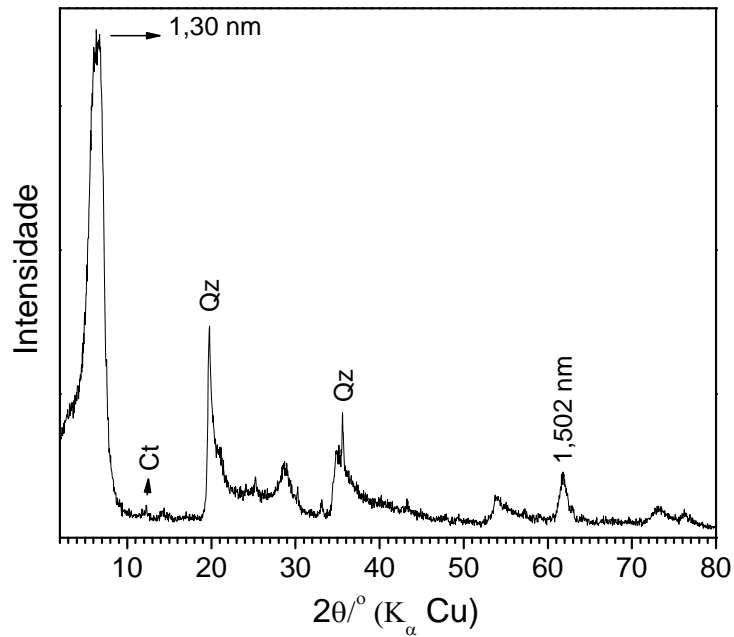


Figura 28. Difratoograma da Kutch Clay inalterada com saturação catiônica original.

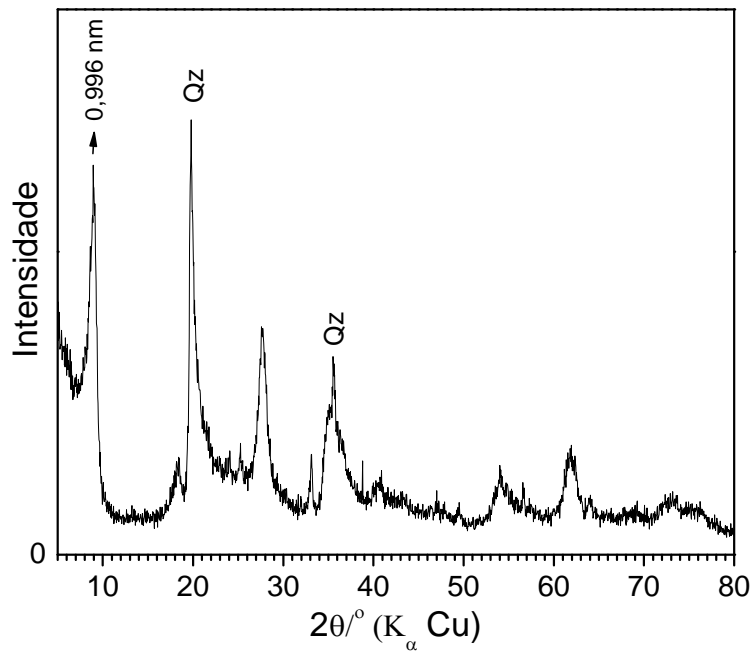


Figura 29. Difratoograma de raios-X da amostra Kutch Clay aquecida a 550 °C

Após saturação com magnésio o reflexo basal (001) apresentou um aumento para 1,50 nm confirmando ser um silicato da família das esmectitas. (Figura 30). Os reflexos do quartzo desapareceram após a saturação com magnésio, uma vez que a amostra não foi separada granulometricamente anteriormente, garantindo que somente a fração argila ($\phi < 2\mu\text{m}$) fosse analisada. Assim, o quartzo que representa as maiores partículas foi retirado no processo de saturação e lavagem com o magnésio. Depois de saturação com etilenoglicol o espaçamento se expandiu para 1,71 nm (Figura 31), o que caracteriza mineral do grupo das esmectitas (Mac Ewan & Wilson, 1980).

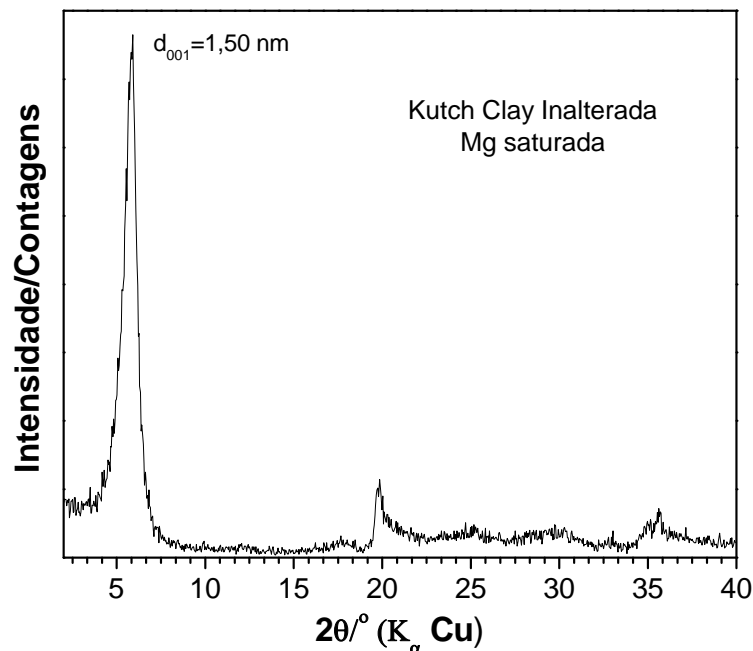


Figura 30. Difragrama da amostra inalterada e saturada com magnésio da Kutch clay.

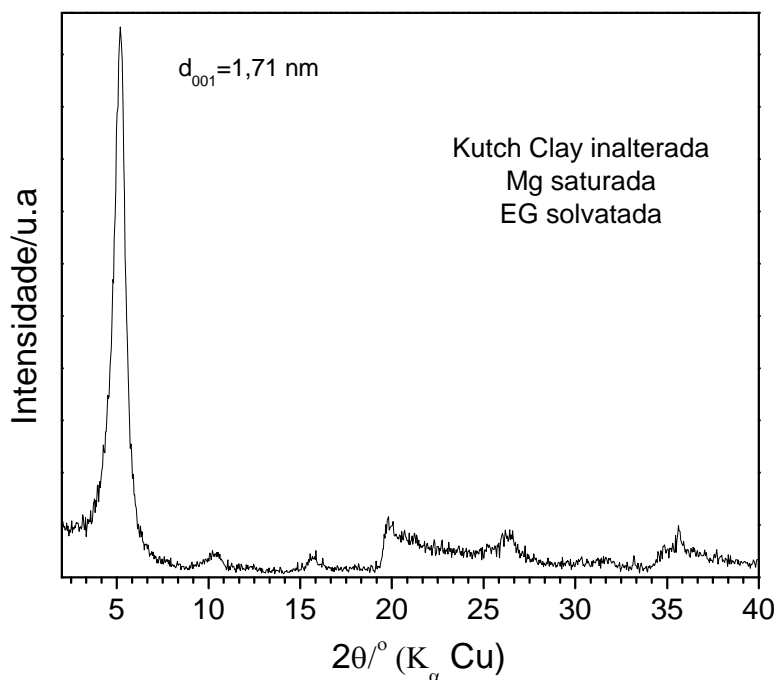


Figura 31. Difratoograma da amostra inalterada, saturada com magnésio e solvatada com etilenoglicol

O reflexo em 0,1502 nm do plano d_{060} (Figura 28) indica que a esmectita em questão é dioctaedral (Moore & Reynolds Jr., 1989).

Espectroscopia na região do infravermelho constitui numa poderosa técnica para fornecer informações complementares à difratometria de raios-X para materiais com baixa cristalinidade. Espectro da amostra na região do estiramento das hidroxilas permite o estudo de todos os pares catiônicos presentes na camada octaedral da argila. Na região de estiramento das hidroxilas (Figura 32), pode-se constatar a existência de uma estreita banda centrada em 3622 cm^{-1} . A deconvolução dessa banda, utilizando funções gaussianas, indicou a contribuição de cinco bandas representativas exatamente da distribuição catiônica da camada octaedral. A banda centrada em 3696 cm^{-1} pode ser atribuída à presença da caulinita na amostra. Embora caulinita apresente quatro bandas na região do estiramento das hidroxilas, caulinitas com alto grau de desordem cristalina apresentam desaparecimento parcial dessas bandas (Farmer & Russell, 1964). A banda a 3624 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento das hidroxilas estruturais da caulinita (Madejova & Komadel 2001). Outras bandas correspondem aos diferentes pares catiônicos ligados às hidroxilas na lâmina

octahedral na estrutura da esmectita: Al Al em 3654 cm^{-1} ; Al Fe em 3602 cm^{-1} e FeFe em 3573 cm^{-1} (Tabela 7).

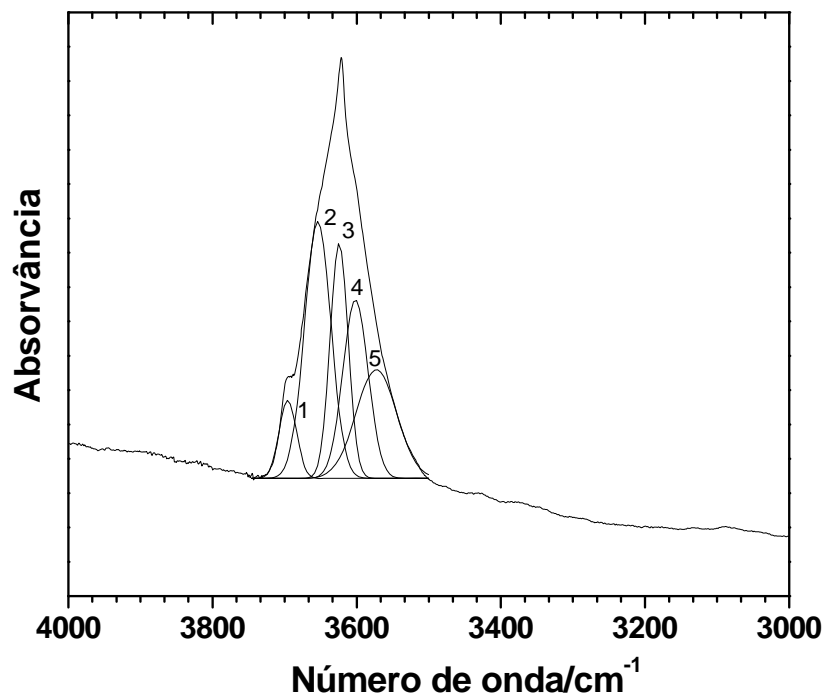


Figura 32. Deconvolução da banda na região de estiramento O-H da Kutch Clay inalterada

Tabela 7. Posições e áreas relativas das bandas de estiramento e deformação das hidroxilas da amostra inalterada

Banda	Atribuição	Posição/cm ⁻¹	Área/%
Região de estiramento O-H			
1	OH Caulinita	3696	6,4
2	AlAlOH	3654	31,9
3	OH Caulinita	3624	19,9
4	FeAlOH	3602	21,2
5	FeFeOH	3573	20,6
Deformação na região Metal-OH			
	AlAl-O-H na esmectita	911	-
	AlFe-O-H na esmectita	874	-
	FeFe-O-H na esmectita	838	-
	Si-O em sílica amorfa	794	-
	Estiramento da ligação Si-O	695	-

Na região de estiramento da ligação metal-hidroxila, é observado o comportamento multi-componente da amostra (Figura 33) referente a distribuição catiônica na camada octaédrica. A banda em 911 cm⁻¹ é típica da deformação do par AlAl-OH na esmectita; em 878 cm⁻¹ a banda pode ser atribuída ao par AlFe-O-H; e 838 cm⁻¹, aos grupos FeFe-O-H. A banda em 794 cm⁻¹ pode ser atribuída à presença de sílica amorfa, e, finalmente, a banda em 695 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento da ligação Si-O da estrutura do silicato.

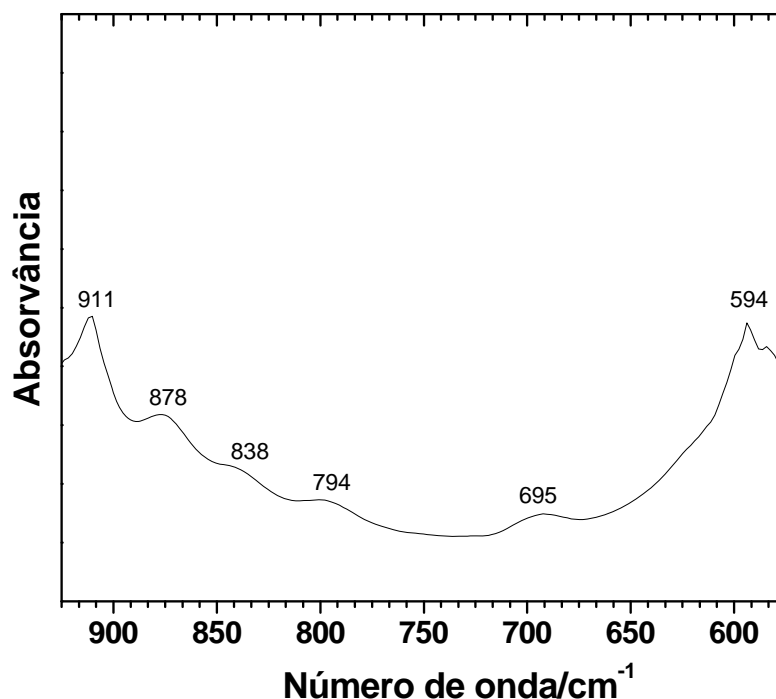


Figura 33. Espectro na região do infravermelho da amostra Kutch Clay inalterada na região de deformação metal-hidroxila

O comportamento térmico da amostra (Figura 34) inclui perda de massa a 110 °C, devido à remoção de água adsorvida na superfície do material. Em seguida, ocorre perda de massa em 480 °C, devido à desidroxilação na estrutura da argila. Essa desidroxilação pode ser atribuída a um ou ambos eventos concomitantes: (i) desidroxilação da caulinita de grande desordem estrutural, diminuindo a temperatura típica de desidroxilação da caulinita; e (ii) a desidroxilação da própria esmectita. Esse intervalo de temperatura é sensível às substituições isomórficas de alumínio por ferro na estrutura da esmectita e isto corrobora com os resultados da espectroscopia na região do infravermelho no qual há uma banda característica do par FeFe. A 620 °C, um segundo evento de desidroxilação indica que existe na estrutura do silicato, indicando que clusteres de AlAl estão também presentes na lâmina octaedral. Novamente, esse par AlAl também foi evidenciado na espectroscopia no infravermelho.

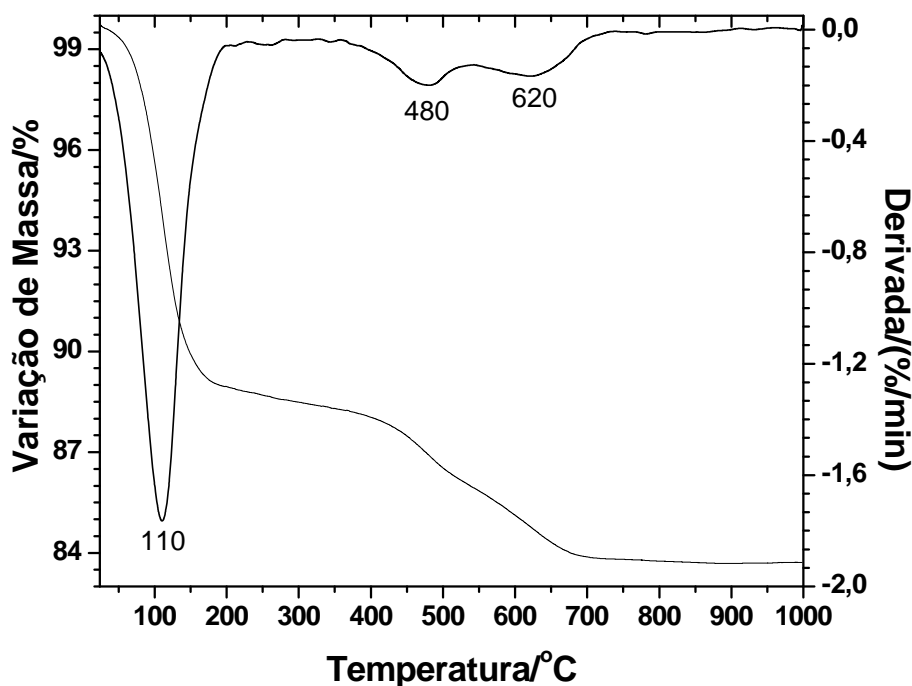


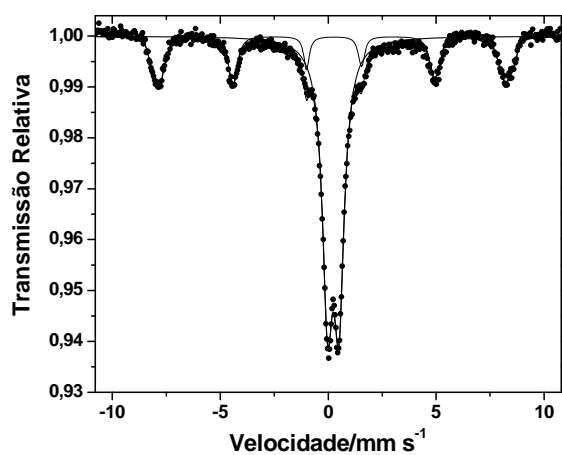
Figura 34. Curva TG/DTG da amostra Kutch Clay inalterada

Análise Mössbauer indicou que o ferro está distribuído tanto nos silicatos quanto em fases de óxido de ferro. Na temperatura do ambiente (Figura 35a e b), o espectro é dominado por um duplete central, contribuindo com 71 % da área total do espectro. Esse duplete foi ajustado com um sítio de Fe(III), cujos parâmetros Mössbauer são típicos de Fe(III) em configuração octaedral na estrutura da esmectita. O sexteto foi ajustado por distribuição de campo hiperfino, apresentando três máximos e campo hiperfino médio de 49,92(8) T. A deconvolução do perfil de distribuição indicou máximos em 47,6 T; 49,8 T e 51,9 T com dois sítios cristalinos correspondentes a maghemita e o terceiro máximo a hematita. As contribuições espectrais foram de 11 %, 62 % e 26 %.

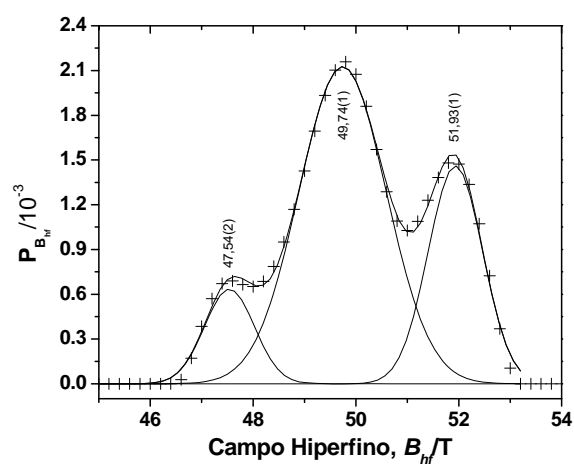
A 77 K (Figura 35 c e d) a área relativa do sexteto aumentou ao passo que o duplete central diminuiu de 71 % para 63 % da área total, indicando comportamento superparamagnético dos constituintes da amostra. De fato, a distribuição de campo hiperfino indicou que a diminuição do duplete se deve à presença de dois pequenos sítios com máximos em 42,31(6) e 44,55(7). Esse valor de campo hiperfino é indicativo da presença de goethita superparamagnética com parcial ordenamento magnético nessa temperatura. A contribuição espectral da goethita foi cerca de 4 % da

área da distribuição. A contribuição espectral do componente hematita aumentou indicando também que existe uma pequena porção (5 % da área da distribuição) de hematita superparamagnética.

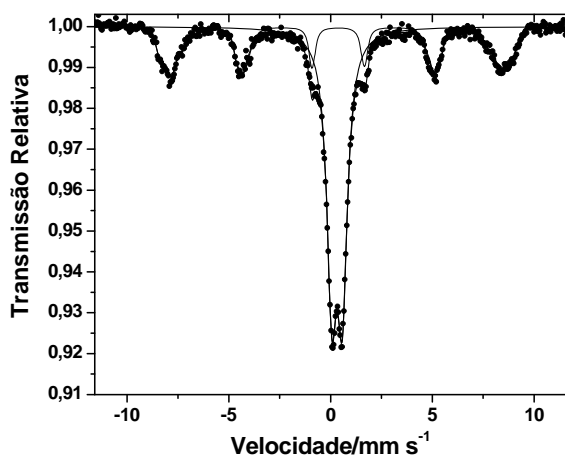
A 4 K (Figura 35 e e f), não há mudanças significativas no ordenamento magnético, uma vez que as contribuições entre o duplete da esmectita e o sexteto permaneceram aproximadamente as mesmas. Três máximos puderam ser observados na distribuição de campo hiperfino. Goethita, maghemita e hematita foram os óxidos e hidróxidos de ferro encontrados na amostra. Goethita e hematita apresentaram comportamento superparamagnético, devido ao incompleto ordenamento magnético como pode ser observado pelos menores valores do campo hiperfino.



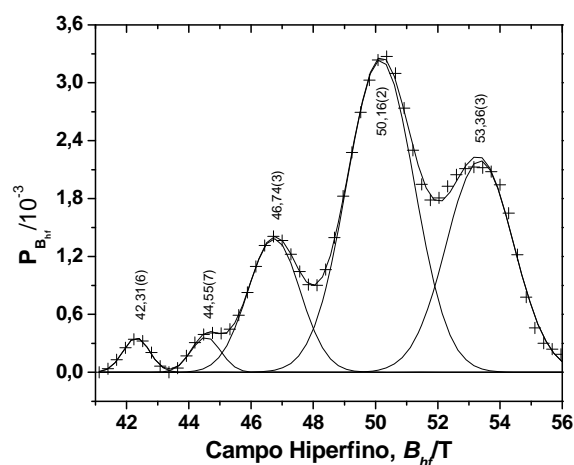
(a)



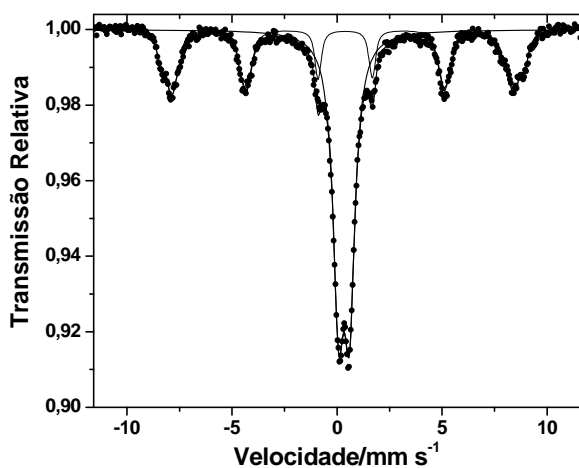
(b)



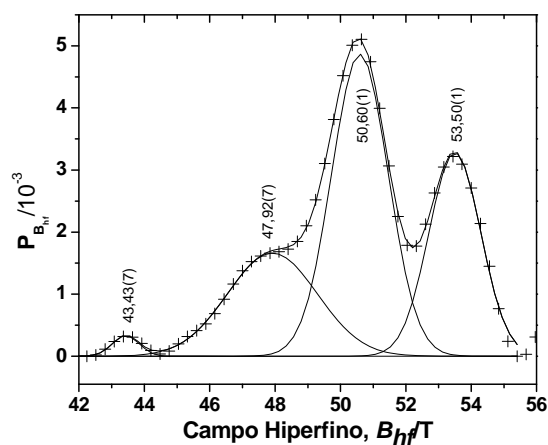
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 35. Espectros Mössbauer e distribuições de quadrupolo da Kutch Clay inalterada na temperatura do ambiente (a,b); 77 K (c, d) e 4 K (e,f)

Tabela 8. Parâmetros Mössbauer da Kutch Clay na temperatura do ambiente, 77 K e 4 K

Temperatura	Sítio	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T^*	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	AR/%
Temperatura do ambiente	Fe(III)	0,34(1)	0,53(1)	-	0,59(2)	71
	Distribuição	0,25(2)	-0,08(2)	49,92(8)		29
77 K	Fe(III)	0,43(1)	0,52(1)	-	0,59(1)	63
	Distribuição	0,41	-0,10(1)	50,30(9)		37
4 K	Fe(III)	0,44(1)	0,53(1)	-	0,63(1)	61
	Distribuição	0,59(2)	-0,11(3)	50,6(8)		39

* campo hiperfino médio da distribuição

5.2.2 Redução química da Kutch Clay

Redução da amostra dissolveu cerca de 29 % em peso do ferro total da amostra (Tabela 9). Os espectros na temperatura do ambiente e a 77 K mostraram apenas dupletos de Fe(III) e Fe(II). Na temperatura do ambiente a distribuição do Fe(III) mostrou-se aproximadamente simétrica com apenas uma pequena assimetria à direita. A distribuição de Fe(II) apresentou quatro máximos, indicando que o ambiente do Fe(II) é mais heterogêneo, devido aos pares que são formados na camada octaedral ($\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}$, $\text{Fe}^{2+}\text{-Al}$, por exemplo). A distribuição a 77 K (Figura 37) para o ferro férrico apresentou dois máximos indicando, novamente, que o ferro presente na amostra está presente em diferentes ambientes. Espectro Mössbauer a 4 K apresentou uma pequena contribuição de óxido de ferro superparamagnético menor do que 5 % com largura à meia altura muito larga devido ao pequeno tamanho de partículas, resistente ao tratamento. Possivelmente, essa fase estava oclusa nas outras fases (Figura 38). Identificação dessa fase foi feita tentativamente, porém apenas no espectro da amostra reoxidada foi possível estabelecer que essa fase resistente foi a maghemita.

Sob redução, os sítios de Fe(III) tornaram-se mais distorcidos e/ou com aumento de defeitos no cristal, visto que os desdobramentos quadrupolares são maiores quando comparados com os valores desse parâmetro na amostra inalterada (Tabela 10), como foi evidenciado pelos maiores valores de desdobramento quadrupolar (Komadel et al., 1995). Um aumento no número de sítios também é

necessário para se ter um ajuste satisfatório na amostra reduzida. Isso é um indicativo que o ambiente ao redor da sonda Mössbauer tornou-se mais heterogêneo ou distorcido comparados aos ambientes na amostra inalterada. Isto pode ser explicado por uma parcial desidroxilação da estrutura causada pelo processo de redução (Stucki & Roth, 1977; Lear & Stucki 1985).

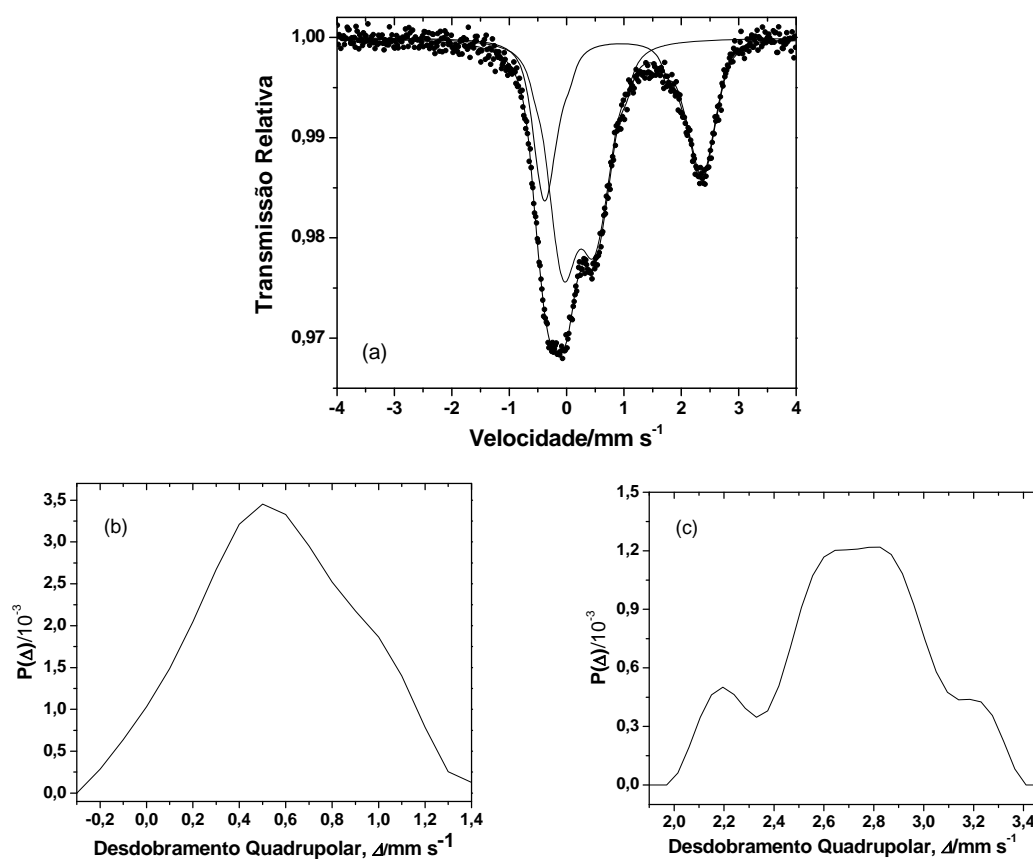


Figura 36. Espectro Mössbauer(a) e distribuição de quadrupolos para o Fe³⁺ (b) e Fe²⁺ (c) na temperatura do ambiente

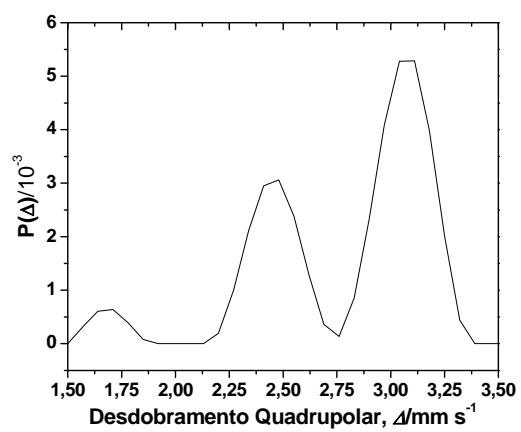
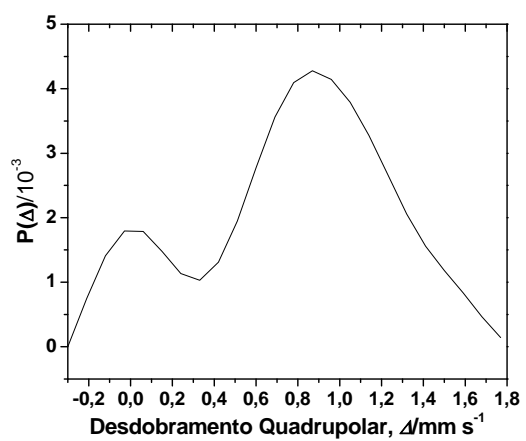
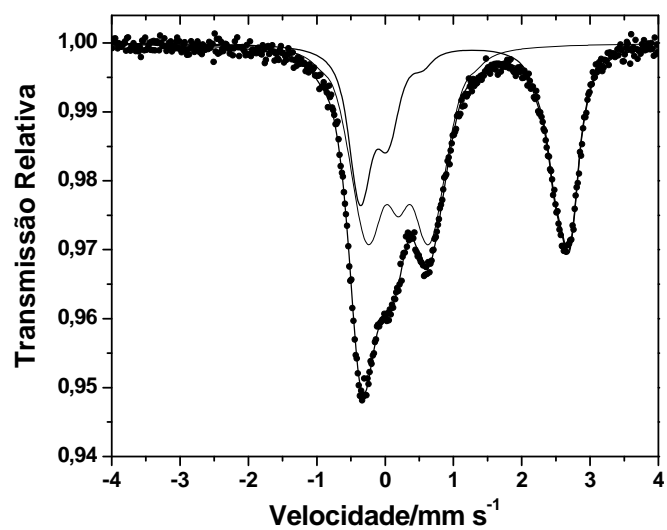


Figura 37. Espectro Mössbauer(a) e distribuição de quadrupolos para o Fe^{3+} (b) e Fe^{2+} (c) a 77 K

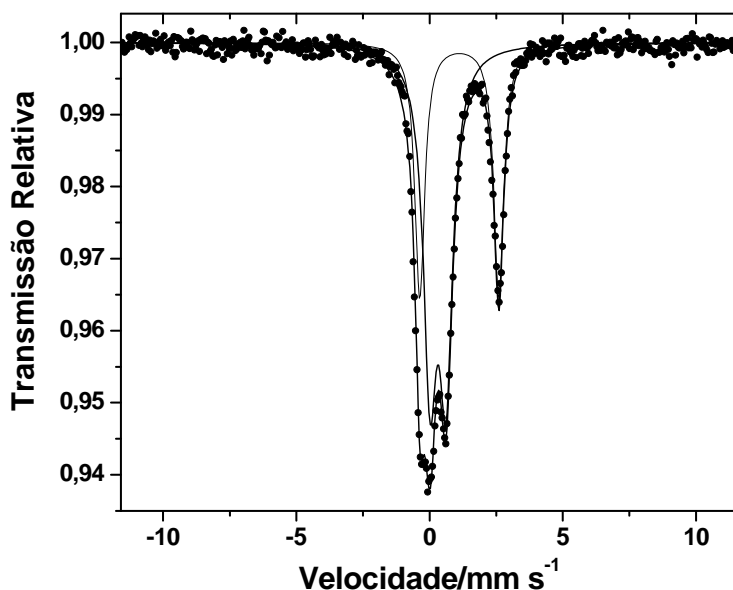


Figura 38. Espectro Mössbauer da amostra Kutch Clay reduzida a 4 K

As razões Fe(II)/total Fe na amostra reduzida obtida por análise química e por espectroscopia Mössbauer (Tabela 9) apresentaram diferenças em cerca de 2 %, quando se extrai as áreas relativas do espectro obtido na temperatura do ambiente. Quando se compara com o espectro obtido a 77 K essa diferença é de apenas 0,5 %. Tais variações são evidências de variação das frações livre de recuo de Fe(II) e Fe(III) com a temperatura (De Grave & Van Alboom 1991; Eeckhout & E. De Grave, 2003), embora a diferença não seja muito grande entre os métodos.

Tabela 9. Comparação dos teores de Fe(II) e Fe total na amostra nos estados inalterado, reduzido e reduzido-reoxidado medidos por análise química, e espectroscopia Mössbauer a temperatura do ambiente e a 77 K

Kutch	Análise Química		MS a 298 K	MS a 77 K
	Fe total peso %	Fe(II)/Fe total/peso %	Fe(II)/total Fe/%	Fe(II)/total Fe %
Inalterada	7,6(1)	1,1(2)	0	0
Reduzida	5,55(1)	42,55(6)	41	45
Reoxidada	5,4(1)	3,53(3)	4	3*

Número em parênteses representa o erro da medida

* do espectro Mössbauer obtido a 4 K

Tabela 10. Parâmetros Mössbauer médios das distribuições de quadrupolo da amostra Kutch clay reduzida quimicamente

Temperatura	Sítio	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta/\text{mm s}^{-1}$	AR/%
298 K	Fe(III)	0,28(1)	0,63(1)	59
	Fe(II)	1,01(1)	2,63(1)	41
77 K	Fe(III)	0,30(1)	0,81(2)	55
	Fe(II)	1,53(1)	2,79(1)	45
4 K	Fe(III)	0,23(1)	0,82(2)	63
	Fe(II)	1,27(1)	3,14(3)	37

5.2.3 Reoxidação da amostra Kutch clay

Após a reoxidação, o dupletto de Fe(II) praticamente desaparece do espectro Mössbauer (Figura 39), com contribuição espectral de apenas 2 %, ao passo que resultado da análise química indicou teor de Fe(II) de 1 %. Evidentemente, os sítios de Fe(II) tiveram o seu estado de oxidação restaurado a Fe (III) na estrutura. Maghemita que resistiu ao tratamento tem contribuição no espectro Mössbauer de apenas cerca de 5 % da área total do espectro. Por outro lado, a contribuição de sextetos magnéticos da amostra no estado inalterado é de 38 %. Dessa forma, a dissolução das fases de ferro que capeiam os silicatos é um processo irreversível e praticamente completo com apenas um ciclo de redox. Embora a redução química laboratorial seja um processo mais extensivo do que as possíveis reações que ocorrem no campo, repetitivos ciclos redoxes naturais nas barreiras de contenção podem modificar a estrutura e as propriedades do material de cobertura, afetando assim a sua estabilidade com o tempo.

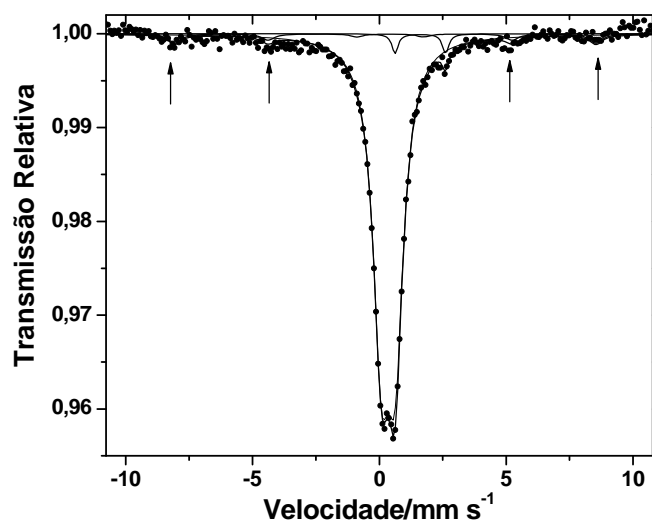


Figura 39. Espectro Mössbauer da amostra reduzida-reoxidada da amostra Kutch clay a 4 K

Tabela 11. Parâmetros Mössbauer da amostra Kutch clay reoxidada at 4 K.

Sítio	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta/\text{mm s}^{-1}$	$B_{hf}/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	AR/%
Fe(III)	0,46(1)	0,54(2)	-	0,80(1)	93
Maghemita	0,41(1)	-0,02	51,5(2)	0,64(4)	5
Fe(II)	1,73(2)	2,00(4)	-	0,31(6)	2

5.3 Comparação entre métodos de especificação de ferro

O método convencional da ferrozina (extração com HCl 0,5 mol L⁻¹ e posterior determinação colorimétrica) não mediu acuradamente o ferro total em todas as amostras analisadas (Tabela 12). Os valores observados variam entre 15 % e 50 % dos valores obtidos pelo método da fenantrolina. As grandes diferenças observadas se devem ao fato de que a solução de ácido clorídrico não ser capaz de dissolver completamente todo o ferro da estrutura cristalina dos minerais constituintes das amostras. Quando a solução extratora foi substituída por uma mistura de HF-H₂SO₄, (Tabela 13, colunas denominadas HF), um solvente muito mais efetivo para silicatos, os valores alcançaram entre 95 % a 97 % dos valores obtidos pelo método da fenantrolina para o ferro total.

Tabela 12. Quantidades de ferro total dos minerais de argila e amostras de solo analisadas pelo método da fenantrolina (phen) e método convencional da ferrozina (FZ)

Amostra	Phen/mmol g ⁻¹	FZ/mmol g ⁻¹
SWa-1	2,85(1)	0,50(1)
Upton	0,46(1)	0,06(1)
RCM 4	0,75(1)	0,33(1)
RCM 7	0,80(1)	0,29(1)

As condições de iluminação durante o período de análise para o ferro total tiveram um pequeno efeito nos valores obtidos (Tabela 13). Aumentando-se o tempo de exposição à luz, observou-se que os valores de ferro total cresceram, indicando que a luz comum aumenta a absorvância do complexo de Fe(II)-ferrozina. Isso acontece por causa de uma pequena quantidade de Fe(III), que não foi reduzida pela hidroxilamina, porém sendo reduzido fotoquimicamente pela luz. No entanto, comparando com o sistema com fenantrolina, o mesmo efeito de aumento na absorvância é notado com soluções padrão do complexo tris-1,10-fenantrolina ferro (II) (que não possui Fe(III) no sistema) quando também expostos à luz comum de laboratório (Komadel & Stucki, 1988a; Stucki & Anderson, 1981).

Tabela 13. Ferro total medido pelo método da ferrozina em função da solução solubilizante e da exposição à luz

Amostra	Phen	FZ	FZ-D	FZ-10L	FZ-HF-D	FZ-HF-10L	FZ-HF-24L
	mmol g ⁻¹						
RCM 4	0,75(1)	0,33(1)	0,30(1)	0,30(1)	0,72(1)	0,73(1)	0,73(1)
RCM 7	0,80(1)	0,29(1)	0,27(1)	0,29(1)	0,76(1)	0,76(1)	0,76(1)

(D = medidas feitas no escuro; 10L = expostas por 10 min no laboratório; 24L = expostas por 24 h à luz UV, números entre parêntesis é o erro da medida)

O uso mais importante do método convencional da ferrozina é a medida da quantidade de Fe(II) em sistemas minerais em que o ferro está distribuído nos dois estados de oxidação. Os resultados, no entanto, mostram que os valores obtidos para o

Fe(II), utilizando esse método mostraram-se completamente erráticos, superando de 20 % a 1400 % daqueles obtidos pelo método da fenantrolina ou inferiores a 20 % (Tabela 14). Para explicar essas discrepâncias, quando a determinação de Fe(II) foi feita pelo método da ferrozina no escuro (Tabela 15, coluna FZ-D), os valores de Fe(II) ficaram de maneira consistente no intervalo de 50 % a 60 % dos valores obtidos pelo método da fenantrolina. Dessa maneira, isso confirma que a solução de HCl é inadequada como agente extractor de Fe(II) para minerais silicatados.

Tabela 14. Quantidades de Fe(II) dos minerais de argila e amostras de solo analisadas pelo método da fenantrolina e pelo método da ferrozina convencional

Sample	Phen/mmol g ⁻¹	FZ/mmol g ⁻¹	(FZ/phen)/%
SWa-1	0,018(4)	0,260(8)	1422
Upton	0,063(2)	0,050(5)	79
RCM 4	0,161(5)	0,200(3)	121
RCM 7	0,092(1)	0,160(1)	175

Tabela 15. Quantidades de Fe(II) medidas usando-se os métodos da fenantrolina, ferrozina no escuro e ferrozina com exposição a luz por 10 min

Sample	Phen	FZ-D	FZ-10L
	mmol g ⁻¹		
RCM 1	0,159(6)	0,098(5)	0,130(1)
RCM 4	0,161(5)	0,086(6)	0,102(7)
RCM 5	0,148(0)	0,082(9)	0,180(4)
RCM 7	0,092(1)	0,046(7)	0,070(1)

As condições de iluminação durante a análise de Fe(II) afetam de maneira decisiva os resultados. Amostras preparadas no escuro e subseqüentemente expostas a luz comum por 10 minutos (Tabela 15, coluna FZ-10L) apresentaram valores obtidos entre um mínimo de 20% até aproximadamente 75% dos valores obtidos no escuro. Contudo, embora os valores aumentem, não há concordância com os resultados

obtidos pelo método da fenantrolina. Os valores novamente são inferiores aos valores obtidos com o método da fenantrolina, devido principalmente ao fato da incompleta dissolução dos silicatos de forma que algum Fe(II) permaneceu ainda na estrutura. Em apenas um caso (amostra RCM 5), porém, o valor excedeu àquele obtido com a fenantrolina, indicando que a quantidade de ferro dissolvido excedeu a quantidade de ferro presente na amostra. Assim, Fe(III) presente na solução foi reduzido fotoquimicamente, de forma que a leitura foi maior do que o valor real. Uma vez que o método convencional da ferrozina é feito sem a prevenção de exposição dos analitos à luz, similares discrepâncias devem ser esperadas e, de fato, ocorrem como mostrado na Tabela 14.

Ferrozina, sendo uma molécula poli-aromática semelhante a fenantrolina, pode formar complexos fotossensíveis com o Fe^{3+} , como a fenantrolina (David et al., 1972; Wehry & Ward, 1971), sendo essa propriedade explorada anteriormente para o estabelecimento do método da fenantrolina (Komadel & Stucki, 1988a; Stucki & Anderson, 1981; e Stucki, 1981). Assim, a adição de fenantrolina a uma solução contendo Fe^{3+} forma o complexo fotossensível $[(\text{Phen})_2\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}(\text{Phen})_2]^{4+}$. Embora, tal complexo não tenha sido reportado para o sistema com a ferrozina, a fotossensibilidade observada indica que tal complexo ou complexos podem existir no sistema (não foram realizadas tentativas de caracterização ou identificação). Dessa forma, a natureza errática dos valores de Fe(II) (Tabela 14 e Tabela 15) pode ser explicada pela existência de complexo ou complexos de Fe(III)-ferrozina, ainda não caracterizados, mas que apresentam fotossensibilidade.

A grande diferença que ainda persiste entre os valores medidos pelos métodos da ferrozina e fenantrolina (Tabela 14 e Tabela 15), mesmo após a remoção do efeito fotoquímico pode ser superada pelo estudo mais detalhado o efeito da solução solubilizadora/extratora. Substituição do HCl pela mistura HF- H_2SO_4 pode ser ilustrada, por exemplo, pela amostra RCM 4 (Figura 40). Os valores observados para Fe(II) usando HF- H_2SO_4 e determinando com ferrozina alcançaram valores que correspondem a 95 % dos valores usando o método da fenantrolina. Expondo a solução dos analitos à luz, os valores obtidos aumentaram proporcionalmente ao tempo de exposição à luz, ilustrando novamente a necessidade da proteção das soluções da luz comum de laboratório.

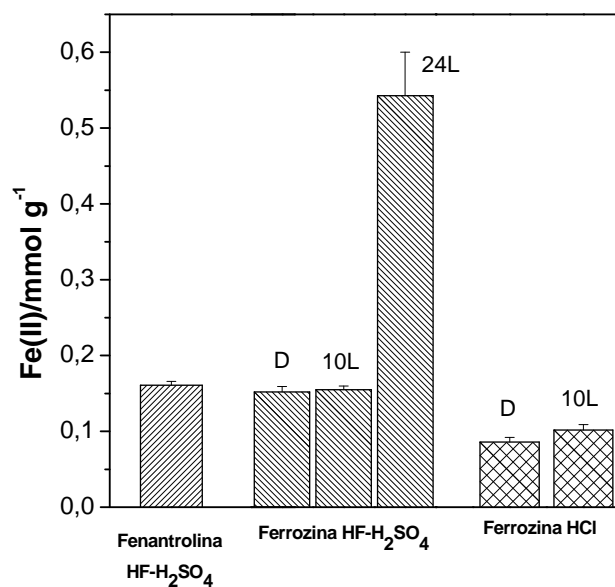


Figura 40. Quantidade de Fe(II) usando o método da fenantrolina (Phen HF-H₂SO₄), o método da ferrozina convencional (Ferozina HCl) e o método da ferrozina usando HF-H₂SO₄ (Ferozina HF-H₂SO₄). Análises com ferrozina foram feitas no escuro (D) e depois de exposição à luz por 10 min (10L) e 24 h (24L)

5.4 Caracterização e Testes Catalíticos de Argilas Pilarizadas

5.4.1 Fe Oligômero

O espectro na temperatura do ambiente para o oligômero de ferro não-aquecido exibiu apenas duplete que foi ajustado por distribuição de quadrupolos. Essa distribuição indicou a presença de 3 máximos bem resolvidos (Figura 41).

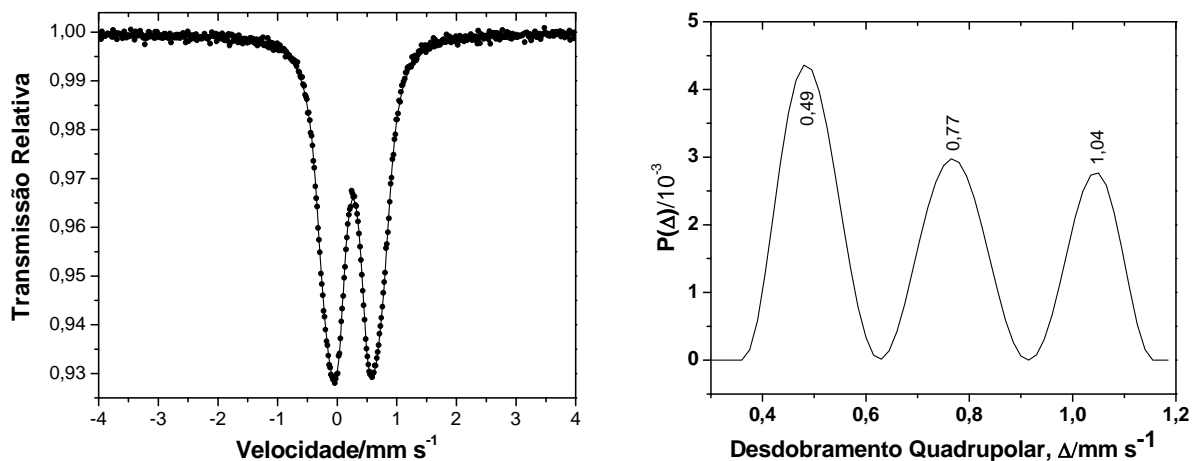


Figura 41. Espectro Mössbauer e distribuição de quadrupolos do oligômero não-aquecido na temperatura do ambiente

Os parâmetros Mössbauer (Tabela 16) foram atribuídos a akaganeita, em que o ferro está em configuração octaedral. Ajuste com dois sítios de acordo com Chambaere et al., (1978); Gotic et al., (1994) e Saric et al., (1998), por exemplo, não produziu resultados satisfatórios. Childs et al., (1980) ajustaram o espectro na temperatura do ambiente de uma akaganeita contendo fluoreto na estrutura com três sítios tendo desdobramentos similares, embora recomendem um ajuste com apenas dois sítios. Esse terceiro componente no espectro pode ser explicado por uma alta distorção do duplete externo. Chambaere et al., (1979) também reportaram um terceiro componente com maior distorção no octaedro no espectro de um akaganeita com fluoreto na estrutura (Tabela 16).

A 4 K, o espectro Mössbauer do oligômero de ferro não aquecido (Figura 42) foi dominado por sexteto magnético com uma pequena fase paramagnética, contribuindo com apenas 9 % da área total do espectro que, possivelmente, é de impurezas do oligômero, uma vez que o oligômero não foi dialisado. O espectro foi ajustado com 2 distribuições de campo hiperfino com máximos em 47,21 T e 47,93 T. A primeira distribuição apresentou-se simétrica com máximo em 47,93 T. A segunda distribuição apresentou-se assimétrica com campo hiperfino máximo de 47,21 T. As duas distribuições devem estar associadas à distribuição do ferro na estrutura monoclinica ($I2/m$) ou ainda pela distribuição do ferro

entre a superfície e o bulk (Barrero et al., 2006; Garcia et al., 2004). O espectro a 77 K exibiu um comportamento similar.

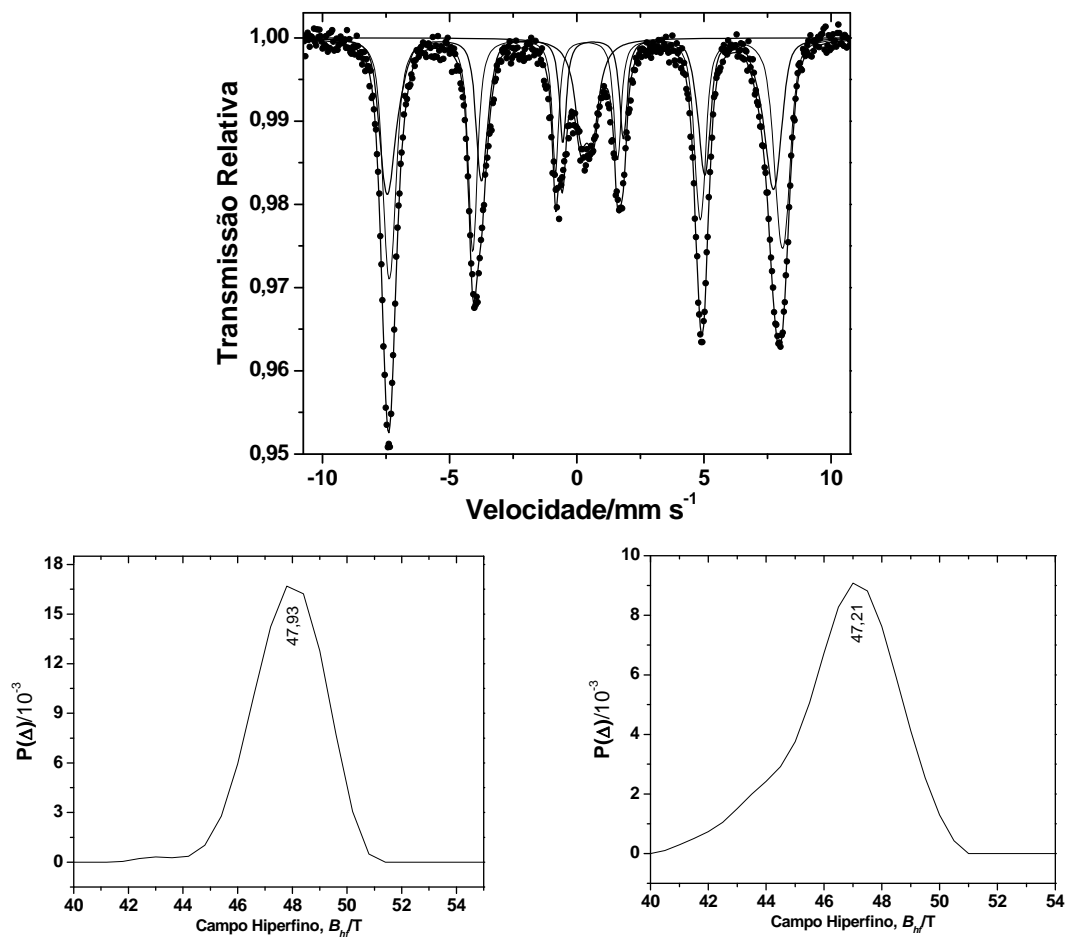


Figura 42. Espectro Mössbauer do sólido obtido da secagem da solução de oligômero de ferro não aquecido (a) ajustado com duas distribuições de campo hiperfino (b e c) a 4 K.

Tabela 16. Parâmetros Mössbauer da distribuição do oligômero de ferro não aquecido na temperatura do ambiente e 4 K

T/K	Atribuição	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	AR/%	
298	Akaganeita		0,49(1)	-	43	
			0,38(1)	0,77(1)	-	32
				1,04(1)	-	25
4	Akaganeita	0,33(1)	-0,03(1)	47,93(3)	50	
		0,47(1)	-0,50(1)	47,21(3)	40	
	duplete	0,51(1)	0,45(1)	-	10	

O difratograma de raios-X do oligômero de ferro não aquecido (Figura 43) confirmou a formação da akaganeita quando a solução do oligômero foi seca, uma vez que as condições iniciais da solução (baixo pH e alta concentração de cloreto) estabilizam a estrutura da akaganeita. Cloreto de sódio também estava presente uma vez que o oligômero seco não foi dializado.

Aquecendo-se o o sólido da solução oligomérica nas mesmas condições do processo de pilarização (300 °C por 3 h), houve a conversão da akaganeita para hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Figura 43). Espectro Mössbauer do produto aquecido apresentaram parâmetros Mössbauer na temperatura do ambiente de $B_{hf} = 51,57(5)$ T, $\delta = 0,36(1)$ mm s⁻¹, e $\epsilon = -0,22(1)$ mm s⁻¹. Essa transformação foi também reportada por Post et al., (2003), por exemplo.

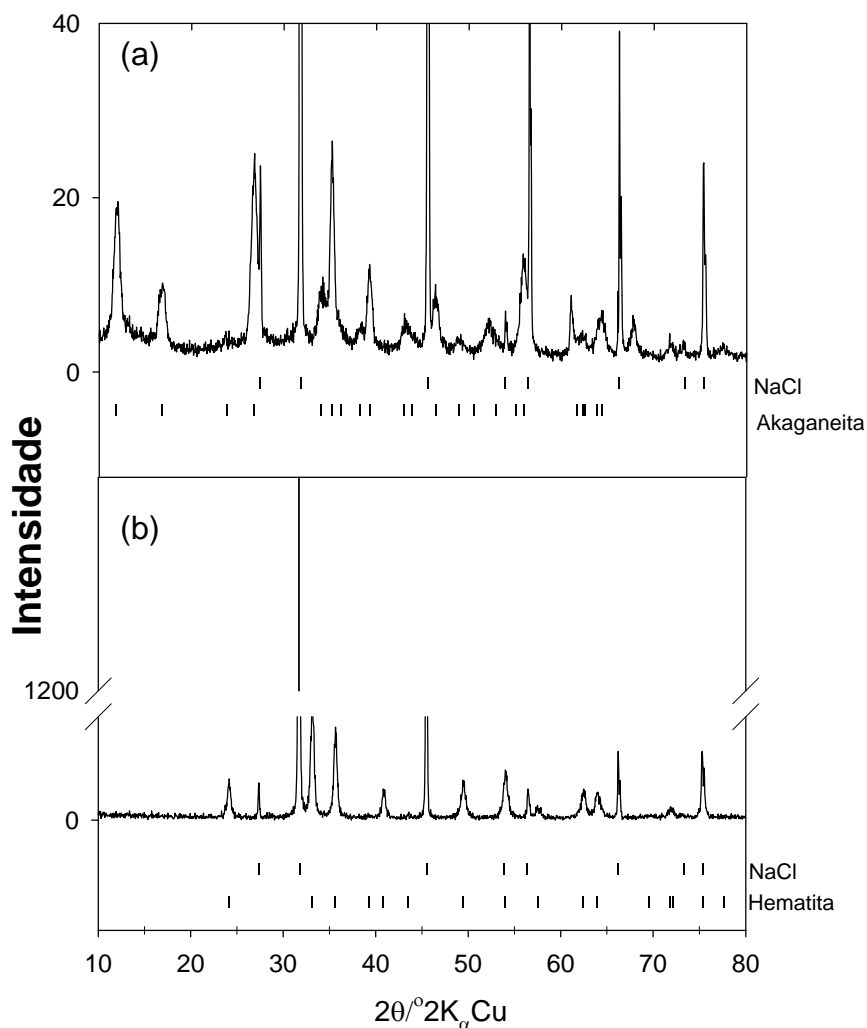


Figura 43. Difratograma de pó do oligômero de ferro não aquecido (a) e aquecido a 300 °C por 3 h (b)

5.4.2 Laponita Pillarizada

Após o processo de pilarização da laponita, o espaçamento basal foi de cerca de 1,8 nm depois do envelhecimento da suspensão da argila na presença do oligômero (veja Figura 4 em Bergaya et al., 1993).

O espectro Mössbauer na temperatura do ambiente da laponita pilarizada com 100 % de ferro (Figura 44) mostrou uma distribuição de quadrupolos com dois máximos diferentes daqueles obtidos no espectro do oligômero não aquecido. Porém, maiores comparações na temperatura do ambiente é difícil pela diferença nas escalas de velocidade. Maiores diferenças puderam ser observadas a baixas temperaturas.

A 77 K, os dupletos foram apenas parcialmente ordenados magneticamente na amostra pilarizada, enquanto que completo ordenamento magnético ocorreu no espectro do oligômero não aquecido. Isso pode ser explicado pelo maior distanciamento dos agregados de ferro na amostra pilarizada. A essa temperatura, os domínios magnéticos de ferro ainda não possuem acoplamento magnético suficiente para se observar o ordenamento magnético completo.

A 4 K, completo ordenamento magnético foi alcançado em ambos os espectros das amostras. Na amostra pilarizada, no entanto, as larguras de linha do sexteto foram mais alargadas, indicando também maior distanciamento nos domínios magnéticos. Uma possível explicação para essas diferenças entre o oligômero e a fase de ferro na argila pilarizada é que os domínios magnéticos nos pilares são muito menores ou mais isolados do que no sólido obtido da solução oligomérica, causando assim um decréscimo na temperatura de ordenamento magnético (Tabela 17).

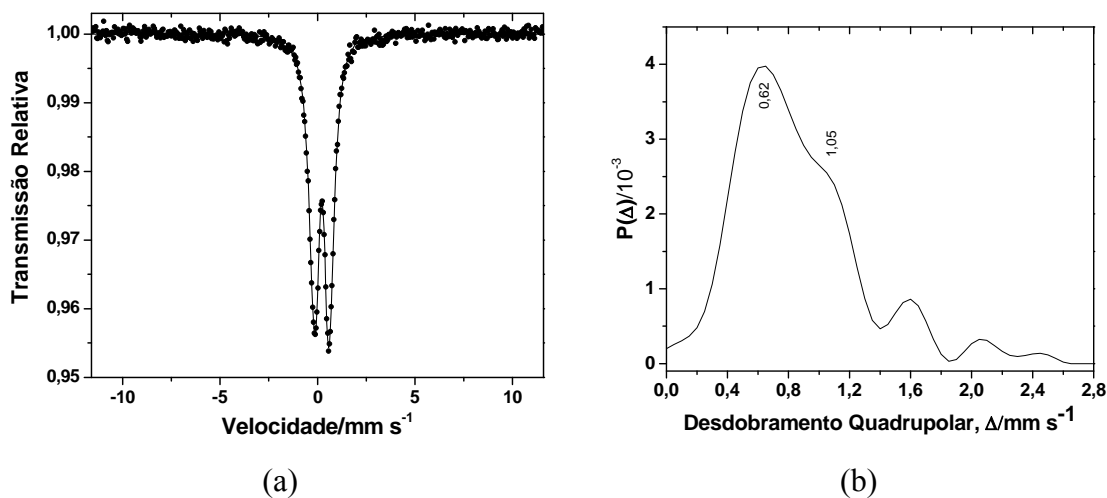


Figura 44. Espectro Mössbauer na temperatura do ambiente da laponita pilarizada 100 % Fe

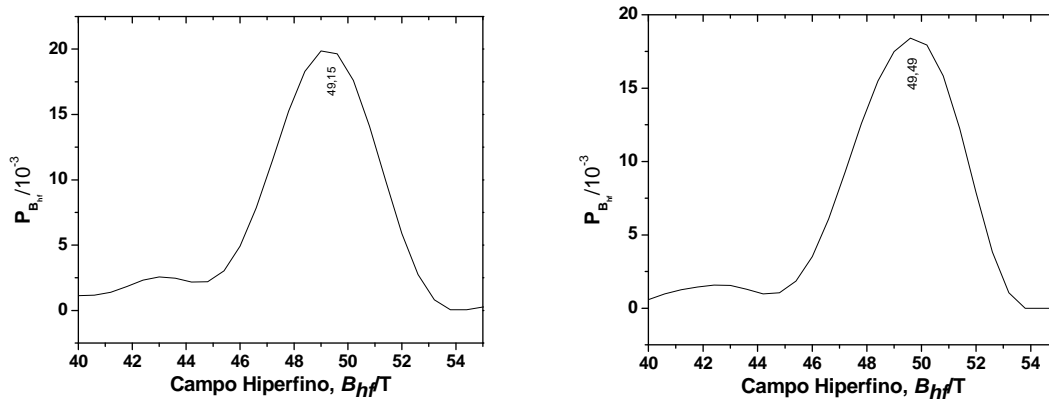
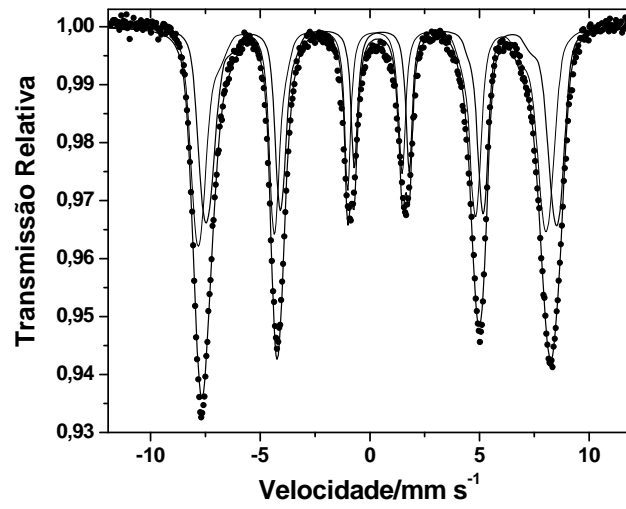


Figura 45. Espectro Mössbauer e distribuição de campo hiperfino da laponita pilarizada com 100 % de Fe

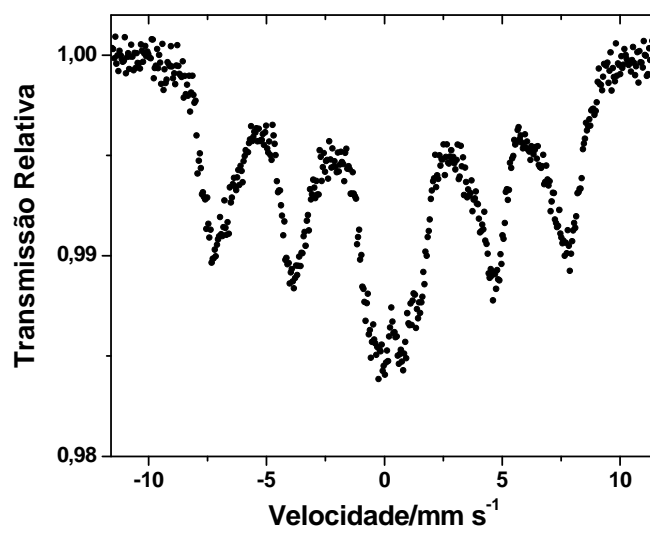


Figura 46. Espectro Mössbauer da laponita pilarizada com 100 % Fe a 77 K

Tabela 17. Parâmetros Mössbauer da laponita pilarizada com 100 % de ferro a 4 K e na temperatura do ambiente

T/K	Atribuição	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	AR/%
4	Akaganeita	0,58(2)	-0,02*	49,15(1)	56
		0,29(2)	-0,07(3)	49,49(3)	44
298	Akaganeita	0,34(2)	1,05	-	71
			0,62	-	29

* parâmetro fixo no ajuste

Os parâmetros hiperfinos (Tabela 17) da distribuição foram novamente atribuídos à akaganeita distribuída no espaço interlaminar ou ainda adsorvida na superfície da argila. O aquecimento do oligômero na presença da argila parece impedir a completa transformação do hidróxido (akaganeita) para o óxido (hematita), como foi observado com o oligômero isolado, embora haja maior distorção nos sítios da argila pilarizada. A estrutura do oligômero intercalado foi, portanto, mantido durante o aquecimento ao invés de ser transformado em um diferente óxido, como proposto anteriormente por Pinnavaia (1983).

5.4.3 Extração com Oxalato e CBD

Extração com oxalato não teve efeito aparente no espectro Mössbauer da laponita pilarizada com 100 % ferro (Figura 47), embora a análise química (Tabela 18) indicou que esse tratamento removeu cerca de 7 % em peso de ferro. Evidentemente, a dissolução pelo oxalato foi homogênea e não detectável no espectro Mössbauer. A distribuição de campo hiperfino para a amostra tratada com o oxalato apresentou valores de campo hiperfino de (49,32(2) T e 49,9(4) T) comparáveis aos valores da argila pilarizada não tratada, indicando que apenas uma pequena porção dos pilares é amorfa, ou ainda, os domínios magnéticos ainda permanecem suficientemente próximos de forma a apresentar o ordenamento magnético.

Tabela 18. Efeito dos tratamentos de oxalato e CBD na quantidade de ferro da laponita pilarizada a 100%

Amostra	Tratamento	Fe Total/peso %
Laponita pilarizada 100% Fe	Nenhum	29,7
	Oxalato de amônio	23,2
	CBD	3,8

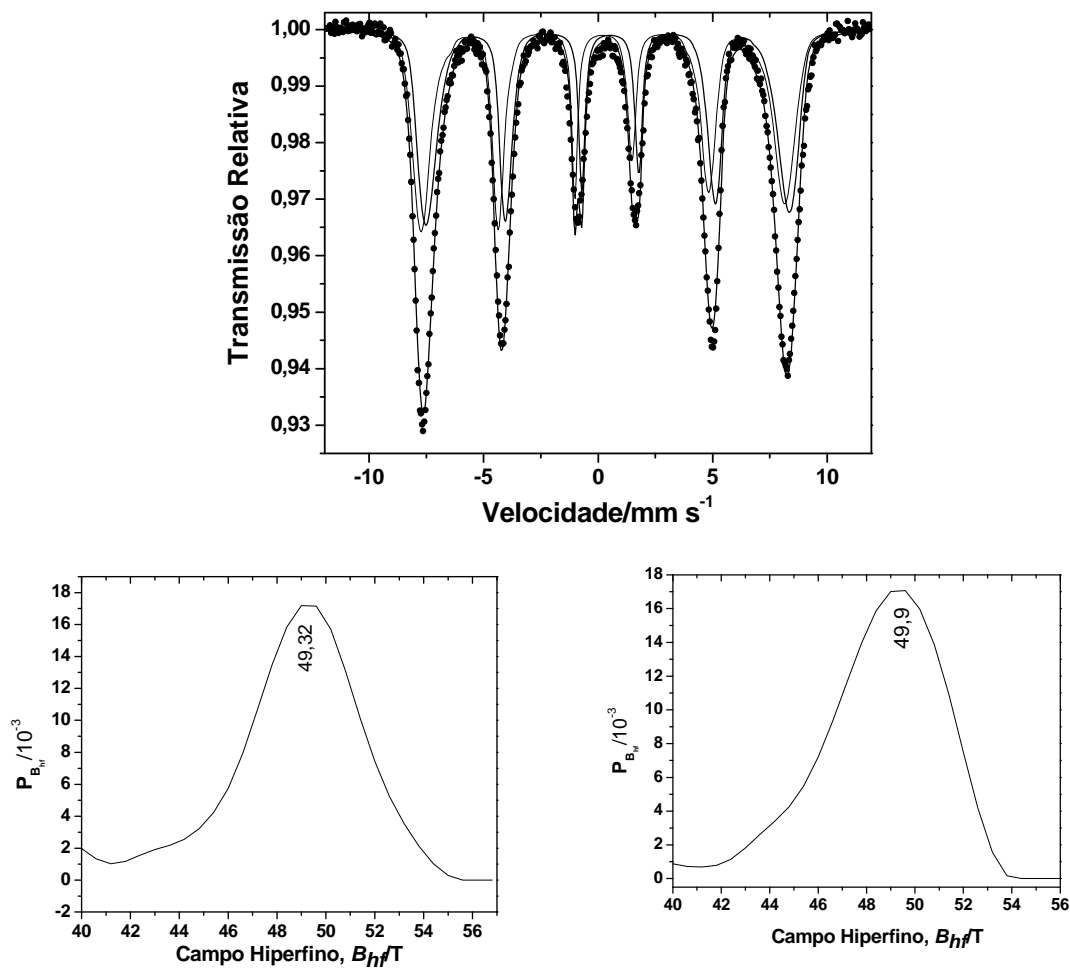


Figura 47. Espectro Mössbauer da laponita pilarizada 100 % Fe tratada com oxalato de amônio

Tratamento com CBD removeu quase todo o ferro (~96 % por peso) da amostra (Tabela 18), apresentando no espectro Mössbauer apenas um componente paramagnético a 4 K (Figura 48) que foi ajustado com dois dupletos. A localização desse ferro residual ainda é duvidosa mas os parâmetros mostram que o ferro está em

configuração octaédrica e que o duplete externo representa um sítio altamente distorcido. A primeira possibilidade é que o ferro dos pilares que permaneceram inacessíveis ao tratamento com CBD, permaneceu em pequenos clusters. A segunda, embora menos provável, é que sob aquecimento Fe do espaçamento intercamadas substituiu os cátions octaedrais, Mg e Li na estrutura da laponita. Porém, laponita é uma argila trioctaedral, de forma que essa possibilidade parece remota. Uma segunda explicação pode ser que o tratamento com o CBD remova o ferro dos agregados permanecendo o ferro apenas ligado diretamente a camada octaedral pelas hidroxilas estruturais do espaço hexagonal na superfície basal da laponita.

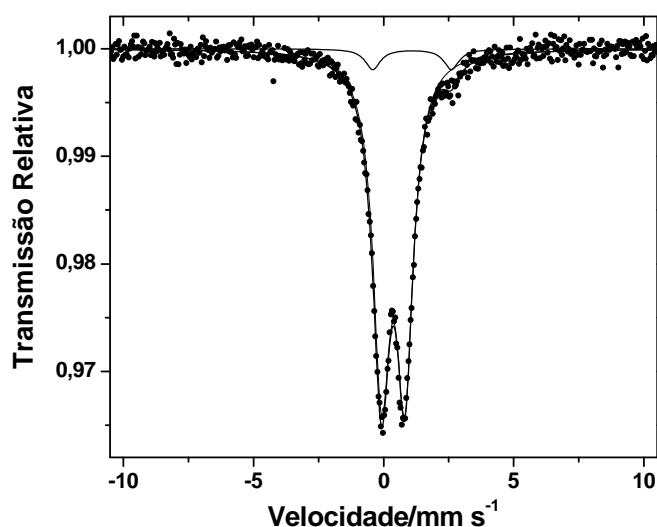


Figura 48. Efeito do tratamento com CBD no espectro Mössbauer da laponita pilarizada com 100% Fe a 4 K

5.4.4 Efeito do alumínio no processo de pilarização

O campo hiperfino médio de cada um dos espectros foi obtido pela média de cada uma das distribuições e comparado para se saber se houve ou não efeito do alumínio da estrutura dos pilares de ferro. Para isso foram utilizados os valores de campo hiperfino, de área relativa na (Tabela 19) e a seguinte fórmula:

$$\overline{B_{hf}} = B_{hf1} \times A_1 + B_{hf2} \times A_2 \quad \text{Equação 2}$$

em que A é a área das distribuições

O valor dos campos hiperfinos (B_{hf}) dos pilares na laponita pilarizada com diferentes razões de Fe/(Al+Fe) não variou pela introdução de alumínio dentro do erro da medida (Figura 49), indicando que os pilares de ferro e alumínio formam-se separadamente, ao invés de se ter o ferro substituindo o alumínio na estrutura do oligômero de alumínio, ou ainda substituição do ferro por alumínio na estrutura do oligômero de ferro como proposto anteriormente por Lee et al., (1989), no entanto difere da conclusão do trabalho de Komadel et al., (1994).

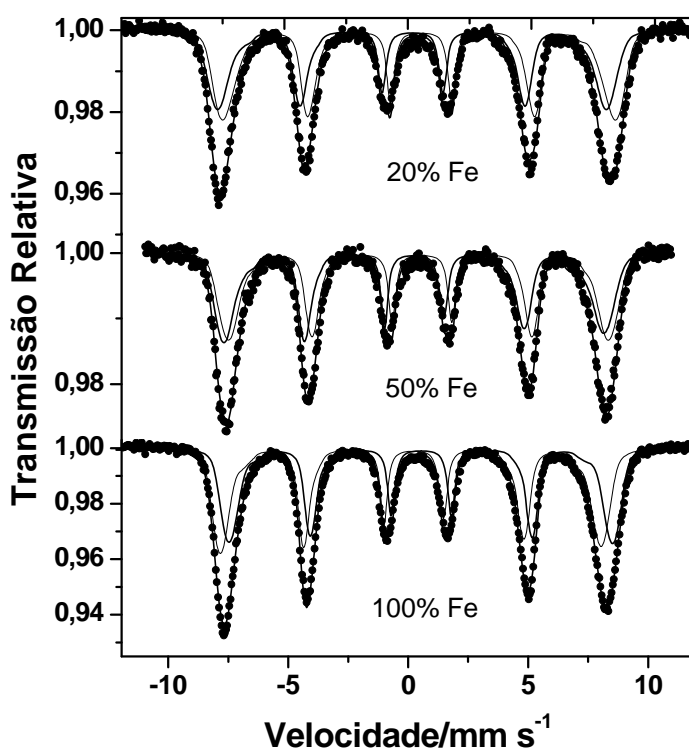


Figura 49. Efeito da razão Fe/(Al + Fe) no proceso de pilarização no espectro Mössbauer a 4 K na laponita

Tabela 19. Efeito da razão Fe/(Al + Fe) no processo de pilarização nos parâmetros de distribuição de campo hiperfino Mössbauer na laponita

Amostra	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	AR/%	$\overline{B}_{\text{hf}}/\text{T}$
Laponita	0,60(2)	-0,02*	48,78(1)	53	49,4
20% Fe	0,29(2)	-0,07(2)	49,95(1)	47	
Laponita	0,59(1)	-0,02*	49,08(3)	49	49,1
50% Fe	0,42(1)	-0,14(1)	49,15(3)	51	
Laponita	0,58(2)	-0,02*	49,15(2)	56	49,3
100% Fe	0,29(2)	-0,07(3)	49,49(3)	44	

* parâmetro fixo no ajuste

5.4.5 Montmorilonita SPV

5.4.5.1 Montmorilonita SPV não pilarizada

Na temperatura do ambiente e a 77 K, os espectros Mössbauer da argila não pilarizada e não aquecida (Figura 50, espectros a e b) consistiram-se de dupletos de dois dupletos de Fe(III) e um de Fe(II). A 4 K (Figura 50, espectro c), um sexteto magnético ordenado alargado surgiu, indicando uma relaxação paramagnética lenta, compreendendo cerca de 16% da área do espectro e com típico valor de campo hiperfino de $B_{\text{hf}} = 54,1$ T (Murad et al., 2002).

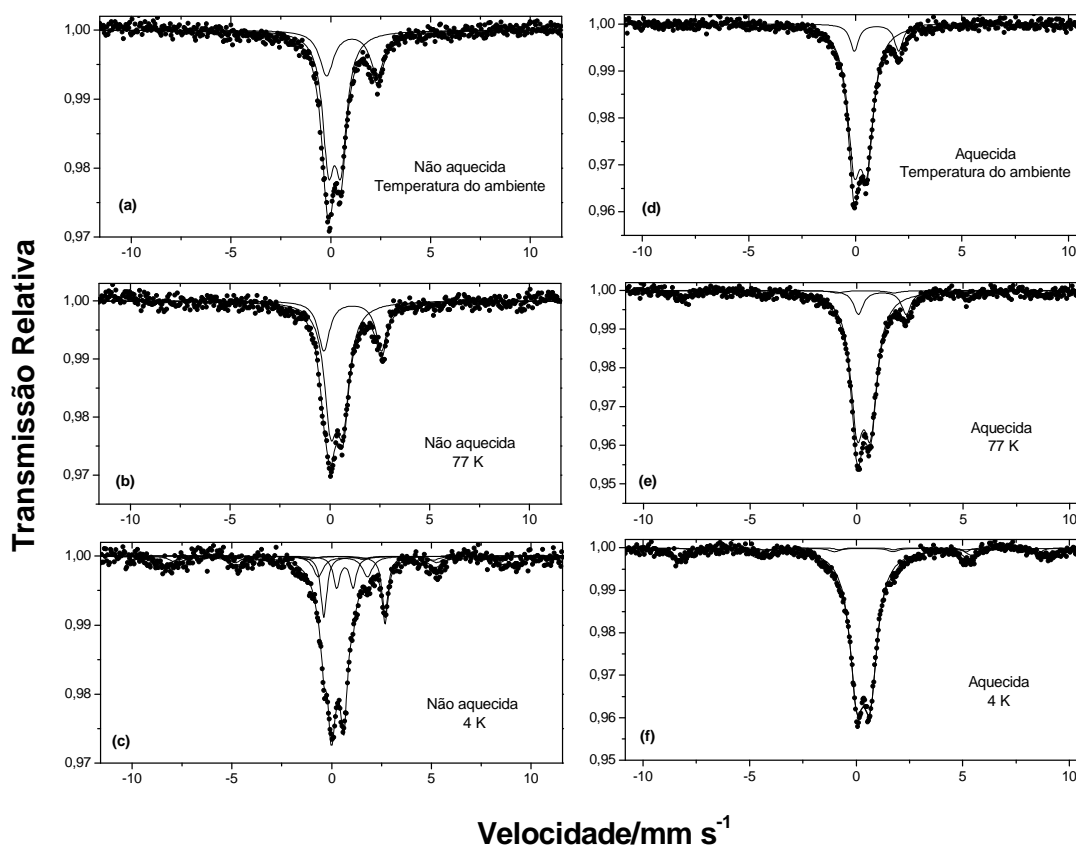


Figura 50. Espectros Mössbauer da montmorilonita SPV não aquecida na temperatura do ambiente (a), 77 K (b) e 4 K; e aquecida na temperatura do ambiente (d), 77 K (e) e 4 K (f)

Sob aquecimento da amostra, a intensidade relativa do duplete de Fe(II) diminuiu, além da introdução de ordenamento magnético no espectro a 77 K (Figura 50, espectro e). Essa perda de intensidade deve ser interpretada como oxidação do Fe(II) a Fe(III). O sexteto magnético deve ser interpretado como relaxação paramagnética lenta (Murad et al., 2002).

5.4.5.2 Montmorilonita pilarizada

Mandalia et al., (1998) observaram na difratometria de raios-X um espaçamento basal de 7,6 nm para a amostra pilarizada exclusivamente com ferro, demonstrando que a intercalação de fato ocorreu. Posteriormente, Clinard et al., (2003b) mostraram, utilizando Microscopia de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM), que a estrutura dos pilares pode ser mais complexa, nas quais as espécies de ferro formam agregados. Tal formação de agregados é a responsável pelos grandes espaçamentos observados anteriormente na difração de raios-X (Mandalia et al., 1998)

O espectro Mössbauer a 4 K da montmorilonita pilarizada a 100 % Fe (Figura 51, espectro a) revelou a presença de componentes da akaganeita. Tratamento com o oxalato removeu cerca de 10 % em peso de ferro da amostra (Tabela 20), que aparentemente é da fase magneticamente ordenada já que a intensidade relativa do sexteto para o duplete diminuiu após o tratamento (Figura 51).

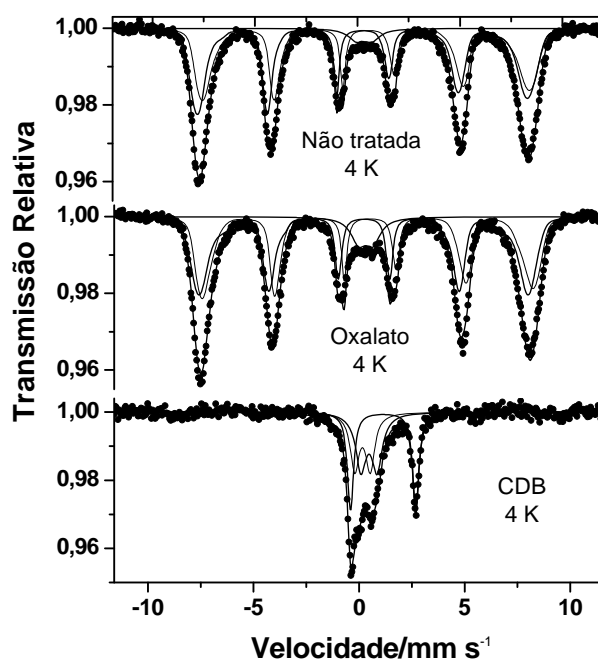


Figura 51. Efeito dos tratamentos do oxalato e CBD nos espectros Mössbauer a 4 K da montmorilonita pilarizada com 100% Fe

Tabela 20. Teor de ferro da montmorilonita pilarizada com 100 % Fe antes e depois dos tratamentos com oxalato e CBD

Amostra	Tratamento	Fe total/peso %
100% Fe montmorilonita pilarizada	Nenhum	31,1
	Oxalato de amônio	21,3
	CBD	2,8
montmorilonita não tratada	Nenhum	2,4
	Oxalato de amônio	2,5
	CBD	2,3

Depois do tratamento, o espectro é composto de três componentes, um devido à relaxação lenta paramagnética, um segundo que pode ser atribuído ao Fe(III) estrutural da argila e o terceiro que corresponde ao ferro estrutural da argila que foi reduzido. O aumento da intensidade do Fe(II) estrutural relativo ao Fe(III) de 0,32 para 0,52 foi evidentemente devido à redução química pelo CBD (Tabela 20). As mesmas atribuições podem ser feitas para os componentes de Fe(III) como na amostra laponita pilarizada com 100 % Fe e tratada com CBD.

Os espectros Mössbauer das amostras pilarizadas com 100 e 50 % mostraram, conforme observado com a laponita, que não houve substituição do alumínio na estrutura dos pilares de ferro. Os valores dos campo hiperfinos não foram afetados pela introdução do alumínio no processo de pilarização (Tabela 21).

Tabela 21. Parâmetros Mössbauer da montmorilonita pilarizada com 100% Fe a 4 K para diferentes tratamentos e razões Fe/(Fe + Al)

Amostra	Atribuição	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	AR/%
Mt 100% Fe Não tratada	Distribuição	0,54(2)	-0,09(5)	49,4(1)	-	49
		0,49	-0,02*	49,95(3)	-	47
	Dupleto	0,41(3)	0,77(5)	-	0,87(9)	4
Mt 100% Fe Oxalato	Distribuição	0,45	-0,10	49,81(3)	-	49
		0,49	-0,09	50,3(1)	-	43
	Dupleto	0,43(2)	0,70(3)	-	0,88(5)	8
Mt 100% Fe CBD	Fe ²⁺	0,58	0,76	-	-	36
	Fe ³⁺	1,25	3,09	-	-	35
		0,27	0,73	-	-	29
Mt 50% Fe Não tratada	Distribuição	0,32(6)	-0,08	49,0(1)	-	50
		0,62(2)	-0,08(1)	50,03(1)	-	45
	Dupleto	0,44(3)	0,70(6)	-	0,9(1)	5

* parâmetro fixo no ajuste

Tabela 22. Campos hiperfinos médios para os diferentes tratamentos da montmorilonita pilarizada

Amostra	B_{hf}/T	AR/%*	\overline{B}_{hf}/T
Mt 100% Fe	49,4(1)	49	49,7
Não tratada	49,95(3)	47	
Mt 100% Fe	50,3(1)	43	50,0
Oxalato	49,81(3)	49	
Mt 50% Fe	50,03(1)	45	49,5
Não tratada	49,0(1)	50	

* Área relativa referente apenas às distribuições

5.4.5.3 Testes catalíticos com a montmorilonita pilarizada

Amostra com diferentes teores de ferro nos pilares apresentaram também diferentes atividades catalíticas (Figura 52). A tendência geral é que quanto maior a quantidade de ferro na amostra, pior a capacidade catalítica. O catalisador com 100 % nos pilares converteu somente 47 % de fenol em 240 min de reação, enquanto que somente a argila não tratada converteu 67 % no mesmo tempo de reação. O catalisador pilarizado com apenas alumínio apresentou a maior conversão, embora o mesmo tempo de reação tenha sido necessário. Esse comportamento pode ser atribuído ao impedimento espacial dos pilares de ferro adsorvidos nos sítios reativos naturais da argila não pilarizada. O mesmo fenômeno pode ser explicado pela tendência na atividade catalítica. O aumento do conteúdo de ferro no material pilarizado produz agregados de ferro (responsáveis pelo grande espaçamento basal observado na difração de raios-X (Mandalia et al., 1998). Tal distribuição impede que a molécula de fenol tenha acesso aos sítios ativos, diminuindo assim a atividade catalítica.

Quando esses agregados de ferro são removidos pelo tratamento com CBD, o acesso aos sítios ativos é permitido à molécula, além da presença de Fe(II), presença necessária ao sistema fenton acelerando o processo. Assim, a atividade catalítica para a amostra tratada com CBD é a maior com a conversão do fenol sendo completada em apenas 60 min (Figura 53).

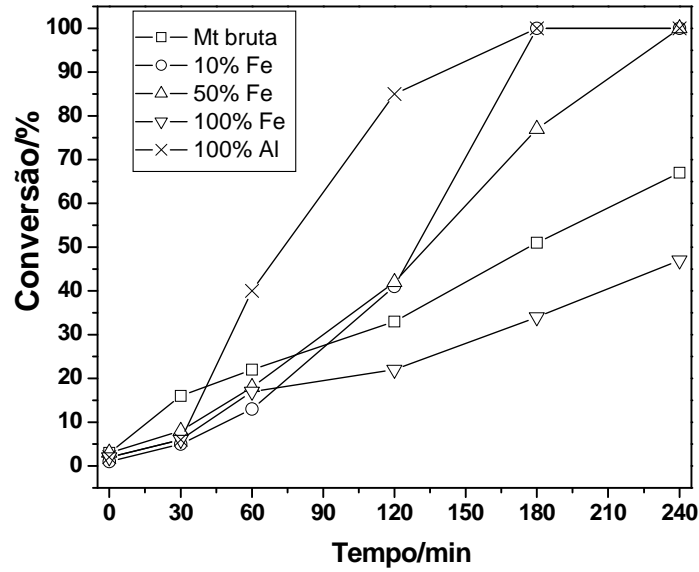


Figura 52. Conversão catalítica do fenol usando montmorilonita pilarizada com diferentes teores de ferro nos pilares

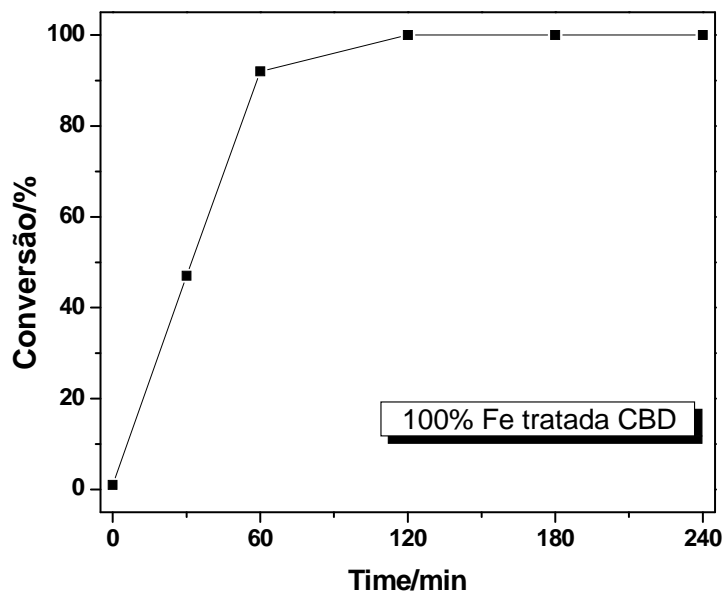


Figura 53. Teste catalítico com montmorilonita pilarizada com 100 % Fe e tratada com CBD

Abatimento de carbono orgânico indicou máximos de mineralização em cerca de 75 %. Os catalisadores que apresentaram maior taxa de mineralização foram os catalisadores apenas com alumínio nos pilares e o catalisador com 10 % de ferro. Isso confirma que os sítios de alumínio são mais eficientes na conversão do fenol do que as espécies de ferro.

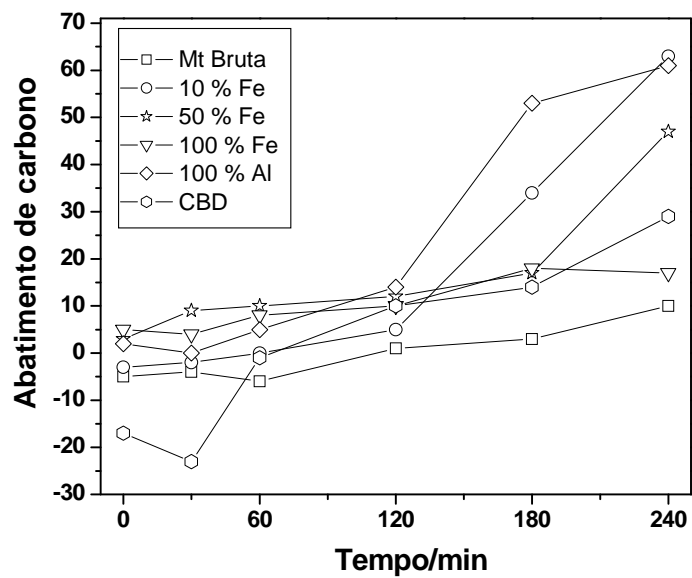


Figura 54. Abatimento de carbono total para os catalisadores

6. CONCLUSÕES

Processos redoxes do ferro foram capazes de modificar a estrutura original de silicatos e óxidos de ferro presentes nas frações argila. As modificações mais generalizadas que ocorreram nos minerais foram a dissolução das fases de ferro e a redução do ferro estrutural nos silicatos. Essas modificações são importantes em vários aspectos:

(i) ordenamento magnético de silicatos é um fenômeno já descrito na literatura, ocorrendo, porém, somente em temperaturas próximas ao zero absoluto (entre 1,3 K a 2 K) ou quando forte campo magnético (9 T) é aplicado. A redução do Fe(II) estrutural de argilas, em torno de 3 %-4 %, foi capaz de produzir ordenamento magnético em temperaturas superiores àquelas em que já tinha sido observado esse fenômeno.

(ii) dissolução de fases de ferro e a irreversibilidade do processo de redução acarretaram a modificação permanente da bentonita. Tais modificações têm impacto direto em propriedades importantes das argilas como capacidade de retenção catiônica e capacidade hidráulica. Assim, barreiras construídas com tal material terão suas características modificadas com o tempo se processos redoxes cíclicos ocorrerem de forma a afetar a estabilidade desse material como barreira radioativa.

No que se refere à especiação de ferro medida pelo método da ferrozina, teores de Fe(II) apresentaram valores erráticos devido a duas causas fundamentais: (i) inapropriedade da solução extratora incapaz de trazer completamente todo o ferro existente na amostra para a solução (mesmo o ferro mais amorfo) e emprego da solução extratora em sistemas com alta cristalinidade e finalmente, (ii) o não isolamento das soluções dos analitos da luz branca comum de laboratório que reduz o complexo cromóforo. Assim, o método deve ser modificado de tal forma que a solução extratora seja capaz de dissolver toda a amostra e, principalmente, as soluções devem ser mantidas em condições de sala escura para se evitar fotorredução do complexo.

A fotorredução pela luz ultravioleta ocorreu como observado com o sistema de fenantrolina indicando que a etapa de redução de Fe(III) a Fe(II) nas soluções pode ser realizada dessa maneira, ao invés da utilização de hidroxilamina. Tal resultado ainda não foi reportado na literatura. Dessa forma, o método da ferrozina futuramente poderá ser modificado a fim de que a leitura do Fe total possa ser feita em um mesmo

conjunto de soluções, como no método da fenantrolina. Com isso, o tempo de análise poderá ser diminuído.

Quanto à modificação das argilas pelo processo de pilarização com ferro e alumínio em diferentes razões, o precursor dos pilares de ferro foi caracterizado como akaganeita que se converte a hematita quando submetido, isoladamente, ao processo de pilarização. Quando as argilas foram pilarizadas em diferentes proporções de ferro e alumínio, os pilares formados apresentaram-se isolados, ou seja, não houve substituição de alumínio na estrutura dos pilares de ferro. O tratamento com CBD auxiliou na identificação de como os pilares se ligam à superfície da argila. A dissolução dos agregados de ferro após o tratamento com a resistência de uma porção pode ser o indicativo de que os pilares se ligam aos oxigênios basais da camada tetraedral. Além disso, tratamento com CBD aumentou a atividade catalítica em catalisadores com 100% Fe nos pilares pela remoção dos agregados, aumentando a porosidade do material e o acesso aos sítios ativos.

Enfim, processos redoxes de ferro levam à modificação das estruturas cristalinas e propriedades magnéticas de argilominerais e de minerais da fração argila. Além disso, alteram processos físico-químicos fundamentais do mecanismo de ação catalítica na decomposição de substratos orgânicos, tornando-se uma alternativa no preparo de novos materiais que sejam tecnologicamente atrativos para a remediação ambiental.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Akob, D. M.; Mills, H. J.; Kostka, J. E. Metabolically Active Microbial Communities in Uranium-Contaminated Subsurface Sediments. *Fems Microbiology Ecology*, v. 59, p. 95-107, 2007.
- Amonette, J. E.; Khan, F. A.; Gan, H.; Stucki, J. W.; Scott, A. D. Quantitative oxidation-state analysis of soils. In: *Quantitative Methods in Soil Mineralogy, SSSA Miscellaneous Publication*, Amonette, J. E.; Zelazny, L. W. (Ed.), Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, 1994. p. 83-113.
- Amonette, J. E.; Khan, F. A.; Gan, H.; Stucki, J. W.; Scott, A. D. Comparison of oxidimetric, spectrophotometric, and Mössbauer-spectroscopic methods for determination of Fe(II) in nonrefractory minerals. In: *Proceedings Eleventh International Clay Conference*. Ottawa: Ottawa, Ontario, Canada 1998.
- Amonette, J. E.; Templeton, J. C. Improvements to the Quantitative Assay of Nonrefractory Minerals for Fe(II) and Total Fe Using 1,10-Phenanthroline. *Clays and Clay Minerals*, v. 46, p. 51-62, 1998.
- Anastácio, A. S.; Fabris, J. D.; Stucki, J. W.; Coelho, F. S.; Pinto, I. V.; Viana, J. H. M. Clay fraction mineralogy of a Cambisol in Brazil. *Hyperfine Interactions*, v. 166, p. 619-624, 2005.
- Angell, C. L.; Schaffer, P. C. Infrared spectroscopic investigations of zeolites and adsorbed molecules. I. Structural OH groups. *Journal of Physical Chemistry*, v. 69, p. 3463-3470, 1965.
- Bakas, T.; Moukarika, A.; Papaefthymiou, V.; Ladavos, A. Redox Treatment of an Fe/Al Pillared Montmorillonite. A Mossbauer Study. *Clays and Clay Minerals*, v. 42, p. 634-642, 1994.
- Ballet, O.; Coey, J. M. D. Magnetic properties of sheet silicates; 2:1 layer minerals. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 8, p. 218-29, 1982

- Barrault, J.; Abdellaoui, M.; Bouchoule, C.; Majeste, A.; Tatibouet, J. M.; Louloudi, A.; Papayannakos, N.; Gangas, N. H. Catalytic wet peroxide oxydation over mixed (Al-Fe) pillared clays. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 27, L225-L230, 2000.
- Barrero, C. A.; Garcia, K. E.; Morales, A. L.; Kodjikian, S.; Greneche, J. M. New Analysis of the Mossbauer Spectra of Akaganeite. *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 18, p. 6827-6840, 2006.
- Bergaya, F.; Barrault, J. In: *Pillared Layered Structures: Current trends and applications*. I. V. Mitchell (Ed.). Elsevier, 1990, p. 167-184.
- Bergaya, F.; Hassoun, N.; Barrault, J.; Gatineau, L. Pillaring of synthetic hectorite by mixed $[Al_{13} - xFe_x]$ pillars. *Clay Minerals*, v. 28, p. 109-122, 1993.
- Borchardt, G. Smectites. In: *Minerals in the soil environment*, Dixon, J. B.; Weed, S. B. (Ed.), SSSA, Madison, 1989. p. 467-525.
- Bottero, J. Y.; Cases, J. M.; Fiessinger, F.; Poirier, J. E. Studies of hydrolyzed aluminum chloride solutions. 1. Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions. *Journal of Physical Chemistry*, v. 84, p. 2933-2939, 1980.
- Bottero, J. Y.; Tchoubar, D.; Cases, J. M.; Fiessinger, F. Investigation of the hydrolysis of aqueous solutions of aluminum chloride. 2. Nature and structure by small-angle x-ray scattering. *Journal of Physical Chemistry*, v. 86, p. 3667-3673, 1982.
- Campbell, A. S.; Schwertmann, U.; Campbell, P. A. Formation of cubic phases on heating ferrihydrite. *Clay Minerals*, v. 32, 615-622, 1997.
- Canfield, D. E. Reactive iron in marine sediments. *Agrochimica*, v. 31, p. 619-631, 1988.
- Carriazo, J. G.; Guelou, E.; Barrault, J.; Tatibouet, J.M.; Moreno, S. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al-Cu or Al-Fe modified clays. *Applied Clay Science*, v. 22, 303-308, 2003.

- Cervini-Silva, J.; Larson, R. A.; Wu, J.; Stucki, J. W. Transformation of chlorinated aliphatic compounds by ferruginous smectite. *Environmental Science and Technology*, v. 35, p. 805-809, 2001.
- Cervini-Silva, J.; Wu, J.; Larson, R. A.; Stucki, J. W. Transformation of chloropicrin in the presence of iron-bearing clay minerals. *Environmental Science and Technology*, v. 34, 915-917, 2000.
- Chambaere, D.; Govaert, A.; E. De Grave; Harts, G.; Robbrecht, G. A Mössbauer effect study of the quadrupole interaction in paramagnetic chlorine and fluorine containing β -FeOOH. *Journal de Physique*, v. 40, p. C2-350 –C2-352, 1979.
- Chambaere, D.; Govaert, A.; J. de Sitter; E. de Grave A Mössbauer investigation of the quadrupole splitting in β -FeOOH. *Solid State Communications*, v. 26, 657 – 659, 1978.
- Chen, S. Z.; Low, P. F.; Roth, C. B. Relation between potassium fixation and the oxidation state of octahedral iron. *Soil Science Society of America Journal*, v. 51, 82-86, 1987.
- Childs, C.; Goodman, B.; Paterson, E.; Woodhams, F. The nature of iron in akaganeite (β -FeOOH). *Australian Journal of Chemistry*, v. 33, 15-26, 1980.
- Chirchi, L.; Ghorbel, A. Use of various Fe-modified montmorillonite samples for 4-nitrophenol degradation by H_2O_2 . *Applied Clay Science*, v. 21, 271-276, 2002.
- Clinard, C.; Mandalia, T.; Tchoubar, D.; Bergaya, F. Hrtm Image Filtration: Nanostructural Analysis of a Pillared Clay. *Clays and Clay Minerals*, v. 51, p. 421-429, 2003.
- Coey, J. M. D.; Ballet, O.; Moukarika, A.; Soubeyroux, J. L. Magnetic properties of sheet silicates; 1:1 layer minerals. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 7, 141 – 148, 1981.
- Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The iron oxides: structure, properties, reactions and*

- uses. Weinheim: Wiley-VCH.2003, 664 p.
- David, P. G.; Richardson, J. G.; Wehry, E. L. Photo-reduction of tetrakis(1,10-phenanthroline)- μ -oxodiiron(III) complexes in aqueous and acetonitrile solution. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, v. 34, p. 1333-1346, 1972.
- De Grave, E.; Van Alboom, A. Evaluation of ferrous and ferric mössbauer fractions. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 18, 337-342, 1991.
- Dixon, J. B. Kaolin and serpentine group minerals. In: *Minerals in the soil environment*, Dixon, J. B.; Weed, S. B. (Ed.), SSSA, Madison, 1989. p. 467-525.
- Doff, D. H.; Gangas, N. H. J.; Coey, J. M. D. Preparation and characterization of iron oxide pillared montmorillonite. *Clay Minerals*, v. 23, 367-377, 1988.
- Eeckhout, S. G.; E. De Grave Evaluation of ferrous and ferric Mössbauer fractions. Part II. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 30, p. 142-146, 2003.
- Egozy, Y. Adsorption of Cadmium and Cobalt on Montmorillonite as a Function of Solution Composition. *Clays and Clay Minerals*, v. 28, 311-318, 1980
- EMBRAPA. *Manual de Métodos de Análises de Solo*. Brasília: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.1997, 212 p.
- Ernstsen, V. Reduction of Nitrate by Fe²⁺ in Clay Minerals. *Clays and Clay Minerals*, v. 44, 599-608, 1996
- Ernstsen, V.; Gates, W. P.; Stucki, J. W. Microbial reduction of structural iron in clays -- A renewable source of reduction capacity. *Journal of Environmental Quality*, v. 27, 761-766, 1998.
- Farmer, V. C.; Russell, J. D. The infra-red spectra of layer silicates. *Spectrochimica Acta*, v. 20, p. 1149-1173, 1964.
- Favre, F.; Tessier, D.; Abdelmoula, M.; Genin, J. M.; Gates, W. P.; Boivin, P. Iron

- reduction and changes in cation exchange capacity in intermittently waterlogged soil. *European Journal of Soil Science*, v. 53, p. 175-183, 2002.
- Fontes, M. P. F.; Weed, S. B. Iron Oxides In Selected Brazilian Oxisols: I. Mineralogy. *Soil Science Society of America Journal*, v. 55, 1143-1149, 1991.
- Frini, N.; Crespin, M.; Trabelsi, M.; Messad, D.; Van Damme; Bergaya, F. Preliminary results on the properties of pillared clays by mixed Al/Cu solutions. *Applied Clay Science*, v. 12, p. 281-292, 1997.
- Gan, H.; Bailey, G. W.; Yu, Y. S. Morphology of Lead(II) and Chromium(III) Reaction Products on Phyllosilicate Surfaces as Determined by Atomic Force Microscopy. *Clays and Clay Minerals*, v. 44, 734-743, 1996.
- Gan, H.; Stucki, J. W.; Bailey, G. W. Reduction of structural iron in ferruginous smectite by free radicals. *Clays and Clay Minerals*, v. 40, 659-665, 1992.
- Gangas, N.; VanWanterghem, J.; Moerup, S.; Koch, C. J. W. Magnetic Bridging in tronite by Intercalated Iron. *J. Phys. C. : Solid State Physics.*, v. 18, 1011-1015, 1985.
- Garcia, K. E.; Morales, A. L.; Barrero, C. A.; Arroyave, C. E.; Greneche; J. M. Magnetic and crystal structure refinement in akaganeite nanoparticles. *Physica B*, v. 354, p. 187-190, 2004.
- Gates, W. P.; Komadel, P.; Madejova, J.; Bujdak, J.; Stucki, J. W.; Kirkpatrick, R. J. Electronic and structural properties of reduced-charge montmorillonites. *Applied Clay Science*, v. 16, 257-271, 2000.
- Gates, W. P.; Stucki, J. W.; Kirkpatrick, R. J. Structural properties of reduced Upton montmorillonite. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 23, p. 535-541, 1996
- Gates, W. P.; Slade, P. G.; Manceau, A.; Lanson, B. Site occupancies by iron in nontronites. *Clays and Clay Minerals*, v. 50, p. 223-239, 2002

- Goodman, B. A. The Mössbauer spectra of nontronites: consideration of an alternative assignment. *Clays and Clay Minerals*, v. 26, 176-177, 1978.
- Goodman, B. A.; Russell, J. D.; Fraser, A. R.; Woodhams, F. D. A Mössbauer and I.R. spectroscopic study of the structure of nontronite. *Clays and Clay Minerals*, v. 24, p. 53-59, 1976.
- Gotic, M.; Popovic, S.; Ljubescic, N.; Music, S. Structural-properties of precipitates formed by hydrolysis of Fe^{3+} ions in aqueous-solutions containing NO_3^- and Cl^- ions. *Journal of Material Science*, v. 29, 2474-2480, 1994.
- Gualtieri, A. F.; Venturelli, P. In Situ Study of the Goethite-hematite Phase Transformation by Real Time Synchrotron Powder Diffraction. *American Mineralogist*, v. 84, p. 895-904, 1999.
- Guerreiro, M. C.; Anastacio, A. S.; De Lima, J. M. Method for Adsorption Study of Triadimenol Using Soil Micro-Columns and Centrifugation. *Química Nova*, v. 27, p. 499-502, 2004.
- Hatakeyama, T. *Handbook of thermal analysis*. Nova York: Wiley.1998, 452 p.
- Hofstetter, T. B.; Schwarzenbach, R. P.; Haderlein, S. B. Reactivity of Fe(II) species associated with clay minerals. *Environmental Science and Technology*, v. 37, 519-528, 2003.
- Jackson, M. L. Soil chemical analysis--advanced course. *Published by the author*, 1956.
- Jolivet, J. P.; Belleville, P.; ronc, E.; Livage, J. Influence of Fe(II) on the formation of the spinel iron oxide in alkaline medium. *Clays and Clay Minerals* , v. 5, 531-539, 1992.
- Kämpf, N.; Curi, N. Argilominerais em solos brasileiros. *Tópicos em Ciência do solo*, v. 3 , p. 1-54, 2003.

- Khaled, E. M.; Stucki, J. W. Fe oxidation state effects on cation fixation in smectites. *Soil Science Society of America Journal*, v. 55, p. 550-554, 1991.
- Kocherginsky, N. M.; Stucki, J. W. Sorption, diffusion, and desorption of alachlor in oxidized and reduced smectite membranes. *Environmental Science and Technology*, v. 34, 3574-3578, 2000.
- Komadel, P.; Doff, D. H.; Stucki, J. W. Chemical Stability of Aluminum-Iron and Iron-pillared Montmorillonite: Extraction and Reduction of Iron. *Journal of Chemical Society-Chemical Communications*, v. 10, 1243-1244, 1994.
- Komadel, P.; Madejova, J.; Stucki, J. W. Reduction and reoxidation of nontronite - questions of reversibility. *Clays and Clay Minerals*, v. 43, p. 105-110, 1995.
- Komadel, P.; Stucki, J. W. Quantitative assay of minerals for Fe(II) and Fe(III) using 1, 10-phenanthroline: III. A rapid photochemical method. *Clays and Clay Minerals*, v. 36, p. 379-381, 1988.
- Komadel, P.; Lear, P. R.; Stucki, J. W. Reduction and reoxidation of nontronite: Extent of reduction and reaction rates. *Clays and Clay Minerals*, v. 38, 203-208, 1990.
- Kostka, J. E.; Haefele, E.; Viehweger, R.; Stucki, J. W. Respiration and dissolution of Fe(III)-containing clay minerals by bacteria. *Environmental Science and Technology*, v. 33, p. 3127-3133, 1999.
- Kostka, J. E.; Luther III, G. W. Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 58, p. 1701-1710, 1994.
- Kostka, J. E.; Wu, J.; Neelson, K. H.; Stucki, J. W. Effects of microbial reduction on physical and chemical properties of clay minerals. *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 63, p. 3705-3713, 1999.
- Kukkadapu, R. K.; Zachara, J. M.; Fredrickson, J. K.; Kennedy, D. W.; Dohnalkova,

- A. C.; Mccready, D. E. Ferrous Hydroxy Carbonate Is a Stable Transformation Product of Biogenic Magnetite. *American Mineralogist*, v. 90, p. 510-515, 2005.
- Lear, P. R.; Stucki, J. W. Role of structural hydrogen in the reduction and reoxidation of Fe in nontronite. *Clays and Clay Minerals*, v. 33, 539-545, 1985.
- Lear, P. R.; Stucki, J. W. Effects of Fe oxidation state on the specific surface area of nontronite. *Clays and Clay Minerals*, v. 37, p. 547-552, 1989.
- Lear, P. R.; Stucki, J. W. Intervalence electron transfer and magnetic exchange in reduced nontronite. *Clays and Clay Minerals*, v. 35, 373-378, 1987.
- Lear, P. R.; Stucki, J. W. Magnetic properties and site occupancy of iron in nontronite. *Clay Minerals*, v. 25, 3-13, 1990.
- Lee, K.; Kostka, J. E.; Stucki, J. W. Comparisons of structural iron reduction in smectites by bacteria and dithionite: An infrared spectroscopic study. *Clays and Clay Minerals*, v. 54, p. 197-210, 2006.
- Lee, W. Y.; Raythatha, R. H.; Tatarchuk, B. J. Pillared-clay Catalysts Containing Mixed-metal Complexes. *Journal of Catalysis*, v. 115, p. 159-179, 1989.
- Leventhal, J.; Taylor, C. Comparison of Methods to Determine Degree of Pyritization. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, v. 54, p. 2621-2625, 1990.
- Lovley, D. R.; Phillips, E. J. P. Availability of Ferric Iron for Microbial Reduction in Bottom Sediments of the Fresh-Water Tidal Potomac River. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 52, p. 751-757, 1986a.
- Lovley, D. R.; Phillips, E. J. P. Organic-Matter Mineralization With Reduction of Ferric Iron in Anaerobic Sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 51, p. 683-689, 1986b.
- Lovley, D. R.; Phillips, E. J. P. Rapid Assay for Microbially Reducible Ferric Iron in Aquatic Sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 53, p. 1536-

1540, 1987.

Lovley, D. R.; Stolz, J. F.; Nord Jr., G. L.; Phillips, E. J. P. Anaerobic production of magnetite by a dissimilatory iron reducing microorganism. *Nature.*, v. 330, p. 252-254, 1987.

Mac Ewan, D. M. C.; Wilson, M. J. Interlayer and intercalation complexes of clay minerals. In: *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*, Brindley, G. W.; Brown, G. (Ed.), Mineralogical Society, London, 1980. p. 197-248.

Mackenzie, R. C. *Differential Thermal Analysis*. Londres: Academic Press. 1970, 775 p.

Madejova, J.; Komadel, P. Baseline studies of the Clay Minerals Society source clays: infrared methods. *Clays and Clay Minerals*, v. 49, 410-432, 2001.

Mandalia, T.; Crespin, M.; Messad, D.; Bergaya, F. Large Interlayer Repeat Distances Observed for Montmorillonites Treated by Mixed Al-Fe and Fe Pillaring Solutions. *Chemical Communications*, v. 19 p. 2111-2112, 1998.

Mashal, K.; Harsh, J. B.; Flury, M. Clay Mineralogical Transformations over Time in Hanford Sediments Reacted with Simulated Tank Waste. *Soil Science Society of America Journal*, v. 69, p. 531-538, 2005.

Mehra, O. P.; Jackson, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: Seventh National Conference on Clays and Clay Minerals. Washington, D.C: p. 1960.

Moore, D. M.; Reynolds Jr., R. C. Identification of Clay Minerals and Associated Minerals. In: *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, Moore, D. M.; Reynolds Jr., R. C. (Ed.), Oxford University Press, New York, 1989. p. 202-240.

Murad, E. Properties and behavior of iron oxide as determined by Mossbauer

- Spectroscopy. In: Stucki, J. W.; Goodman, B. A.; Schwertmann, U. (Ed.), D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1988. p. 309-350.
- Murad, E.; Cashion, J. Iron oxides and Oxyhydroxides. In: *Mössbauer spectroscopy of environmental materials and their industrial utilization*, Murad, E.; Cashion, J. (Ed.), Kluwer Academic Publishers, Norwell, 2004.
- Murad, E.; Wagner, U.; Wagner, F. E.; Hausler, W. Thermal reactions of montmorillonite: a mossbauer study. *Clay Minerals*, v. 37, 583-590, 2002.
- Murad, E. Mössbauer spectra of nontronites: structural implications and characterization of associated iron oxides. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, v. 150, 279-285, 1987.
- Norrish, K.; Taylor, R. M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethite. *Journal of Soil Science*, v. 12, p. 294-306, 1961.
- North, N. N.; Dollhopf, S. L.; Petrie, L.; Istok, J. D.; Balkwill, D. L.; Kostka, J. E. Change in Bacterial Community Structure during In Situ Biostimulation of Subsurface Sediment Cocontaminated with Uranium and Nitrate. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 70, p. 4911-4920, 2004.
- Petrie, L.; North, N. N.; Dollhopf, S. L.; Balkwill, D. L.; Kostka, J. E. Enumeration and Characterization of Iron(III)-Reducing Microbial Communities from Acidic Subsurface Sediments Contaminated with Uranium(VI). *Applied and Environmental Microbiology*, v. 69, p. 7467-7479, 2003.
- Pinnavaia, T. J. Intercalated Clay Catalysts. *Science*, v. 220, 365-371, 1983.
- Pinto, M. C. F.; de Jesus Filho, M. F.; Goulart, A. T.; Fabris, J. D.; Santana, G. P. Pedogenetic instability of magnetite from amphibolite. *Hyperfine Interactions C*, v. 2, p. 61-66, 1997.
- Post, J. E.; Heaney, P. J.; Dreele, R. B. v.; Hanson, J. C. Neutron and temperature-resolved synchrotron X-ray powder diffraction study of akaganéite. *American*

- Mineralogist*, v. 88, 782-788, 2003.
- Pusch, R. Use of bentonite for isolation of radioactive waste products. *Clay Minerals*, v. 27, 353-362, 1992.
- Rancourt, D. G. Accurate site populations from Mössbauer spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, v. 44, 199-210, 1989.
- Rancourt, D. G. Mossbauer spectroscopy of minerals. I. Inadequacy of Lorentzian-line doublets in fitting spectra arising from quadrupole splitting distributions. *Phys Chem Minerals*, v. 21, 244-249, 1994a.
- Rancourt, D. G. Mossbauer spectroscopy of minerals. II. Problem of resolving cis and trans octahedral Fe²⁺ sites. *Phys Chem Minerals*, v. 21, 250-257, 1994b.
- Resende, M.; Curi, N.; Rezende, S. B.; Corrêa, G. F. *Pedologia: base para distinção de ambientes*. Viçosa: NEPUT.1997, 334 p.
- Ribeiro, F. R.; Stucki, J. W.; Komadel, P.; Fabris, J. D.; Larson, R.; Marley, K. Degradation of oxamyl by redox-modified smectites: Effects of pH, layer charge, and extent of Fe reduction. *Applied Mineralogy*, v. 1, p. 471-474, 2004.
- Tzou, M. S.; Rightor, E. G.; Pinnavaia, T. J. Iron oxide pillared clay with large gallery height: Synthesis and properties as a Fischer-Tropsch catalyst. *Journal of Catalysis*, v. 130, 29-40, 1991.
- Roth, C. B.; Jackson, M. L.; Lotse, E. G.; Syers, J. K. Ferrous-ferric ratio and C. E. C. changes on deferration of weathered micaceous vermiculites. *Israel Journal of Chemistry*, v. 6, 261-273, 1968.
- Roth, C. B.; Jackson, M. L.; Syers, J. K. Deferration effect on structural ferrous-ferric iron ratio and CEC of vermiculites and soils. *Clays and Clay Minerals*, v. 17, p. 253-264, 1969.
- Rozenson, I.; Heller-Kallai, L. Mössbauer spectra of dioctahedral smectites. *Clays and*

- Clay Minerals*, v. 25, 94-101, 1977.
- Saric, A.; Music, S.; Nomura, K.; Popovic, S. Microstructural properties of Fe-oxide powders obtained by precipitation from FeCl₃ solutions. *Material Science and Engineering*, v. B56, 43-52, 1998.
- Scherer, H.; Zhang, Y. Mechanisms of fixation and release of ammonium in paddy soils after flooding. III. Effect of the oxidation state of octahedral Fe on ammonium fixation. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, v. 165, 185-189, 2002.
- Schuette, R.; Goodman, B. A.; Stucki. Magnetic properties of oxidized and reduced smectites. *Phys. Chem. Minerals*, v. 27, 251-257, 2000.
- Schwertmann, U. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Photochemische Extraktion mit saurer Ammoniumoxalate- Lösung. *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde*, v. 105, p. 194-202, 1964.
- Schwertmann, U. Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments. In: *Iron in soils and clay minerals*, Stucki, J. W.; Goodman, B. A.; Schwertmann, U. (Ed.), D. Reidel, Dordrecht, The Netherlands, 1988a. p. 267-308.
- Schwertmann, U. Some properties of soil and synthetic iron oxides. In: *Iron in soils and clay minerals*, Stucki, J. W.; Goodman, B. A.; Schwertmann, U. (Ed.), D. Reidel, Dordrecht, The Netherlands, 1988b. p. 203-250.
- Schwertmann, U.; Taylor, R. M. Iron Oxides. In: *Minerals in the soil environment*, Dixon, J. B.; Weed, S. B. (Ed.), SSSA, Madison, 1989. p. 635-674.
- Si, Y.; Wang, S.; Zhou, D.; Chen, H. Adsorption and photo-reactivity of benzenesulfonate on homoionic clays. *Clays and Clay Minerals*, v. 52, p. 742-748, 2004.
- Singh, B.; Hefferman, S. Layer charge characteristics of smectites from Vertosols (Vertisols) of New South Wales. *Australian Journal of Soil Research*, v. 40, 1159-

1170, 2002.

Sørensen, J. Reduction of ferric iron in anaerobic, marine sediment and interaction with reduction of nitrate and sulfate. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 43, p. 319-324, 1982.

Staunton, S.; Roubaud, M. Adsorption of ^{137}Cs on montmorillonite and illite: effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid. *Clays and Clay Minerals*, v. 45, 251-260, 1997.

Stookey, L. L. Ferrozine - a New Spectrophotometric Reagent for Iron. *Analytical Chemistry*, v. 42, p. 779-782, 1970.

Stucki, J. W. Properties and Behaviour of Iron in Clay Minerals. In: *Handbook of Clay Science*, Bergaya, F.; Theng, B. K. G.; Lagaly, G. (Ed.), Elsevier, Amsterdam, 2006.

Stucki, J. W.; Anderson, W. L. The quantitative assay of minerals for Fe^{2+} and Fe^{3+} using 1,10-phenanthroline. I. sources of variability. *Soil Science Society of America Journal*, v. 45, p. 633-637, 1981.

Stucki, J. W.; Golden, D. C.; Roth, C. B. Preparation and Handling of Dithionite-Reduced Smectite Suspensions. *Clays and Clay Minerals*, v. 32, p. 191-197, 1984a.

Stucki, J. W.; Low, P. F.; Roth, C. B.; Golden, D. C. Effects of oxidation state of octahedral iron on clay swelling. *Clays and Clay Minerals*, v. 32, p. 357-362, 1984b.

Stucki, J. W.; Lee, K.; Zhang, L.; Larson, R. A. Effects of iron oxidation state on the surface and structural properties of smectite. *Pure Applied Chemistry*, v. 74, 2145-2158, 2002.

Stucki, J. W. The quantitative assay of minerals for Fe^{2+} and Fe^{3+} using 1,10-phenanthroline. II. A photochemical method. *Soil Science Society of America*

- Journal*, v. 45, p. 638-641, 1981.
- Stucki, J. W.; Golden, D. C.; Roth, C. B. The effect of reduction and reoxidation on the surface charge and dissolution of dioctahedral smectites. *Clays and Clay Minerals*, v. 32, 350-356, 1984.
- Stucki, J. W.; Komadel, P.; Wilkinson, H. T. Microbial reduction of structural iron(III) in smectites. *Soil Science Society of America Journal*, v. 51, 1663-1665, 1987.
- Stucki, J. W.; Roth, C. B. Oxidation-reduction mechanism for structural iron in nontronite. *Soil Science Society of America Journal*, v. 41, p. 808-814, 1977.
- Stucki, J. W.; Tessier, D. Effects of iron oxidation state on the texture and structural order of Na-nontronite gels. *Clays and Clay Minerals*, v. 39, p. 137-143, 1991.
- Taylor, R. W.; Shen, S.; Bleam, W. F.; Tu, S.-I. Chromate removal by dithionite-reduced clays: evidence from direct x-ray adsorption near edge spectroscopy (XANES) of chromate reduction at clay surfaces. *Clays and Clay Minerals*, v. 48, p. 648-654, 2000.
- Wallmann, K.; Hennies, K.; König, I.; Petersen, W. New procedure for determining reactive Fe(III) and Fe(II) minerals in sediments. *Limnology and Oceanography*, v. 38, p. 1803-1812, 1993.
- Wehry, E. L.; Ward, R. A. Photoreduction of tris(1,10-phenanthroline)iron(III). *Inorganic Chemistry*, v. 10, p. 2660-2664, 1971.
- Wilson, J.; Cressey, G.; Cressey, B.; Cuadros, J.; Ragnarsdottir, K. V.; Savage, D.; Shibata, M. The effect of iron on montmorillonite stability. (II) Experimental investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 70, p. 323-336, 2006a.
- Wilson, J.; Savage, D.; Cuadros, J.; Shibata, M.; Ragnarsdottir, K. V. The effect of iron on montmorillonite stability. (I) Background and thermodynamic considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 70, p. 306-322, 2006b.

- Wu, J.; Low, P. F.; Roth, C. B. Effects of octahedral iron reduction and swelling pressure on interlayer distances in Na-nontronite. *Clays and Clay Minerals*, v. 37, 211-218, 1989.
- Xu, J. C.; Sims, G. K.; Kostka, J. E.; Wu, J.; Stucki, J. W. Fate of atrazine and alachlor in redox treated ferruginous smectite. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 20, 2717-2724, 2001.
- Yan, L. B.; G. W. Bailey. Sorption and abiotic redox transformation of nitrobenzene at the smectite-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science* 241:142-153 . 2001a.
- Yan, L.; Bailey, G. W. Sorption and abiotic redox transformation of nitrobenzene at the smectite-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 241, 142-153, 2001b.
- Zachara, J. M.; Fredrickson, J. K.; Li, S.; Kennedy, D. W.; Smith, S. C.; Gassman, P. L. Bacterial reduction of crystalline Fe³⁺ oxides in single phase suspensions and subsurface materials. *American Mineralogist*, v. 83, 1426-1443, 1998.
- Zachara, J. M.; Kukkadapu, R. K.; Gassman, P. L. ; Dohnalkova, A.; Fredrickson, J. K.; Anderson, T. Biogeochemical transformation of Fe minerals in a petroleum-contaminated aquifer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 68, p. 1791-1805, 2004.
- Zurita, M. J. P.; Vitale, G.; Goldwasser, M. R. d.; Rojas, D.; Garcia, J. J. Fe-pillared clays: a combination of zeolite shape selectivity and iron activity in the CO hydrogenation reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 107, 175-183, 1996.

PRÊMIOS

1. Student Travel Grant - SSSA Division S-9 (Soil Mineralogy) Joe B. and Martha J. Dixon Grant

SSSA Annual Meetings Salt Lake City, UT; November 6-10, 2005

2. RESEARCH GRANT CMS 2006-2007

Projeto: Degradation of Amino Sugars by Clay Minerals Under Reducing Conditions: Implications for Potassium Fixation

ANEXOS

Anexo I: Artigo publicado em *Hyperfine Interactions*

Clay fraction mineralogy of a Cambisol in Brazil

A. S. Anastácio, J. D. Fabris, J. W. Stucki, F. S. Coelho, I. V. Pinto, J. H. M. Viana

Anexo II: Artigo aceito para publicação em *Applied Clay Science*

Characterization of a redox-modified clay mineral with respect to its suitability as a barrier in radioactive waste confinement

Alexandre S. Anastácio, Amina Aouad, Patrik Sellin, José Domingos Fabris Joseph W. Stucki

Anexo III: Manuscrito submetido a *Geochimica et Cosmochimica Acta*

Quantitative assay of minerals for Fe²⁺ and Fe³⁺: IV. Comparison of the 1,10-phenanthroline and ferrozine methods

Alexandre S. Anastácio, Brittany Harris, Hae-In Yoo, José Domingos Fabris, and Joseph W. Stucki

Anexo IV: Artigo submetido na forma revisada para *Clays and Clay Minerals*

A mössbauer spectroscopic study of aluminum- and iron-pillared clay minerals

Amina Aouad, Alexandre S. Anastacio, Faiza Bergaya, and Joseph W. Stucki

Clay fraction mineralogy of a Cambisol in Brazil

A. S. Anastacio · J. D. Fabris · J. W. Stucki ·
F. S. Coelho · I. V. Pinto · J. H. M. Viana

Published online: 17 November 2006
© Springer Science + Business Media B.V. 2006

Abstract Clay minerals having a 2:1 (tetrahedral:octahedral sheet) structure may be found in strongly weathering soils only if the local pedo-climatic environment prevents them from further weathering to other minerals such as iron oxides. The clay minerals impart important chemical properties to soils, in part by virtue of changes in the redox state of iron in their crystal structures. Knowing the chemical nature of soil clays is a first step in evaluating their potential reactivity with other soil constituents and processes, such as the chemical decomposition of organic substrates to be potentially used in environmental remediation. The purpose of this work was to characterize the iron oxides and iron-bearing clay minerals from a B horizon of a Cambisol developed on tuffite in the State of Minas Gerais, Brazil, using chemical analysis, powder X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, and thermal analysis. The iron oxides of this NaOH-treated clay-fraction were found to contain mainly maghemite ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) and superparamagnetic goethite (αFeOOH). Kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), smectite, and minor portions of anatase (TiO_2) were identified in the CBD-treated sample.

Key words soil · iron oxides · smectite

A. S. Anastacio · J. D. Fabris (✉) · F. S. Coelho · I. V. Pinto
Department of Chemistry, Federal University of Minas Gerais, Campus – Pampulha,
31270-901 Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil
e-mail: jdfabris@ufmg.br

A. S. Anastacio · J. W. Stucki
Department of Natural Resources and Environmental Sciences, 1102 S. Goodwin Ave., Urbana,
IL 61801, USA

J. H. M. Viana
Embrapa Milho e Sorgo, CP 285, CEP 35701-970 Sete Lagoas, Minas Gerais, Brazil

1 Introduction

Magnetic soils cover a significant land area (5%) in Brazil [5] and iron oxides such as magnetite (Fe_3O_4) and maghemite ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) are responsible for the magnetic properties of these soils. Maghemite has a cation deficient spinel structure with a unit cell consisting of 21 $1/3$ Fe(III) atoms and 2 $1/3$ vacancies for every eight tetrahedral and 16 octahedral sites [2, 12]. Such magnetic soils are plentiful in the region named Alto Paranaíba in the State of Minas Gerais, Brazil, which were formed by Pre-Cambrian deposits that were later covered with sediments and pyroclastic material derived from a long extinct volcanic source.

Among the soils of this region is Cambisol (according to the FAO Soil Classification System), a soil class with an incipient B horizon that indicates either slow weathering conditions or recent formation [3]. They more commonly occur in low-land areas of the tuffite geodomain that overlies the Bambuí Group. Even though Cambisols are not actually typically widespread in this area, they do contain significant proportions of iron-bearing 2:1 silicates in their clay fraction. The purpose of this study was to characterize the constituent clay minerals and iron oxides of this Cambisol clay fraction in order to gain a better understanding of its mineralogy and potential reactivity with other soil components.

2 Materials and methods

The soil sample was collected from the B horizon of a Cambisol in an agricultural area of Patos de Minas, State of Minas Gerais, Brazil ($18^\circ 38' 10$ S, $46^\circ 21' 30$ W). The soil material was disaggregated by hand, air dried, and sieved to obtain a fine-grain particle size (mean particle size, $\phi < 2$ mm). The sample was dispersed in 1 mol L^{-1} NH_4OH and shaken, followed by wet sieving with a 0.053-mm sieve to remove the sand fraction. The silt and clay fractions were separated by centrifuge fractionation according to Stokes law [8]. The clay fraction was then treated either with NaOH to concentrate, or with CBD (citrate-bicarbonate-dithionite) to remove the iron oxides [11].

Chemical analysis of the CBD-treated sample was accomplished by fusing a 1:1 mixture of the sample with Na- and K-carbonate [9] in a Pt crucible and dissolving the residue in 50% (v/v) HCl , then analyzing the product for all elements except Na and K by plasma emission spectrometry (Spectroflame Analytical Instruments). A separate sample was digested with a concentrated mixture of $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$, dried, and redissolved with concentrated HCl , then analyzed for Na and K by flame emission spectrometry.

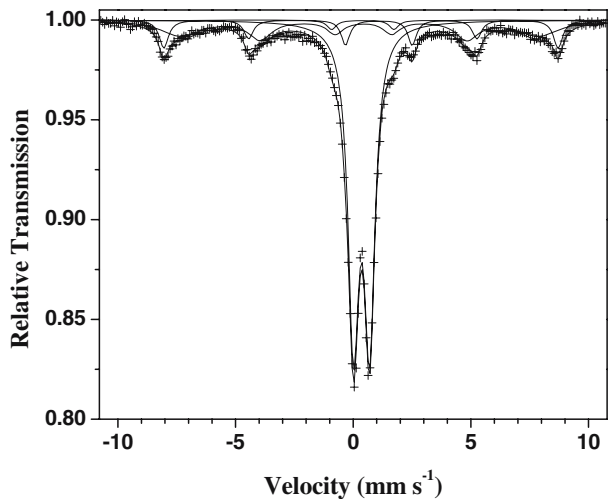
Mössbauer spectra were collected at 298, 110, and 4 K in a transmission geometry using a $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ source, either in a CMTE spectrometer (model MA250) or a WEB Research spectrometer, with a drive system operating with a triangular waveform and a Janis Model SHI-850-5 cryostat, operating at temperatures varying from 4 to 298 K.

Powder X-ray patterns were collected at the Brazilian National Laboratory of Synchrotron Light Source, with a six-circle diffraction goniometer (Huber) equipped with a double Si (111) crystal monochromator and Cyberstar scintillation detector. The wavelength of the synchrotron incident radiation was 0.1377 nm. Some samples were analyzed using a conventional theta-two theta diffractometer (Scintag

Table 1 Mössbauer parameters of 5 M NaOH-treated Cambisol at room temperature

Site	Mössbauer parameters				
	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	RA/%
Fe ³⁺	0.35(1)	–	0.48(2)	–	81
Mh	0.35(2)	–0.08(2)	–	49.3(9)	16
Fe ²⁺	1.08(1)	–	2.69(2)	–	3

δ : isomer shift relative to the αFe , ε : quadrupole shift, Δ : quadrupole splitting; B_{hf} : hyperfine field; RA: relative area, Mh: maghemite.

Figure 1 Mössbauer spectrum at 110 K of the 5 M NaOH-treated Cambisol sample.

PAD-V or Rigaku Geigerflex 2037) equipped with a cobalt tube and graphite diffracted beam monochromator (Rigaku only).

Differential thermal (DTA) and thermal gravimetric (TG) analyses of the CBD-treated samples were carried out simultaneously with a STA409EP Netzsch thermal analyzer, using approximately 20 mg of clay sample, at a heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$, up to 950°C in air. Alumina was the reference material.

3 Results and discussion

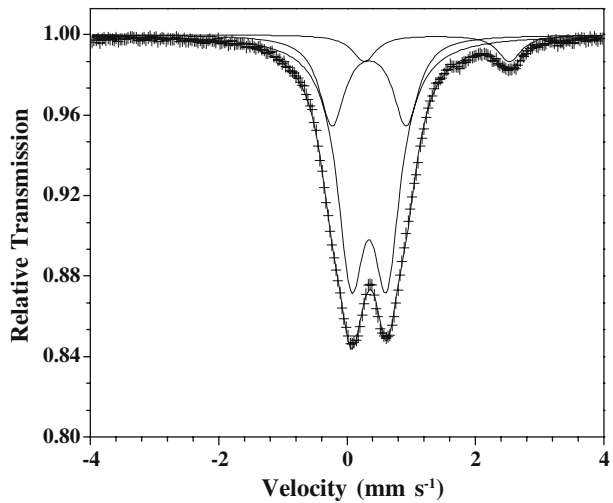
3.1 NaOH-treated sample

The room-temperature Mössbauer spectrum for the 5 mol L^{-1} NaOH-treated sample shows a six-line pattern and two doublets. The hyperfine parameters (Table 1) indicate that the sextet is due to maghemite [4, 6] and the doublets are characteristic of octahedral Fe(II) in a 2:1 aluminosilicate and octahedral Fe(III) in kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). The presence of maghemite and kaolinite was confirmed by powder X-ray diffraction; anatase was also identified in this clay fraction, as expected from previous reports of its occurrence in Oxisols of this geological

Table II Mössbauer parameters of the 5 M NaOH-treated Cambisol sample at 110 K

Site	Mössbauer parameter				
	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	RA/%
Fe ³⁺	0.356(1)	–	0.68(1)	–	62
Fe ²⁺	1.10(1)	–	2.83(2)	–	4
Mh	0.451(6)	–0.091(9)	–	51.66(5)	24
Gt	0.47(4)	–	–0.25	46.2(3)	10

δ : isomer shift relative to the αFe , $2\varepsilon_{\text{O}}$: quadrupole shift, Δ : quadrupole splitting; B_{hf} : hyperfine field; RA: relative area, Mh: maghemite; Gt: goethite.

Figure 2 Mössbauer spectrum at 110 K of the CBD-treated Cambisol sample.

origin [1]. In the 110 K spectrum (Figure 1), the relative area of the central Fe(III) doublet decreased to 62%, compared to 81% at room temperature. The decreased doublet area at lower temperature was accompanied by the appearance of a second sextet assigned to goethite. This means that the particle size distribution for this goethite is sufficiently small to induce superparamagnetic behavior at room temperature, but at least part of the relaxation due to smaller particles is blocked at 100 K. The relative subspectral area of maghemite also increased from 16 to 24% as the temperature was decreased from room temperature to 110 K (Table II).

3.2 CDB-treated sample

The Mössbauer spectrum of the CBD-treated sample (Figure 2) at 110 K is essentially dominated by two paramagnetic doublets. The quadrupole distribution revealed two Fe(III) sites and one Fe(II) site (Table III). At 4 K, a small sextet still persists (data not shown). The hyperfine field of this residual sextet is consistent with goethite. The XRD reflection at $d = 1.5$ nm (Figure 2) is consistent with the presence of a 2:1 layer silicate, but no characteristic reflection can be attributed to any iron oxide; the presence of kaolinite may be confirmed by the 0.713 nm reflection, which disappeared by heating the sample at 550°C (Figure 3).

Table III Mössbauer parameters of the CBD-treated Cambisol sample

Site	Mössbauer parameters at 110 K		
	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta/\text{mm s}^{-1}$	AR/%
Fe ³⁺	0.459(4)	0.553(5)	68
Fe ³⁺	0.463(1)	1.15(9)	25
Fe ²⁺	1.40(4)	2.26(8)	7

δ : isomer shift relative to the αFe , Δ : quadrupole splitting; B_{hf} : hyperfine field; RA: relative area.

Figure 3 X-ray powder diffractogram of the CBD-treated Cambisol sample. *Kt* = kaolinite.

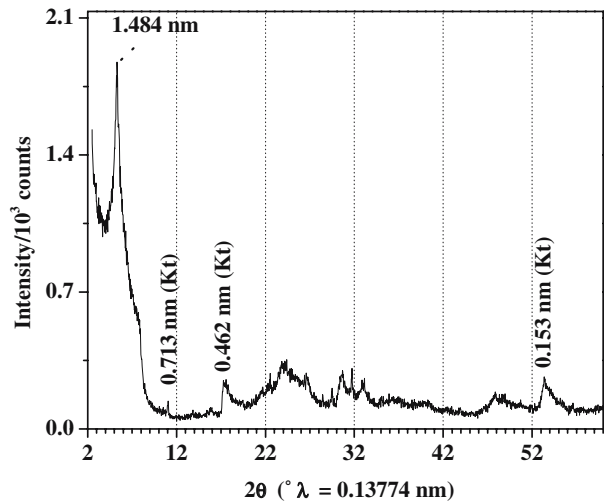
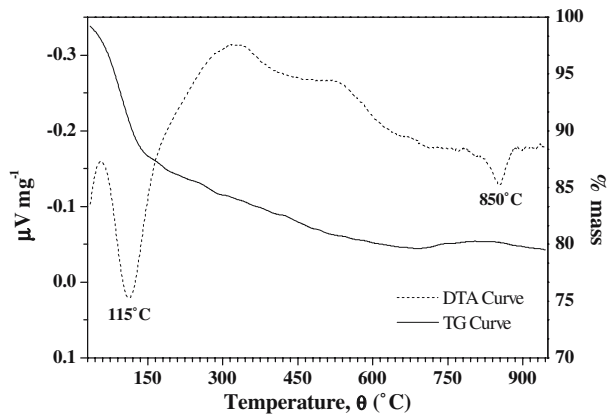


Figure 4 TG/DTA curve of the CBD-treated Cambisol sample.



Chemical analysis of the CBD-treated sample revealed high amounts of iron and magnesium, indicating some isomorphous substitution in kaolinite (iron for aluminum) and smectite (magnesium and/or iron for aluminum) (Table IV).

Table IV Chemical composition of the CBD-treated Cambisol sample

	Mass %											
Oxide	Al ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	LOI	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	Total
	8.61	0.53	1.37	18.19	1.08	18.09	8.75	6.36	2.62	29.31	2.27	97.48

LOI: loss on ignition.

Results from thermal analyses of the CBD-treated sample revealed (Figure 4) an endothermic peak at 115°C due to loss of adsorbed water and a small shoulder at 680–690°C, due to the loss of structural water. The endothermic peak at 850°C is characteristic of the transformation of smectite into other silicate phases, such as quartz [7,10].

4 Conclusion

The mineralogy of the clay fraction of the studied Cambisol consists mainly of goethite, maghemite, kaolinite, smectite, and accessory amounts of anatase. Chemical treatment with CBD effectively removed the iron oxides, but some goethite apparently resisted dissolution by this treatment. The major silicate minerals in this clay fraction are kaolinite and a 2:1 clay of the smectite group.

Acknowledgements Work financially supported by CNPq, CAPES and FAPEMIG (Brazil). The Fulbright Commission (US) and Capes (Brazil) supported a visit of JDF to the University of Illinois at Urbana-Champaign (USA).

References

1. Carmo, D.N., Curi, N., Resende, M.: Caracterização e Gênese de Latossolos a Região do Alto Paranaíba (MG). *Bras. Ciênc. Solo* **8**, 235–240 (1984)
2. Coey, J.M.D.: Magnetic properties of soil iron oxides and clay minerals. In: Stucki, J.W., Goodman, B.A., Schwertmann, U. (eds.) *Iron in Soils and Clay Minerals*, pp. 397–466. Reidel, Dordrecht (1988)
3. Deckers, J.A., Nachtergale, F.O., Spaargaren, O.C.: FAO, Rome (1988)
4. Fabris, J.D., Coey, J.M.D., Qi, Q., da N. Mussel, W.: Characterization of Mg-rich maghemite form tuffite. *Am. Mineral.* **80**, 664–669 (1995)
5. Ferreira, S.A.D., Santana, D.P., Fabris, J.D., Curi, N., Nunes Filho, E., Coey, J.M.D.: Relações entre magnetização, elementos traços e litologia de duas seqüências de solos do Estado de Minas Gerais. *Bras. Ciênc. Solo* **18**, 167–174 (1994)
6. Goulart, A.T., de Jesus Filho, M.F., Fabris, J.D., Coey, J.M.D.: Multiple iron-rich spinel phases and hematite in a magnetic soil developing on tuffite. *Phys. Chem. Miner.* **25**, 63–69 (1997)
7. Hatakeyama, T.: *Handbook of Thermal Analysis*. Wiley, New York (1998)
8. Jackson, M.L.: *Soil Chemical Analysis – Advanced Course*. Madison (1975) (published by the author)
9. Jeffery, P.G., Hutchison, D.: *Chemical Methods of Rock Analysis*. Pergamon, Oxford (1981)
10. Mackenzie, R.C.: *Differential Thermal Analysis. Fundamental Aspects*. Academic, London (1970)
11. Mehra, O.P., Jackson, M.L.: Iron Oxide Removal from Soils and Clays by a Dithionite–Citrate System Buffered with Sodium Bicarbonate. *Clays Clay Miner.* **7**, 317 (1960)
12. Murad, E., Jonston, J.H.: Iron oxides and oxyhydroxides. In: Long, G.J. (eds.) 629. Plenum, New York (1987)



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

Applied Clay Science xx (2007) xxx – xxx

www.elsevier.com/locate/clay

Characterization of a redox-modified clay mineral with respect to its suitability as a barrier in radioactive waste confinement

Alexandre S. Anastácio^{a,b}, Amina Aouad^{a,d}, Patrik Sellin^c, José Domingos Fabris^b,
Faïza Bergaya^d, Joseph W. Stucki^{a,*}

^a Department of Natural Resources and Environmental Sciences, University of Illinois, Urbana, IL 61801 USA

^b Department of Chemistry, Federal University of Minas Gerais, Campus Pampulha, Belo Horizonte-MG 31270-901, Brazil

^c Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Brahegatan 47, P.O. Box 5864, SE-102 40 Stockholm, Sweden

^d CRMD-CNRS Université d'Orléans, 1b Rue de la Férollerie, 45071 Orléans, France

Received 12 December 2006; received in revised form 18 May 2007; accepted 25 May 2007

Abstract

Engineered barriers for high-level nuclear waste (HLW) consist of excavated repositories in sub-surface rock formations where canisters holding the radionuclide are stored. Clay minerals, particularly the swelling 2:1 types, are used as backfill material, both in the canisters and in the bore hole, in order to prevent radionuclide transport to surrounding groundwater. One of the most important risks that can occur is the corrosion of the canister, which could be coupled with reduction of iron (Fe) in the clay structure. Such changes could greatly decrease the long-term stability of the clay and, consequently, of the barriers themselves. In order to test the potential effects of such redox interactions, an Fe-bearing clay mineral from a commercial source located in the Kutch region, India, was selected for study. This particular mineral is one of the candidate clay minerals to serve as such a barrier material, and is the one with the largest structural Fe content. Results from it should, therefore, provide maximum insight into the potential effects of redox interactions between the barrier and its surroundings. The unaltered clay was characterized by X-ray powder diffractometry (XRD), thermal gravimetric analysis (TGA/DTGA), Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy, and variable-temperature Mössbauer spectroscopy. The chemically reduced and reoxidized forms of the clay were characterized by variable-temperature Mössbauer spectroscopy and chemical analysis. In the unaltered state the clay is comprised of smectite, maghemite, superparamagnetic goethite, and hematite, with a possible trace of kaolinite. In the reduced state the Fe (oxyhydr) oxides were dissolved. Upon reoxidation no six-line pattern was observed, indicating that the Fe remained only in the structure of the silicates. The final structure of the reduced–reoxidized clay contained more defects than the original clay, as revealed by greater quadrupole splitting values for structural Fe(III) in the clay. These findings indicate that upon exposure to natural redox cycles the Kutch clay could undergo permanent changes in its mineralogical composition and clay mineral structure, but further study is required to ascertain the effects that such changes would have on its long-term stability as a barrier material.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Radioactive waste barriers; Reduction; Iron; Kutch clay; Stability

* Corresponding author. Fax: +1 217 244 7805.

E-mail address: jstucki@uiuc.edu (J.W. Stucki).

1. Introduction

High-level radioactive nuclear waste (HLW) consists of either spent nuclear fuel or products generated from its reprocessing and requires careful planning for long-term disposal and storage. One strategy being developed is to place the HLW in metal canisters which, in turn, are to be placed within excavated chambers in solid rock repositories well beneath the earth's surface. Typically bentonite (or bentonite–sand) is planned to be used as backfill emplaced within and around the metal canisters containing the HLW in order to serve as an isolating material to prevent migration of the radionuclide and water infiltration. Bentonite is a smectite-rich rock where montmorillonite is the major component. This kind of barrier is preferred for repositories because of its properties of low hydraulic conductivity and high cation exchange and adsorption capacities (Pusch, 1992). In order for bentonite barriers to perform their required functions, however, the smectite component must be stable over prolonged periods of time under potentially variable redox conditions. Alteration of montmorillonite to non-swelling 1:1 or 2:1 phyllosilicates could result in loss of swellability and of sorptive and cation exchange capacities.

Such alterations have an intrinsic relationship with iron (Fe) in the crystal structure of the mineral and the redox conditions surrounding it, both of which play a prominent role in determining clay structure and properties (see for example Stucki, 2006, Stucki et al., 2002, Lee et al., 2006). The swell ability of the clay decreases with increased Fe reduction level (Stucki et al., 1984a; Lear and Stucki, 1989) and superimposed layers tend to collapse one upon the other (Wu et al., 1989; Shen and Stucki, 1994). Cation exchange capacity increases markedly upon reduction (Khaled and Stucki, 1991; Chen et al., 1987; Lear and Stucki, 1989). These studies show that the reduction of Fe(III) to Fe(II) may result in an increase in layer charge and ordering in the *hk* lattice planes (Stucki and Tessier, 1991). Furthermore, aqueous suspensions of ferruginous smectite have an increased viscosity subsequent to Fe reduction due to increased interparticle attraction. Other associated processes also can occur in the barrier such as Si, Al, and Mg release in high pH due to solution leaking from the canisters. These cations can form new minerals such as zeolites and feldspathoids (Mashal et al., 2005).

In order to evaluate the potential influence of redox reactions *in situ* with products from canister corrosion, the effects of redox reactions on the candidate barrier clays must be evaluated. The objective of the present study was, therefore, to characterize the effects of redox reactions in a representative Fe-bearing barrier clay material in its oxidized, reduced, and reduced–reox-

idized states in order to understand its suitability under the types of conditions expected in nuclear repository barriers.

2. Materials and methods

Bentonite from the Kutch Region, India, was investigated in its as-received state from the Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company (sample #8939). This clay was selected because it has the largest Fe content among about one dozen candidate clay materials to form HLW barriers, and thus was believed to serve as a representative clay to magnify potential effects of redox alterations. Chemical reduction was performed by the method of Stucki et al. (1984b). About 30 mg of clay was suspended in 20 mL of ultra pure (18 Mohm-cm resistivity) water in a polycarbonate centrifuge tube and suspended by agitation for 24 h. Ten mL of a C–B buffer–2:1 (v:v) 1.2 M sodium citrate dihydrate to 1 M sodium bicarbonate–was added to the suspension. The sample tube thus prepared was placed into a water bath at 70 °C and sodium dithionite salt (150 mg) was added to the suspension immediately prior to sealing with a Teflon-lined septum cap. Oxygen-free nitrogen gas was introduced through the septum using a 22 gauge needle. A second needle was inserted through the septum to serve as a vent to maintain the contents of the tube at atmospheric pressure and to allow gaseous reaction products to escape the vessel. The reduction reaction was allowed to proceed for 4 h then was terminated by centrifuge washing at 12000 × *g* (SS-34 rotor in a Sorvall model RC 5C Plus centrifuge). The supernatant, which contained the residual products from the dithionite reduction reaction, was discarded and the sample pellet was washed four times with 0.5 mM NaCl solution which had been purged of O₂ using a Controlled Atmosphere Liquid Exchanger (Stucki et al., 1984b) in order to protect the sample from oxygen. The sample was freeze dried inside a glove box under anoxic conditions.

To prepare reoxidized samples, the same reduction procedure was followed, but after the last wash with 0.5 mM NaCl the sample was dispersed in 20 mL of deionized water and flushed with O₂ gas for 24 h at room temperature. The clay was separated by centrifugation and freeze dried.

The unaltered sample was characterized by X-ray powder diffractometry (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), differential thermal gravimetric analysis (TGA/DTGA), and variable-temperature Mössbauer spectroscopy. X-ray diffractograms were obtained with a Phillips PW 1830 X-ray generator (Cu K α radiation), PW 3020 $\theta/2\theta$ goniometer and proportional detector. Unoriented powders were analyzed at steps of 0.02° at 15 s/step in the 2θ range 2°–80°. Oriented samples were obtained by evaporating clay suspensions onto glass slides, which were then analyzed using a 0.04° step size and 5 s/step in the 2θ range 2°–40°. Oriented samples expanded with ethylene glycol were also prepared from samples that were Mg saturated with 1 mol L⁻¹ MgCl₂ for 12 h, washed 5 times with 0.1 mol L⁻¹, then placed inside a desiccator saturated with ethylene glycol vapor for 24 h.

FTIR spectra were obtained at a beam incident angle of 90° using a Midac M2000 FTIR spectrometer. Spectra (absorbance mode) were obtained from 50 scans with a nominal resolution of 2 cm^{-1} in the structural O–H stretching ($4000\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) and M–O–H deformation regions ($950\text{--}500\text{ cm}^{-1}$). For the M–O–H deformation region, samples were prepared as air-dried films (3 mg clay cm^{-2}) on ZnSe windows, then placed under vacuum for 24 h inside a controlled-atmosphere cell as described by Angell and Schaffer (1965) fitted with ZnSe windows (Janos Technologies, Inc., Keene, New Hampshire) to effect and preserve sample dehydration. For the O–H stretching region, the same procedure for sample preparation as above was used, except the amount of clay was decreased to $\sim 0.5\text{ mg cm}^{-2}$. Because the exact amount of sample in the beam was uncontrolled under these conditions, the spectra were normalized only to an arbitrarily chosen intensity value to allow easy comparison of relative peak positions.

Thermal analysis was performed in a Setaram model TG-DTA 92-18. The samples were heated at $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ in an argon atmosphere from room temperature until $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

In order to understand possible modifications in the clay structure under redox conditions, Mössbauer spectroscopy was used to characterize such changes in the reduced and reoxidized state. Mössbauer spectra were acquired in 1024 channels in transmission mode using a spectrometer supplied by Web Research, Inc. (Edina, Minnesota), with a drive system operating with a triangular waveform, thus giving mirror-image spectra which were then folded to produce a horizontal background. The gamma-ray source was ^{57}Co , dispersed as 10% in a Rh foil, with a nominal strength of 50 mCi (1.85 GBq) (Ritverc GmbH, St Petersburg, Russia). Sample temperature was controlled at 4, 77, or 298 K with a Janis Model SHI-850-5 (Janis Research Co., Inc., Wilmington, Massachusetts) closed-cycle cryostat. Samples were admixed with sugar to give a beam-intercept concentration of about 7 mg Fe cm^{-2} . Experimental data were fitted using Lorentzian-shaped lines. Isomer shifts were calculated relative to a $7\text{-}\mu\text{m}$ thick Fe foil at room temperature.

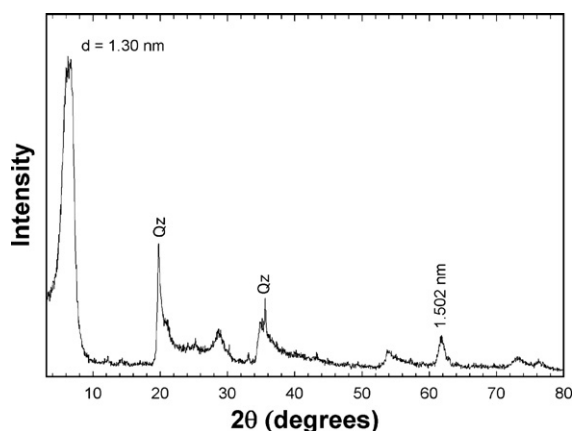


Fig. 1. X-ray powder diffractogram of unaltered Kutch clay with natural cation saturation.

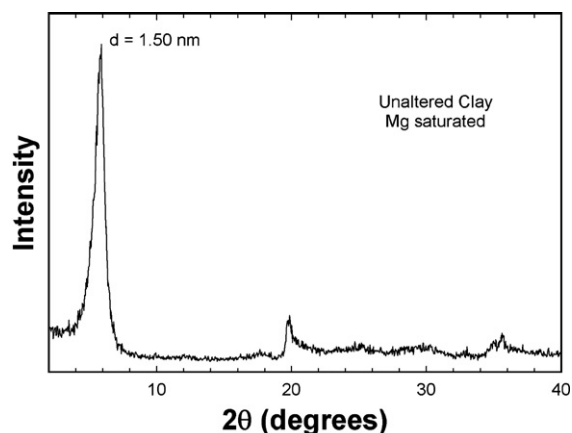


Fig. 2. X-ray powder diffractogram of unaltered, Mg-saturated Kutch clay.

The structural Fe(II) and total Fe contents in the clay were also determined by wet chemical analysis using the phenanthroline method (Komadel and Stucki, 1988; Amonette and Templeton, 1998).

3. Results and discussion

3.1. Unaltered Kutch clay

Wet chemical analysis found the Fe(II) and total Fe contents to be 0.18 mmol g^{-1} and 1.36 mmol g^{-1} , respectively. The Fe was distributed in a ratio of about 3:1 between the structure of the silicate and other Fe-bearing phase(s), respectively (see Table 4 below).

XRD analysis of the unaltered Kutch clay (Fig. 1) revealed a broad d_{001} peak at 1.2 nm , characteristic of 2:1 clay minerals, and a small reflection at 0.72 nm , characteristic of interstratification of the smectite. The

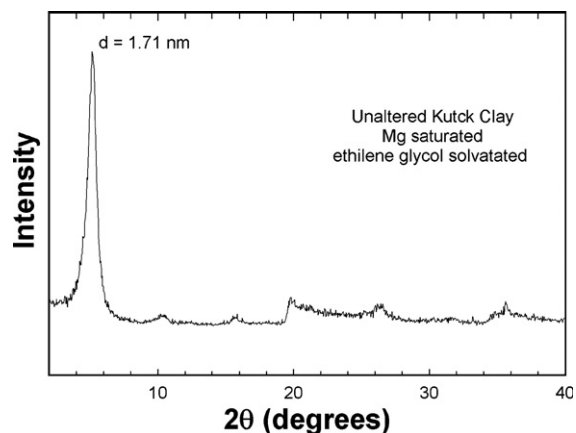


Fig. 3. X-ray powder diffractogram of unaltered Kutch clay, Mg-saturated and ethylene glycol solvated.

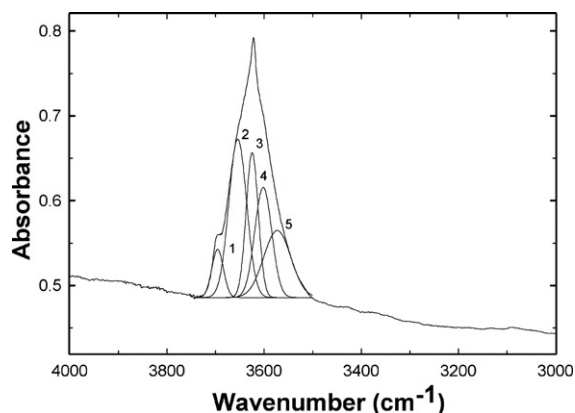


Fig. 4. Deconvolution of the infrared O–H stretching band of unaltered Kutch Clay (see Table 1 for band assignments).

2:1 clay mineral fraction was confirmed to be smectite, as indicated by the 1.50 nm peak in the Mg-saturated, air-dried sample (Fig. 2) and the 1.71 nm peak (Fig. 3) after Mg saturation and ethylene glycol solvation (MacEwan and Wilson, 1980). The peak at 0.150 nm for the d_{060} reflection (Fig. 1) indicates that the smectite is dioctahedral (Moore and Reynolds, 1989).

Infrared spectroscopy is a powerful tool to give complementary information to XRD for materials that lack good crystallinity. Spectra of the Kutch clay (flushed with D_2O under vacuum to remove adsorbed H_2O) in the OH stretching region (Fig. 4) consisted of a sharp band centered at 3622 cm^{-1} .

Deconvolution of this band using Gaussian curves revealed five peaks. The component band at 3696 cm^{-1} was assigned to kaolinite and the other bands corresponded to paired cation environments for the OH groups of AlAl, AlMg, AlFe, and FeFe in the octahedral sheet of the smectite (Table 1).

Table 1

Positions and relative spectral areas of the OH-stretching and bending bands of unaltered Kutch clay

Band	Assignment	Position (cm^{-1})	Peak area (%)
O–H stretching region			
1	OH kaolinite	3696	6.4
2	AlAlOH	3654	31.9
3	AlMgOH	3624	19.9
4	FeAlOH	3602	21.2
5	FeFeOH	3573	20.6
M–O–H bending region			
1	Inner hydroxyl in kaolinite	947	n/a
2	AlAl–O–H in smectite	911	n/a
3	AlFe–O–H in smectite	874	n/a
4	FeFe–O–H in smectite	838	n/a
5	Si–O in amorphous silica	794	n/a
6	Si–O framework stretching	695	n/a

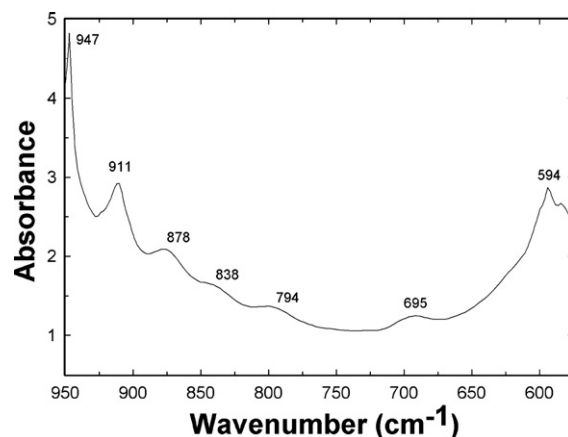


Fig. 5. Infrared spectrum of unaltered Kutch clay in the M–O–H bending region.

Multiple components were also observed in the spectra of the M–O–H bending region (Fig. 5, Table 1). The band at 947 cm^{-1} is assigned to the vibrations of inner hydroxyl groups of kaolinite (Farmer and Russell, 1964), but this assignment is tenuous because the level of kaolinite required to produce this band appears much greater than supported by either the O–H stretching region or the XRD results. The band at 911 cm^{-1} is typical of AlAl–O–H bending in smectite; 878 cm^{-1} , to AlFe–O–H; and 838 cm^{-1} , to FeFe–O–H groups. The band at 794 cm^{-1} may be due to amorphous silica and the band at 695 cm^{-1} is assigned to the stretching of the Si–O bond in the silicate framework.

Thermal gravimetric analysis of the Kutch clay (Fig. 6) revealed an endothermic peak at $110\text{ }^\circ\text{C}$, due to removal of externally adsorbed water, and a broad, endothermic peak at $480\text{ }^\circ\text{C}$, which is due to dehydroxylation of the clay structure. The dehydroxylation peak can be attributed to one or both of two overlapping contributions.

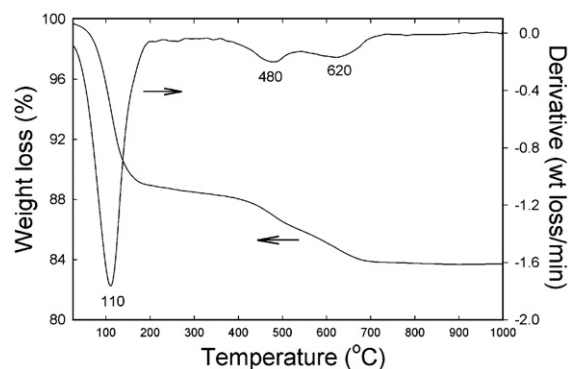


Fig. 6. Thermal gravimetric (TG) and differential thermal gravimetric (DTG) curves of unaltered Kutch clay.

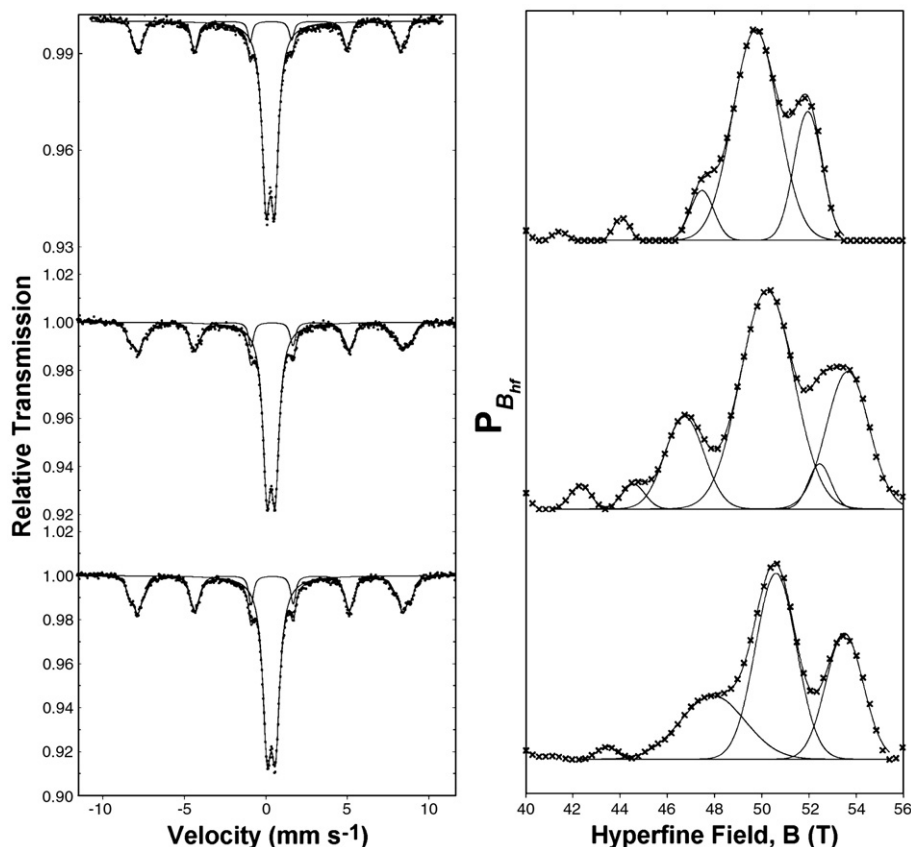


Fig. 7. Mössbauer spectra of unaltered Kutch clay (left side) at 298 K (top), 77 K (center), and 4 K (bottom) with corresponding distributions of the magnetic hyperfine field (right side).

One could be the dehydroxylation of kaolinite; the other, the dehydroxylation of Fe-bearing smectite. This temperature range is sensitive to the isomorphous substitution of Fe for Al in the structure of smectite and, given the small amount of kaolinite in the sample, corroborates the presence of FeFe pairs in the octahedral sheet of the smectite as suggested by the infrared spectra. At 620 °C a second endothermic dehydroxylation peak was observed, indicating that AlAl clusters are also present in the octahedral sheet.

Mössbauer spectroscopic analysis found Fe to be in both silicate and oxide phases. At room temperature (Fig. 7, Table 2) the spectrum contained a prominent central doublet, contributing 68% of the total absorption area. This central doublet was fitted with one Fe(III) site corresponding to octahedral coordination in the silicate structure of smectite, but could also contain a superparamagnetic Fe (oxyhydr)oxide. The six-line pattern is attributed to hematite and maghemite. The presence of the latter was corroborated by attraction of the sample to

a hand magnet at room temperature. At lower temperatures (77 K and 4 K) the area of the six-line pattern increased at the expense of the central doublet and became more complex, indicating superparamagnetic behavior in the Fe oxide phases and the presence of a third mineral phase. Hyperfine parameters associated with the third phase were consistent with superparamagnetic goethite. The hematite component failed to

Table 2
Mössbauer hyperfine parameters of unaltered Kutch clay

Temperature	Site	δ (mm s ⁻¹)	Δ or 2ϵ (mm s ⁻¹)	B_{hr} (T)	Relative area (%)
298 K	Fe(III)	0.33	0.53	–	71
	Sextet*	0.29	–0.11	50.3(1)	29
77 K	Fe(III)	0.43	0.52	–	63
	Sextet*	0.41	–0.10	50.3(1)	37
4 K	Fe(III)	0.44	0.52	–	61
	Sextet	0.42	–0.11	50.6	39

* Average values from hyperfine field distribution analysis.

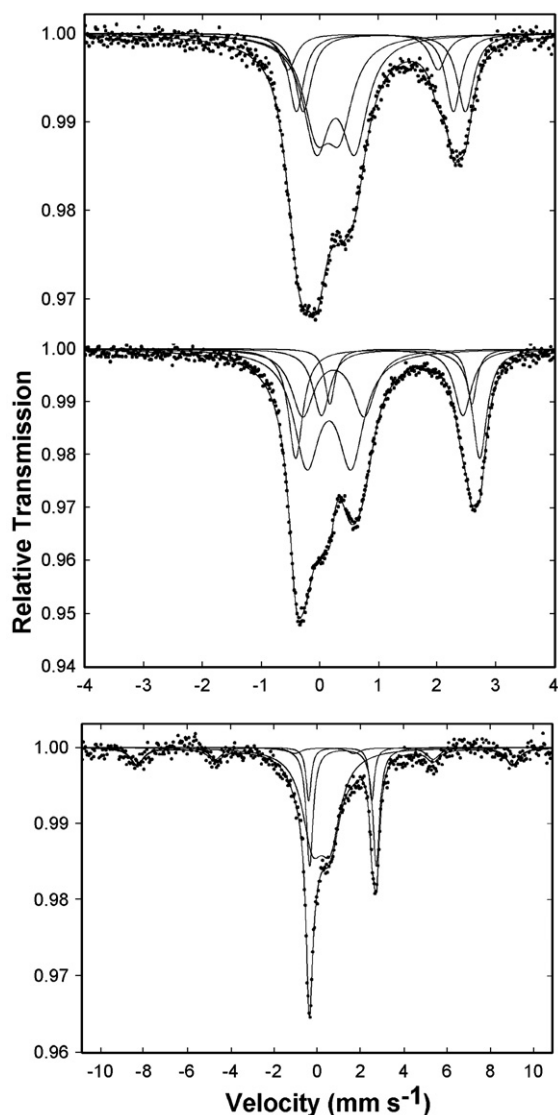


Fig. 8. Mössbauer spectra of reduced Kutch clay at 298 (top), 77 (center), and 4 K (bottom). Notice the different scale on the abscissa at 4 K.

undergo the Morin transition (inversion in the magnetic moment from parallel to perpendicular to the *c*-axis) as indicated by no change in the sign of the quadrupole shift (2ϵ) between the spectra obtained above (298 K) and below (77 K and 4 K) the Morin transition temperature of 265 K. This may be explained as being due to small particle-size hematite.

3.2. Reduced Kutch clay

Reduction of Kutch clay dissolved about 27% by weight of total Fe from the sample (Table 4). Mössbauer spectra at 4 K (Fig. 8) revealed, however, a small sextet

Table 3
Mössbauer hyperfine parameters of reduced Kutch clay

Temperature	Site	δ (mm s ⁻¹)	Δ or 2ϵ (mm s ⁻¹)	B_{hf} (T)	Relative area (%)
298 K	Fe(III)	0.38	0.54	–	34
	Fe(III)	0.26	0.39	–	28
	Fe(III)	0.85	2.56	–	7
	Fe(II)	1.05	2.68	–	15
	Fe(II)	1.11	2.77	–	16
77 K	Fe(III)	0.27	0.75	–	37
	Fe(III)	0.35	1.05	–	20
	Fe(II)	1.50	2.42	–	7
	Fe(II)	1.35	2.41	–	15
4 K	Fe(II)	1.27	3.14	–	16
	Fe(III)	0.33	0.82	–	53
	Fe(II)	1.32	3.08	–	25
	Fe(II)	1.19	2.92	–	8
	*	0.45	0.02	53.8	14

* Assigned to slow paramagnetic relaxation (Murad et al., 2002).

(10%) in the spectrum, even though all of the Fe oxide phases should have been dissolved. This sextet may, therefore, have arisen from a non-Fe oxide source. One such possibility is that it derived from magnetic order among Fe(III) ions in the silicate structure; the other possibility is that it came from slow paramagnetic relaxation of the Fe (Murad et al., 2002). The relatively large magnetic field of 53.8 T strongly indicates this component is more likely due to the latter because the expected hyperfine field for magnetically ordered smectite is much smaller.

The Fe(III) sites in the silicates (Fig. 8, Table 3) became more distorted upon reduction, as evidenced by the greater quadrupole splitting values (Komadel et al., 1995). An increase in the number of sites required to obtain a satisfactory fit for the Fe in the reduced clay indicated also that the Fe environment was more heterogeneous or distorted compared to the unaltered clay. This is probably due to partial dehydroxylation of

Table 4

Comparisons of Fe(II) and total Fe contents of unaltered, reduced, and reduced–reoxidized Kutch clay as measured by chemical analysis and Mössbauer spectroscopy (MS) at 298 K and 77 K

Kutch	Chemical analysis	MS at	
		298 K	77 K
	Total Fe% wt (SD)	Fe(II)/total Fe% (SD)	Fe(II)/total Fe% (SD)
Unaltered	7.6 (1)	1.1 (2)	0
Reduced	5.55 (1)	42.55 (6)	38
Reoxidized	5.4 (1)	3.53 (3)	4

SD=errors in the last digit of the reported measurement.

* From Mössbauer spectrum at 4 K.

the structure (Stucki and Roth, 1977; Lear and Stucki, 1989).

Ratios of Fe(II):total Fe in the reduced Kutch clay measured by chemical analysis and Mössbauer spectroscopy (Table 4) differed by about 5% if the room temperature spectrum was used and by about 0.5% using the 77 K spectrum. Such variations are clearly due to differences in the temperature dependence of the recoil-free fractions of Fe(II) and Fe(III) (De Grave and Van Alboom, 1991; Eeckhout and De Grave, 2003).

3.3. Reoxidation of Kutch clay

Upon reoxidation any magnetically ordered phase (such as iron (oxyhydr)oxides) that was previously present in the unaltered state, even at 4 K, disappeared (Fig. 9). This confirms the conclusion stated above that the sextet observed at 4 K in the reduced sample derived from a source other than an Fe oxide phase that resisted reductive dissolution.

The Fe(II) in the reduced state was largely reoxidized (Table 5), with the residual being only about 1% as determined by chemical analysis and about 3% determined by Mössbauer spectroscopy (assuming equal recoil-free fractions for Fe(II) and Fe(III)). The absence of any magnetic phase indicated that dissolution and subsequent leaching of the Fe-bearing (oxyhydr)oxides from the clay is an irreversible process with even just one reduction–reoxidation cycle. Although chemical reduction performed in the laboratory is stronger than possible reactions in the field, several natural cycles in nuclear waste barriers could change the structure and the properties of the clay if several redox cycles were to occur in such repositories. Another difference in the barrier environment between laboratory and field conditions is that leaching in the field may be minimal, so dissolved Fe(II) could reprecipitate rather than be

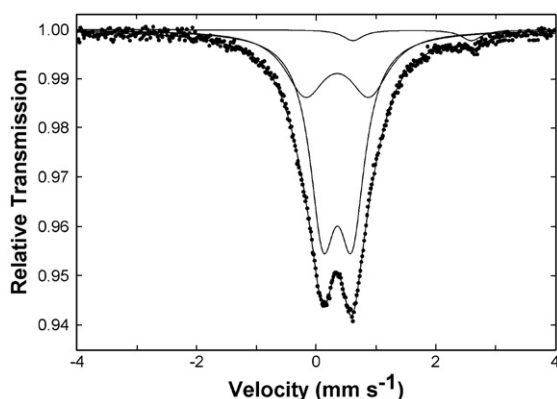


Fig. 9. Mössbauer spectrum of reduced–reoxidized Kutch clay at 4 K.

Table 5

Mössbauer hyperfine parameters of reduced–reoxidized Kutch clay at 4 K

Site	δ (mm s ⁻¹)	Δ (mm s ⁻¹)	Relative area (%)
Fe(III)	0.47	0.48	64
Fe(III)	0.46	1.07	33
Fe(II)	1.71	1.98	3

removed from the system, as occurred under laboratory conditions.

4. Conclusions

Diocahedral smectite is the principal silicate component of Kutch clay, with perhaps a trace of kaolinite. The macroscopic magnetic behavior of the sample (attraction by a hand magnet) is due to the presence of maghemite, but hematite and superparamagnetic goethite are also present. The presence of these Fe-bearing minerals accounts for about one-fourth of the total Fe content of the sample, and the smectite Fe content is unusually large (~5.5% of sample mass).

Upon reduction, partial dissolution of the Fe-bearing minerals (iron (oxyhydr)oxides) and introduction of defects in the silicate structure occurred. With reoxidation the Fe(III) state in the smectite was largely restored, but the environment of the Fe was more distorted. The Fe (oxyhydr)oxides, on the other hand, were completely and irreversibly removed by the reduction and washing processes. In an actual HLW repository the reductively dissolved Fe could, however, persist in the vicinity of the original backfill material due to slow leaching from the system. These findings indicate that the structure of Kutch clay—one potential material for use as a barrier in HLW disposal—likely will be affected and altered by redox cycles in the barrier environment, which in turn will adversely affect the long-term stability of the barrier.

Acknowledgments

The authors thank the Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company and the International Collaborative Agreement between the University of Illinois (UIUC) and the French National Research Agency (CNRS) for financial support of this study.

References

- Amonette, J.E., Templeton, J.C., 1998. Improvements to the quantitative assay of nonrefractory minerals for Fe (II) and total Fe using 1,10-phenanthroline. *Clays and Clay Minerals* 46, 51–62.

- Angell, C.L., Schaffer, P.C., 1965. Infrared spectroscopic investigations of zeolites and adsorbed molecules I Structural OH groups. *Journal of Physical Chemistry* 69, 3463–3470.
- Chen, S.Z., Low, P.F., Roth, C.B., 1987. Relation between potassium fixation and the oxidation state of octahedral iron. *Soil Science Society of America Journal* 51, 82–86.
- De Grave, E., Van Alboom, A., 1991. Evaluation of ferrous and ferric Mössbauer fractions. *Physics and Chemistry of Minerals* 18, 337–342.
- Eeckhout, S.G., De Grave, E., 2003. Evaluation of ferrous and ferric Mössbauer fractions part II. *Physics and Chemistry of Minerals* 30, 142–146.
- Farmer, V.C., Russell, J.D., 1964. The infra-red spectra of layer silicates. *Spectrochimica Acta* 20, 1149–1173.
- Khaled, E.M., Stucki, J.W., 1991. Fe oxidation state effects on cation fixation in smectites. *Soil Science Society of America Journal* 55, 550–554.
- Komadel, P., Madejova, J., Stucki, J.W., 1995. Reduction and reoxidation of nontronite — questions of reversibility. *Clays and Clay Minerals* 43, 105–110.
- Komadel, P., Stucki, J.W., 1988. Quantitative assay of minerals for Fe(II) and Fe(III) using 1, 10-phenanthroline: III A rapid photochemical method. *Clays and Clay Minerals* 36, 379–381.
- Lear, P.R., Stucki, J.W., 1989. Effects of Fe oxidation state on the specific surface area of nontronite. *Clays and Clay Minerals* 37, 547–552.
- Lee, K., Kostka, J.E., Stucki, J.W., 2006. Comparisons of structural Fe reduction in smectites by bacteria and dithionite: an infrared spectroscopic study. *Clays and Clay Minerals* 54, 195–208.
- MacEwan, D.M.C., Wilson, M.J., 1980. and intercalation complexes of clay minerals. In: Brindley, G.W., Brown, G. (Eds.), *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*. Mineralogical Society, London, pp. 197–248.
- Mashal, K., Harsh, J.B., Flury, M., 2005. Clay mineralogical transformations over time in Hanford sediments reacted with simulated tank waste. *Soil Science Society of America Journal* 69, 531–538.
- Moore, D.M., Reynolds Jr., R.C., 1989. Identification of clay minerals and associated minerals. In: Moore, D.M., Reynolds Jr., R.C. (Eds.), *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press, New York, pp. 202–240.
- Murad, E., Wagner, U., Wagner, F.E., Hausler, W., 2002. Thermal reactions of montmorillonite: a Mössbauer study. *Clay Minerals* 37, 583–590.
- Pusch, R., 1992. Use of bentonite for isolation of radioactive-waste products. *Clay Minerals* 27, 353–361.
- Shen, S., Stucki, J.W., 1994. Effects of iron oxidation state on the fate and behavior of potassium in soils. In: Havlin, J.L., Jacobsen, J. (Eds.), *Soil Testing: Prospects for Improving Nutrient Recommendations*. SSSA Special Publication, vol. 40. Soil Science Society of America, Madison, pp. 173–185.
- Stucki, J.W., 2006. Properties and behavior of iron in clay minerals. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science*. Elsevier, Amsterdam, pp. 429–482.
- Stucki, J.W., Roth, C.B., 1977. Oxidation-reduction mechanism for structural iron in nontronite. *Soil Science Society of America Journal* 41, 808–814.
- Stucki, J.W., Tessier, D., 1991. Effects of iron oxidation state on the texture and structural order of Na-nontronite gels. *Clays and Clay Minerals* 39, 137–143.
- Stucki, J.W., Low, P.F., Roth, C.B., Golden, D.C., 1984a. Effects of oxidation state of octahedral iron on clay swelling. *Clays and Clay Minerals* 32, 357–362.
- Stucki, J.W., Golden, D.C., Roth, C.B., 1984b. Preparation and handling of dithionite-reduced smectite suspensions. *Clays and Clay Minerals* 32, 191–197.
- Stucki, J.W., Lee, K., Zhang, L., Larson, R.A., 2002. Effects of iron oxidation state on the surface and structural properties of smectite. *Pure and Applied Chemistry* 74, 2145–2158.
- Wu, J., Low, P.F., Roth, C.B., 1989. Effects of octahedral iron reduction and swelling pressure on interlayer distances in Na-nontronite. *Clays and Clay Minerals* 37, 211–218.

1 **QUANTITATIVE ASSAY OF MINERALS FOR Fe²⁺ AND Fe³⁺: IV.**
2 **COMPARISON OF THE 1,10-PHENANTHROLINE AND FERROZINE**
3 **METHODS**

4 Alexandre S. Anastácio^{1,2}, Brittany Harris¹, Hae-In Yoo¹, José Domingos Fabris², and
5 Joseph W. Stucki^{1,3*}

6
7 ¹ Department of Natural Resources and Environmental Sciences, University of Illinois,
8 Urbana, Illinois, USA

9 ² Department of Chemistry, Federal University of Minas Gerais, Campus Pampulha, Belo
10 Horizonte, MG, Brazil

11 ³ Honorary University Professor of Natural Sciences, Institute for Advanced
12 Transdisciplinary Studies, Federal University of Minas Gerais, Campus Pampulha, Belo
13 Horizonte, MG, Brazil

14
15 * Corresponding author:

16 Joseph W. Stucki

17 W-321 Turner Hall

18 1102 S Goodwin Ave

19 Urbana, IL 61801 USA

20 Email: jstucki@uiuc.edu

21 ABSTRACT

22 The quantitative assay of clay minerals, soils, and sediments for Fe(II) and total
23 Fe is fundamental to understanding biogeochemical cycles occurring therein. The
24 commonly used ferrozine method was originally designed to assay extracted forms of
25 Fe(II) from microbially active systems, including sediments. It is becoming, however,
26 increasingly the method of choice to report the total reduced state of Fe in soils and
27 sediments. Since Fe in soils and sediments commonly exists in the structural framework
28 of silicates, extraction by HCl, as used in the ferrozine method, likely fails to solubilize
29 all of the Fe. The phenanthroline (phen) method, on the other hand, was designed to assay
30 silicate minerals for Fe(II) and total Fe and has been proven to be highly reliable. In the
31 present study potential sources of error in the ferrozine method were evaluated by
32 comparing its results to those obtained by the phen method. Both methods were used to
33 analyze two clay minerals and three soils for Fe(II) and total Fe. Results revealed that the
34 conventional ferrozine method under reports total Fe in samples containing Fe in silicates
35 and gives erratic results for Fe(II). The sources of error in the ferrozine method are: (1)
36 HCl fails to dissolve silicates and must be replaced with HF-H₂SO₄; and (2) if the analyte
37 solution contains Fe³⁺, the analysis for Fe²⁺ will be photosensitive and reported Fe(II)
38 values will be erroneously high. Another difficulty with the ferrozine method is that it is
39 tedious and highly labor intensive. For these reasons, *the phen method is preferred and*
40 *recommended*. Its procedure is much simpler, takes much less time, and avoids the errors
41 found in the ferrozine method. However, if the ferrozine method is to be used for systems
42 containing Fe in silicates, the minimal changes that must be made are that the procedure
43 be performed under dark or red light and that HF-H₂SO₄ replace HCl as the extraction
44 acid.

45

46 Keywords: ferrous, ferric, oxidation, reduction, silicate, soil, analysis

INTRODUCTION

47

48 Quantitative chemical analysis of clay minerals to reveal the oxidation state of
49 structural Fe is an essential aspect of characterizing the effects of Fe oxidation state on
50 important properties of soils, sediments, and clay minerals. A variety of methods have
51 been employed and examined (Amonette et al., 1994, 1998; Komadel and Stucki, 1988),
52 but the colorimetric methods have become the most widely used because of their
53 simplicity, accuracy, and precision. Among colorimetric methods, the phenanthroline
54 method (phen method, Stucki and Anderson, 1981; Stucki, 1981; Amonette and
55 Templeton, 1998; Komadel and Stucki, 1988; Amonette et al., 1998) has been commonly
56 used for the analysis of silicate minerals and the ferrozine method (Stookey, 1970) has
57 been widely used to analyze microbiologically modified soils and sediments (Lovley and
58 Phillips, 1986a). The phen method was developed primarily in the context of silicates,
59 whereas the ferrozine method was adopted for the realms of aqueous, biological, and
60 non-silicate mineral systems. In recent years, however, the ferrozine method has been
61 increasingly applied, largely without adaptation, to systems containing silicate minerals.

62 The phen method was designed for mineral systems and is robust in effecting
63 complete dissolution of Fe from the mineral matrix and determining both Fe(II) and total
64 Fe in the same dilution. It is also effective for biological and aqueous systems. Its
65 primary disadvantage is that the absorptivity of the tris-1,10-phenanthroline iron(II)
66 complex is about half that of the ferrozine Fe(II) complex, thus making the phen method
67 less sensitive than the ferrozine method.

68 As mentioned above, great strength of the phen method (Stucki and Anderson,
69 1981; Stucki, 1981; Amonette and Templeton, 1998; Komadel and Stucki, 1988) is that it

70 measures both Fe(II) and total Fe in the same solution. The measured chromophoric agent
71 in both the 1,10-phenanthroline and ferrozine methods is the respective complex with
72 Fe(II). Ferric complexes with these reagents are colorless and thus undetected, so total Fe
73 can be determined only if the Fe(III) is converted to Fe(II). In the phen method, this
74 reduction reaction is achieved photochemically or by the addition of the reducing agent
75 hydroxylamine hydrochloride. The basis for the photochemical reduction is described by
76 Stucki and Anderson (1981) and Stucki (1981), which, briefly, is that Fe(III) forms a
77 binuclear bridged complex (tetrakis(1,10-phenanthroline)- μ -oxodiiron(III)), with a formula
78 of $[(\text{phen})_2\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}(\text{phen})_2]^{4+}$ with 1,10-phenanthroline and is colorless. Upon exposure
79 to UV light in the presence of excess 1,10-phenanthroline, the binuclear complex is
80 photochemically reduced to the tris-1,10-phenanthroline Fe(II) complex, which is the
81 chromophoric agent (see also David et al., 1972; Wehry and Ward, 1971)

82 No photochemical reduction of Fe(III) in the ferrozine system has been reported,
83 but perhaps it exists. Lovley and Phillips (1986b) introduced the addition of
84 hydroxylamine hydrochloride into a parallel set of extraction solutions for the ferrozine
85 method in which total Fe is determined. This approach has the distinct disadvantage,
86 however, of almost doubling the effort and tedium required with this analysis.

87 The ferrozine method evolved as a method for identifying the various reactive
88 fractions of Fe in sediments, based on extraction protocols using ascorbic acid, acid
89 ammonium oxalate, dithionite, or HCl as extracting agents (Canfield, 1988; Kostka and
90 Luther, 1994). The first investigation in which microbiologically reduced Fe sediments
91 were analyzed with ferrozine was conducted by Sørensen (1982), who extracted Fe(II)
92 using a medium consisting simply of 0.1 % ferrozine solution in 50 mM HEPES buffer

93 adjusted to pH 7 with sodium hydroxide, which probably only achieved complexation of
94 Fe^{2+} that was already in solution. Lovley and Phillips (1986a) modified this extraction
95 method by adding a 0.5 N HCl solution in order to enhance solubility of the Fe from
96 mineral phases. Canfield (1988) and Kostka et al. (1994) calibrated the methods needed
97 to selectively extract amorphous Fe(III), crystalline Fe(III), Fe(II) in silicates, and acid
98 volatile sulfide (AVS) forms of Fe from salt marsh sediments and mineral samples. In
99 general, the more crystalline the Fe mineral phase, the greater the concentrations of HCl
100 required to effect Fe extraction, leading to a number of studies recommending 0.5, 1, 2,
101 or even 3 N HCl (Canfield, 1988; Leventhal and Taylor, 1990; Jolivet et al., 1992;
102 Wallmann et al., 1993; Zachara et al., 1998).

103 With regard to determining Fe(II) in silicate minerals, Kostka and Luther (1994)
104 successfully extracted Fe(II) from chlorite (an alumino-silicate clay mineral) using 0.5 M
105 HCl, followed by ferrozine complexation. They recognized, however, that total mineral
106 dissolution by HF-H₂SO₄ was necessary for the measurement of total Fe by ferrozine;
107 but, unfortunately, they measured only total Fe in the HF-H₂SO₄ extract, leaving open the
108 possibility that some non-HCl-extractable Fe(II) could have been present in the chlorite.

109 Over time the ferrozine method, with HCl as the extracting agent, has become
110 commonly used to assess the reduced state of Fe in microbiologically active soils and
111 sediments, including the level of Fe(II) in the silicates (Zachara et al., 2004; Kukkadapu
112 et al., 2005). Since Kostka and Luther (1994) made no claim of complete Fe(II)
113 extraction from chlorite by this method and current practice lacks the use of HF-H₂SO₄ to
114 determine total Fe(II) and total Fe, its reliability as a quantitative tool for assessing the
115 redox state of Fe in soils and sediments containing silicate minerals is in doubt. Such

116 uncertainty has significant consequences because of the current widespread use of the
117 method.

118 Another potential uncertainty of the ferrozine method is that Fe(III)-ferrozine
119 complexes could be photochemically transformed to Fe(II)-ferrozine if exposed to the
120 light, similar to the phenomenon observed with 1,10-phenanthroline (see above), thus
121 indicating a need for further procedural modifications for mixed-valent Fe systems. The
122 objectives of the present study were, therefore, to resolve these uncertainties by
123 comparing measurements of Fe(II) and total Fe in silicate minerals using both the phen
124 and ferrozine methods under controlled, but varied lighting conditions and with or
125 without the use of HF-H₂SO₄ in the extraction medium.

126 **MATERIALS AND METHODS**

127 The materials used in this study were standard reference clay minerals of varying
128 Fe(II) and total Fe contents and a soil with a mixture of clay minerals and Fe
129 (oxyhydr)oxides. The clay minerals were: ferruginous smectite (sample SWa-1, Source
130 Clays Repository of The Clay Minerals Society), and Upton, Wyoming, montmorillonite
131 (American Colloid Company). These clay samples were homoionically saturated with
132 Na⁺, dialyzed by centrifuge washing to a NaCl concentration of 5 x 10⁻⁴ M, and freeze
133 dried prior to use.

134 Soil samples were obtained from a saprolitic profile at Oak Ridge National
135 Laboratory (Petrie et al., 2003; North et al., 2004) and contained a mixture of Fe(II) and
136 Fe(III) in phyllosilicates and Fe(III) in (oxyhydr)oxides. These samples were suspended
137 in H₂O and incubated anaerobically for 27 days with or without the addition of either
138 glucose or ethanol as a carbon source to stimulate microbial growth (Akob et al., 2006).

139 The sample identified as RCM 2 received glucose, RCM 4 and RCM 5 received ethanol,
140 and RCM 7 received neither. Samples were frozen until ready for analysis, at which time
141 they were allowed to equilibrate at room temperature while maintained under anaerobic
142 conditions in their original septum-sealed bottles. An aliquot was removed with a syringe
143 needle and dried under N₂. Portions of the dried samples were then submitted to analysis
144 by the phen and ferrozine methods.

145 All samples were analyzed by phen and ferrozine methods as published by
146 Komadel and Stucki (1988) and Lovley and Phillips (1986a), respectively. For the phen
147 method, 20 to 30 mg of each sample was digested in a mixture of 2 mL of 10 % (w/w)
148 1,10-phenanthroline in ethanol, 12 mL of 3.6 M H₂SO₄, and 2 mL of 48 % HF for 30 min
149 in a boiling water bath (sample temperature nominally at 80 °C) in 100-mL
150 polypropylene centrifuge tubes. The solution was cooled and 10 mL of 10 % solution of
151 H₃BO₃ was added to quench excess F⁻ ions, then diluted with H₂O to 100 mL. Two mL of
152 each solution was then diluted 1:10 with 1 % sodium citrate buffer. All manipulations
153 were done in a dark room with red photographic lamps to avoid photochemical reduction
154 of the binuclear Fe(III)-phen complex to the Fe(II)-phen complex (David et al., 1972;
155 Wehry and Ward, 1971). The Fe(II) complex was then measured by UV-Visible
156 transmission spectroscopy at 510 nm. Total Fe was measured in the same solutions after
157 exposing them to UV-light for 2 h, which completely converted the tetrakis(1,10-
158 phenanthroline)-μ-oxodiiron(III) complex to tris-1,10-phenanthrolineiron(II).

159 The ferrozine method consisted of extraction of Fe from the sample for 1 h in
160 0.5 N HCl at room temperature. A 0.1-mL aliquot of each sample extract was pipetted
161 into the Fe(II) buffer solution, which was previously prepared by dissolution of 0.2 g of

162 Ferrozine in HEPES buffer adjusted to pH 7 with NaOH solution. A second 0.1-mL
163 aliquot was also transferred to the total Fe buffer, which was prepared by adding
164 hydroxylamine hydrochloride to the Fe(II) buffer. The absorbance of the resulting
165 solutions was measured at 562 nm.

166 The phen method was used without change as published (see above) and
167 represented the reference point with which results from the ferrozine method were
168 compared. The phen method was selected because of extensive previous studies which
169 have established its reliability and limitations (Amonette et al., 1994, 1998). Several
170 *hypotheses* were tested regarding the performance of the ferrozine method.

171 1. Replacing HCl with HF-H₂SO₄ would enhance the amount of Fe(II) and
172 total Fe detected in the sample extract, and thereby effect a more reliable assay.

173 2. Ferrozine-Fe(III) complexes are photochemically reduced by light, thus
174 causing erroneously high assays for Fe(II) in mixed-valent solutions that are unprotected
175 from the light.

176 3. Photochemical reduction may substitute for hydroxylamine hydrochloride
177 as the reducing agent in total Fe determinations by the ferrozine method.

178 To test these hypotheses, the following variations in the ferrozine method were
179 implemented under controlled light conditions:

180 1. The conventional ferrozine method as described above (identified here as
181 procedure F) was carried out under normal laboratory lighting conditions.

182 2. The extractant solution used in the ferrozine method was changed from
183 HCl to HF-H₂SO₄, the same mixture used in the phen method (identified here as
184 procedure F-HF).

207 solutions (in which presumably no Fe(III) is present) are exposed to the light (Komadel
208 and Stucki, 1988; Stucki, 1981).

209 The most important use of the conventional ferrozine method is to measure the
210 Fe(II) content of a mixed mineral system. In the present study, however, values for Fe(II)
211 found by this method were erratic, exceeding the phen method by as little as 20% or as
212 much as 1400%, or falling short of the phen method by 20% (Table 3). To explain these
213 discrepancies, first consider the outcome when the ferrozine method for Fe(II) is carried
214 out in the dark (Table 4, column F-D). In this case, the ferrozine values were consistently
215 in the range of 50 % to 60 % of the phen values. This confirms the great inadequacy of
216 HCl as an extracting agent of Fe(II) in silicate minerals.

217 Lighting conditions during analysis for Fe(II) greatly impact the results. When the
218 samples prepared in the dark were subsequently exposed to the light for 10 minutes
219 (Table 4, column F-10L), the value obtained increased by a minimum of about 20% to as
220 much as nearly 75%. Nevertheless, even though the values increased sharply, they still
221 failed to replicate the results from the phen method. In most cases the values were less
222 than found by phen, which was likely due to incomplete dissolution of the silicate and
223 thus incomplete recovery of structural Fe(II). In one case (sample RCM 5), however, the
224 value exceeded that of the phen method, indicating that the amount of Fe dissolved
225 exceeded the total Fe(II) content of the sample and some of the dissolved Fe(III) was
226 photochemically reduced to Fe(II), giving an erroneously high reading for Fe(II). Since
227 the conventional ferrozine method is carried out with no provision to protect the analyte
228 solutions from the light, similar discrepancies are expected and, indeed, are observed
229 (Table 3).

230 Ferrozine, being a polyaromatic molecule with some similarities to
231 phenanthroline, may form photosensitive complexes with Fe^{3+} , as observed for
232 phenanthroline (David et al., 1972; Wehry and Ward, 1971) and as highlighted and
233 exploited by Komadel and Stucki (1988), Stucki and Anderson (1981), and Stucki
234 (1981). As noted above, the addition of phenanthroline to a solution containing Fe^{3+}
235 yields the complex $[(\text{phen})_2\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}(\text{phen})_2]^{4+}$, but no such complexes have been reported
236 for Fe^{3+} -ferrozine. The observed photosensitivity reported here, however, indicates that
237 such a complex or complexes must exist (their characterization and/or identification was,
238 however, considered to be beyond the scope of the current study). The empirical evidence
239 for the photosensitivity of such uncharacterized Fe^{3+} -ferrozine species offers, therefore, a
240 reasonable explanation for the erratic nature of Fe(II) values reported in (Tables 3 and 4).

241 The large discrepancy that remains between the phen and ferrozine values (Tables
242 3 and 4), even after removing the photochemical effect, can be overcome by enhancing
243 mineral dissolution through the replacement of HCl with HF- H_2SO_4 . Results from sample
244 RCM 4 illustrate this effect (Figure 1) in which the observed Fe(II) content using
245 ferrozine with HF- H_2SO_4 reached about 95% of the phen method. Subsequent exposure
246 of the analyte solution to light increased the value by amounts proportional to the time of
247 exposure and light intensity, further illustrating the important need to protect the
248 solutions from light exposure.

249 **DISCUSSION AND CONCLUSIONS**

250 In view of the foregoing observations, results from studies using ferrozine to
251 measure Fe(II) in mixed-valent Fe mineral systems, and especially in silicates, likely
252 contain significant errors and should be viewed cautiously. At the least, researchers using

253 the conventional ferrozine method to assay mineral samples for Fe(II) should change to
254 HF-H₂SO₄ in the extractant solutions and perform the measurements in the dark or under
255 red photographic lights.

256 The conventional ferrozine method has three principal deficiencies when applied
257 to mineral systems. (1) it underestimates the total Fe content in silicate clay minerals; (2)
258 it sometimes overestimates and sometimes underestimates the Fe(II) content; and, (3) it is
259 much more tedious and time consuming compared to the phen method. The
260 underestimation of total Fe is due to HCl being unable to dissolve completely the silicate
261 clay minerals, leaving some Fe (both ferrous and ferric) in the solid phase and unable to
262 complex with ferrozine. Substituting HF-H₂SO₄ for HCl brings the results largely into
263 line with the phen method.

264 The overestimation of Fe(II) content in a mixed-valent Fe mineral system occurs
265 because the Fe(III)-ferrozine complex, which contributes no absorption at 562 nm, can be
266 photochemically reduced to the colorimetrically determined moiety (Fe(II)-ferrozine).
267 The published method says nothing about protecting analyte solutions from the light, so
268 overestimation of Fe(II) content will occur and probably has often occurred without being
269 reported.

270 Compared to the phen method, the ferrozine procedure is tedious and time
271 consuming, and separate solutions must be prepared for Fe(II) and total Fe. In the phen
272 method, these two values are obtained from the same diluted solution. The ferrozine
273 procedure states that each sample must be done in duplicate, one set of duplicates for Fe²⁺
274 measurement, and another for total iron measurement. Two different ferrozine buffers
275 have to be prepared, one with and one without the reducing agent, as well as the standard

276 solution. In order to keep within the standard curve, dilutions of small volumes (100 μ L)
277 must be performed with high accuracy and precision. In all, the method requires twice the
278 time as the phen method.

279 In view of all these factors, the phen method is recommended over the ferrozine
280 method.

281

282

ACKNOWLEDGMENTS

283 This study was supported in part by the University of Illinois, College of
284 Agricultural, Consumer, and Environmental Sciences, Office of Research; The Academy
285 of Applied Science; The Council for International Exchange of Scholars Fulbright
286 Foundation (fellowship to JDF); the National Science Foundation, Division of Petrology
287 and Geochemistry, Grant No. EAR 01-26308; and the Environmental Remediation
288 Science Program (ERSP), Biological and Environmental Research (BER), U.S.
289 Department of Energy, Grant No. DE-FG02-00ER62986, subcontract FSU F48792. The
290 authors thank Joel E. Kostka for supplying the soil samples.

291

REFERENCES

292 Akob, D.M., H.J. Mills, and J.E. Kostka. 2006. Metabolically active microbial
293 communities in uranium-contaminated subsurface sediments. *FEMS Microbiology*
294 *Ecology* doi: 10.1111/j.1574-6941.2006.00203.x (published online before print
295 version).

296 Amonette, J. E.; F. A. Khan; H. Gan; J. W. Stucki and A. D. Scott. (1994). Quantitative
297 oxidation-state analysis of soils. in: *Quantitative Methods in Soil Mineralogy, SSSA*
298 *Miscellaneous Publication*, (eds. Amonette, J. E. and Zelazny, L. W.), Soil Science

299 Society of America, Madison, Wisconsin. pp. 83-113.

300 Amonette, J. E.; Khan, F. A.; Gan, H.; Stucki, J. W. and Scott, A. D. (1998). Comparison
301 of oxidimetric, spectrophotometric, and Mössbauer-spectroscopic methods for
302 determination of Fe(II) in nonrefractory minerals. *Proceedings Eleventh International
303 Clay Conference*, Ottawa.

304 Amonette, J. E. and Templeton, J. C. (1998). Improvements to the Quantitative Assay of
305 Nonrefractory Minerals for Fe(II) and Total Fe Using 1,10-Phenanthroline. *Clays
306 Clay Min.* **46**, 51-62.

307 Canfield, D. E. (1988). Reactive iron in marine sediments. *Agrochimica* **31**, 619-631.

308 David, P. G.; Richardson, J. G. and Wehry, E. L. (1972). Photo-reduction of
309 tetrakis(1,10-phenanthroline)-mu-oxodiiron(III) complexes in aqueous and
310 acetonitrile solution. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 1333-1346.

311 Jolivet, J. P.; Belleville, P.; Tronc, E. and Livage, J. (1992). Influence of Fe(II) on the
312 formation of the spinel iron oxide in alkaline medium. *Clays Clay Min.* **5**, 531-539.

313 Komadel, P. and Stucki, J. W. (1988). Quantitative assay of minerals for Fe(II) and
314 Fe(III) using 1, 10-phenanthroline: III. A rapid photochemical method. *Clays Clay
315 Min.* **36**, 379-381.

316 Kostka, J. E. and Luther III, G. W. (1994). Partitioning and speciation of solid phase iron
317 in saltmarsh sediments. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **58**, 1701-1710.

318 Kukkadapu, R. K.; Zachara, J. M.; Fredrickson, J. K.; Kennedy, D. W.; Dohnalkova, A.

319 C. and Mccready, D. E. (2005). Ferrous Hydroxy Carbonate Is a Stable
320 Transformation Product of Biogenic Magnetite. *Am. Mineral.* **90**, 510-515.

321 Leventhal, J. and Taylor, C. (1990). Comparison of Methods to Determine Degree of
322 Pyritization. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 2621-2625.

323 Lovley, D. R. and Phillips, E. J. P. (1986a). Availability of ferric iron for microbial
324 reduction in bottom sediments of the freshwater tidal Potomac river. *Appl. Environ.*
325 *Microbiol.* **52**, 751-757.

326 Lovley, D. R. and Phillips, E. J. P. (1986b). Organic matter mineralization with reduction
327 of ferric iron in anaerobic sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* **51**, 683-689.

328 North, N. N.; Dollhopf, S. L.; Petrie, L.; Istok, J. D.; Balkwill, D. L. and Kostka, J. E.
329 (2004). Change in Bacterial Community Structure during In Situ Biostimulation of
330 Subsurface Sediment Contaminated with Uranium and Nitrate. *Appl. Environ.*
331 *Microbiol.* **70**, 4911-4920.

332 Petrie, L.; North, N. N.; Dollhopf, S. L.; Balkwill, D. L. and Kostka, J. E. (2003).
333 Enumeration and Characterization of Iron(III)-Reducing Microbial Communities
334 from Acidic Subsurface Sediments Contaminated with Uranium(VI). *Appl. Environ.*
335 *Microbiol.* **69**, 7467-7479.

336 Sørensen, J. (1982). Reduction of ferric iron in anaerobic, marine sediment and
337 interaction with reduction of nitrate and sulfate. *Appl. Environ. Microbiol.* **43**, 319-
338 324.

339 Stookey, L. L. (1970). Ferrozine -- a new spectrophotometric reagent for iron. *Anal.*
340 *Chem.* **42**, 79-81.

341 Stucki, J. W. and Anderson, W. L. (1981). The quantitative assay of minerals for Fe²⁺ and
342 Fe³⁺ using 1,10-phenanthroline. I. sources of variability. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **45**, 633-
343 637.

344 Stucki, J. W. (1981). The quantitative assay of minerals for Fe²⁺ and Fe³⁺ using 1,10-
345 phenanthroline. II. A photochemical method. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **45**, 638-641.

346 Wallmann, K.; Hennies, K.; König, I. and Petersen, W. (1993). New procedure for
347 determining reactive Fe(III) and Fe(II) minerals in sediments. *Limnol. Oceanogr.* **38**,
348 1803-1812.

349 Wehry, E. L. and Ward, R. A. (1971). Photoreduction of tris(1,10-
350 phenanthroline)iron(III). *Inorg. Chem.* **10**, 2660-2664.

351 Zachara, J. M.; Fredrickson, J. K.; Li, S.; Kennedy, D. W.; Smith, S. C. and Gassman, P. L.
352 (1998). Bacterial reduction of crystalline Fe³⁺ oxides in single phase suspensions and
353 subsurface materials. *Am. Mineral.* **83**, 1426-1443.

354 Zachara, J. M.; Kukkadapu, R. K.; Gassman, P. L.; Dohnalkova, A.; Fredrickson, J. K.
355 and Anderson, T. (2004). Biogeochemical transformation of Fe minerals in a
356 petroleum-contaminated aquifer. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 1791-1805.

357 **Table 1.** Total Fe content of clay mineral and soil samples analyzed by phen and
 358 conventional ferrozine (F) methods. (SD refers to standard deviation in last digits.)

Sample	phen (mmole/g) (SD)	F (mmole/g) (SD)
SWa-1	2.85 (8)	0.50 (6)
Upton	0.460 (8)	0.06 (1)
RCM 4	0.74 (3)	0.32 (1)
RCM 7	0.799 (7)	0.29 (1)

359

360

361

362

363 **Table 2.** Total Fe content by the ferrozine method as affected by HF-H₂SO₄ (HF) and
 364 lighting conditions. (SD refers to standard deviation in last digit.)

Samples	Phen	F	F-D	F-10L	F-HF-D	F-HF-10L	F-HF-24L
	mmole/g (SD)						
RCM 4	0.75 (3)	0.33 (1)	0.300 (5)	0.30 (2)	0.72 (2)	0.73 (2)	0.73 (2)
RCM 7	0.799 (7)	0.29 (1)	0.27 (2)	0.29 (2)	0.756 (3)	0.760 (4)	0.761 (4)

365 (D=0 minutes in light; 10L=10 minutes in laboratory light; 24L=24 hr exposure to UV

366 light)

367 **Table 3.** Iron(II) content of clay mineral and soil samples analyzed by phen and
 368 conventional ferrozine (F) methods. (SD refers to standard deviation in last digit.)

Sample	phen (mmole/g) (SD)	F (mmole/g) (SD)	F/phen (%)
SWa-1	0.018 (4)	0.26 (8)	1422
Upton	0.063 (2)	0.050 (5)	79
RCM 4	0.161 (5)	0.20 (3)	121
RCM 7	0.092 (1)	0.16 (1)	175

369

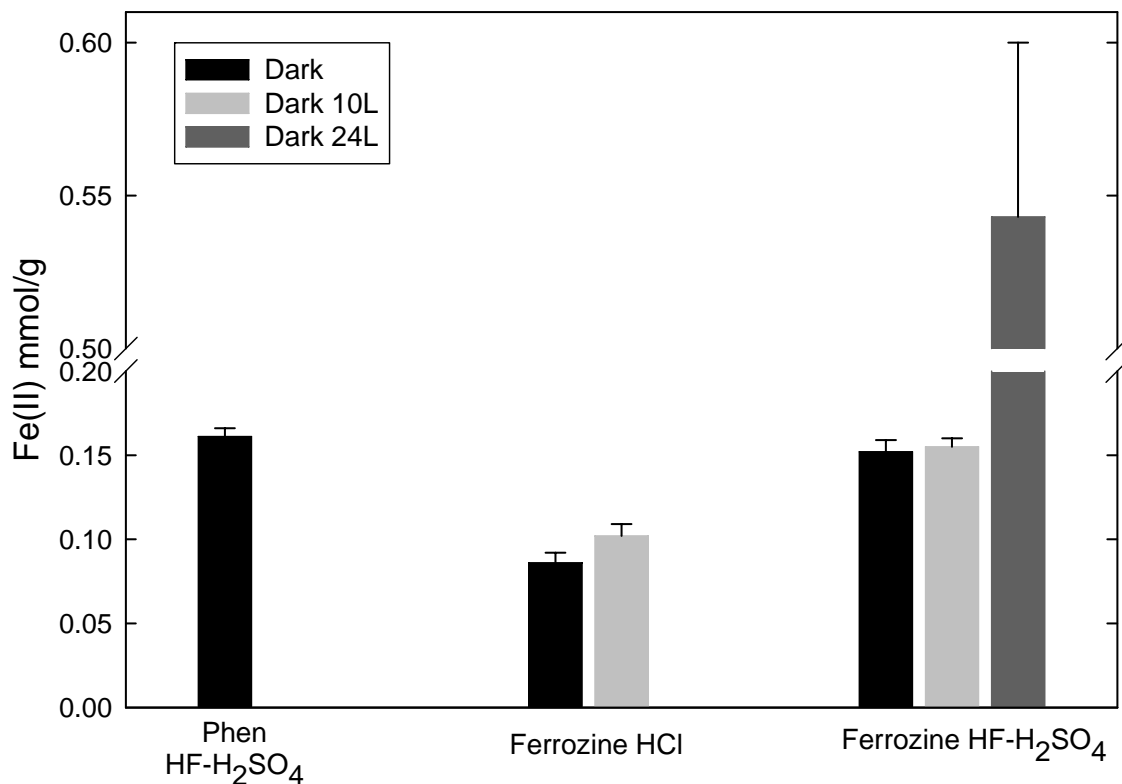
370

371

372 **Table 4.** Iron(II) content using the phen method, the ferrozine method in the dark (F-D),
 373 and exposure of ferrozine method to light for 10 minutes (F-10L). (SD refers to standard
 374 deviation in last digit.)

Sample	phen	F-D	F-10L
	mmole/g (SD)		
RCM 1	0.159 (6)	0.098 (5)	0.13 (1)
RCM 4	0.161 (5)	0.086 (6)	0.102 (7)
RCM 5	0.148 (0)	0.082 (9)	0.18 (4)
RCM 7	0.092 (1)	0.046 (7)	0.07 (1)

375



Method of Analysis and Acid Used

376

377 **Figure 1.** Iron(II) content of sample RCM 4 using the phen method (Phen HF-H₂SO₄),
 378 the conventional ferrozine method (Ferozine HCl), and the conventional ferrozine
 379 method with HF-H₂SO₄ replacing HCl as the extracting acid (Ferozine HF-H₂SO₄).
 380 Ferrozine analyses were performed in the dark and after exposure to light for 10 minutes
 381 (Dark 10L) and 24 hours (Dark 24L). The phen method for Fe(II) was always performed
 382 in the dark.

**A MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDY
OF ALUMINUM- AND IRON-PILLARED CLAY
MINERALS**

Amina Aouad^{1,2}, Alexandre S. Anastacio¹, Faiza Bergaya,² and Joseph W. Stucki¹

¹ Department of Natural Resources and Environmental Sciences, University of Illinois,
Urbana, Illinois

² CRMD CNRS-Université d'Orléans, 1b Rue de la Férollerie, 45071 Orléans, France

* Corresponding author:

Joseph W. Stucki

W-321 Turner Hall

1102 S Goodwin Ave

Urbana, IL 61801

Email: jstucki@uiuc.edu

ABSTRACT

The placement of metal oxide pillars between clay mineral layers modifies the physical-chemical properties of the clay, including surface area, acidity, and catalytic activity. Aluminum is the most commonly used pillar cation, but the use of iron (Fe) offers a distinct opportunity to expand the range of catalytic behavior. Laponite or montmorillonite was suspended in different pillaring solutions containing an Al/Fe oligomer with Fe:(Al+Fe) ratios ranging from 0 to 1. The Al oligomer was obtained by hydrolysis of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with NaOH at pH 4.4 and the Fe oligomer was prepared by FeCl_3 hydrolysis with Na_2CO_3 at pH 2.2. The pillared clay was obtained by adding the oligomer to the clay suspension, then heating to 300 °C for 3 h. The Fe oligomer and the pillared clay minerals were characterized by variable-temperature Mössbauer spectroscopy and chemical analysis. The unheated Fe oligomer was akaganeite, a Fe oxyhydroxide phase. Heating the Fe oligomer to 300 °C transformed the akaganeite to hematite, but no transformation occurred if heated after being added to the clay suspension. Mixing of Al and Fe oligomers in the pillaring solution had no effect on the magnetic hyperfine field of the Fe pillars, indicating that Al forms separate pillars rather than substituting for Fe in the akaganeite pillar. A small fraction (4 %) of the Fe pillar resisted reductive dissolution by citrate-bicarbonate-dithionite (CBD).

Keywords: Laponite, montmorillonite, akaganeite, Mössbauer spectroscopy, pillared clay, iron, aluminum

INTRODUCTION

The presence of metal-oxide pillars in clay minerals induces important changes in their catalytic behavior, which can be tailored toward specific industrial needs. Aluminum is the most commonly studied and used metal, forming the Keggin ion (Al_{13}), but Fe, although much less studied than Al, is also of much interest because it expands the possible range of pH- and/or redox-catalyzed reactions Carriazo *et al.* (2003) and Chirchi and Ghorbel (2002).

Several techniques such as Mössbauer spectroscopy, Temperature Programmed Reduction (TPR), Nuclear Magnetic Resonance (NMR), and Transmission Electron Microscopy (TEM) have been used to determine the nature, location, and redox properties of Fe in these pillars. Lee *et al.* (1989) interpreted line broadening in the Mössbauer spectrum to represent the presence of Fe(III) in octahedral sites with different symmetries. Only the high symmetric Fe(III) sites were observed in the reduced samples, which led them to conclude that, under reducing conditions, the less symmetric Fe(III) sites were reduced preferentially. Bakas *et al.* (1994), using mixed Al/Fe intercalant solution and redox conditions, showed that both the precursor and the pillared clays (PILC) contained Al-substituted lepidocrocite as the major iron phase, in addition to distorted octahedral Fe(III) sites in the clay structure. Heating converted this hydroxide to Al-substituted maghemite.

Different pillaring procedures lead to different iron phases in the pillars. Zurita *et al.* (1996), using iron acetate as the precursor solution, obtained only small amounts of hematite after heating the PILC. This phase was formed from free iron outside the structure of the pillared clay. No transformation of the pillars was observed.

Bergaya and Barrault (1990) reported that the structure of mixed Al/Fe-PILCs is similar to Al-PILC if the Fe:(Al+Fe) ratio is ≤ 0.5 , indicating isomorphic substitution of Al by Fe in the Keggin ion (Al pillar). Komadel *et al.* (1994) studied the stability of Al/Fe- and Fe-pillared montmorillonite during treatment with acids and complexing or reducing agents. Iron was more difficult to remove from the mixed Al/Fe-pillared montmorillonite than from the Fe-pillared montmorillonite, suggesting that Fe substituted for Al in the mixed Al/Fe pillars. Using a standard Wyoming montmorillonite (sample SPV), Mandalia *et al.* (1998) observed large interlamellar spaces in Al/Fe-pillared clays. Increasing the percentage of Fe decreased the surface area and created mesoporosity between the particles, leading to large interlayer repeat distances. Nanostructural analysis of this mixed pillared montmorillonite using High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) revealed different layer stackings depending on the Fe:(Al+Fe) ratio and the probability that various chemical species were present within a single interlayer space, Clinard *et al.* (2003). This was explained by the difference in pH of the Al and Fe oligomers used as precursors for the pillars, which could be a controlling factor in their decomposition. The alternating stacking sequence of small particles (few clay mineral layers) and Fe aggregates in the interlamellar space corresponded to the large XRD distances observed.

Except for Lee *et al.* (1989), missing from these studies is the direct characterization of Fe in the pillars. The purpose of this study was to close this gap by characterizing the Fe pillars in Al/Fe-pillared smectites using variable-temperature Mössbauer spectroscopy and differential chemical dissolution.

MATERIALS AND METHODS

Two smectites were used in this study: i) a synthetic hectorite: laponite, RD from Laporte - England, and ii) a Wyoming montmorillonite (SPV) received from Comptoir des Minéraux et Matières Premières (France). The oligomer pillaring solutions were prepared by the following methods:

i) Al₁₃ oligomer -- a solution containing Al hydroxide oligocations with an OH:Al ratio of 2.2 was prepared from 0.4 mol L⁻¹ AlCl₃.6H₂O and 0.4 mol L⁻¹ NaOH, then aged for seven days at room temperature before use.

ii) Fe oligomer , following the procedure of Rightor *et al.* (1991) -- Na₂CO₃ powder was added gradually to an aqueous solution of 0.2 mol L⁻¹ FeCl₃, up to a base/Fe ratio of 2. The resulting fresh oligomer was used immediately without ageing.

The pillared clay minerals (PILC) were prepared by adding different amounts of Al and Fe oligomers simultaneously to a 2 % suspension of the clay to give a metal:clay ratio of 10 mmol g⁻¹. The suspension was aged for one day at room temperature then the clay products were centrifuged and washed until Cl⁻ free (conductivity test). The intercalated clay mineral was dried by evaporation at room temperature and heated at 300 °C for 3 h.

The samples were treated by the oxalate or citrate-bicarbonate-dithionite (CBD) method. In the former, 0.250 g of clay was extracted with a mixture of 0.2 mol L⁻¹ ammonium oxalate and 0.2 mol L⁻¹ oxalic acid at pH 3 in the dark for 4 h (Schwertmann (1964) in order to remove poorly crystalline Fe(III). CBD extraction was performed following Mehra and Jackson (1960) to remove all free Fe(III) (hydr)oxides.

Mössbauer spectra were acquired in 1024 channels in transmission mode using a spectrometer supplied by Web Research, Inc. (Edina, Minnesota), with a drive system operating with a triangular waveform, thus giving mirror-image spectra which were then folded to produce a horizontal background. The gamma-ray source was ^{57}Co , dispersed as 10% in a Rh foil, with a nominal strength of 50 mCi (1.85 GBq) (Ritverc GmbH, St Petersburg, Russia). Sample temperature was controlled at 4, 77, or 298 K with a Janis Model SHI-850-5 (Janis Research Co., Inc., Wilmington, Massachusetts) closed-cycle cryostat. Experimental data were fitted using Lorentzian-shaped lines and Gaussian distributions of magnetic hyperfine fields and/or quadrupole splittings or shifts; isomer shifts were calculated relative to a 7- μm thick Fe foil.

Powder X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained using a Phillips Model PW 1830 X-ray generator (Cu K α radiation) and PW 3020 $\theta/2\theta$ goniometer equipped with a proportional counter detector. The dried oligomers were analysed at steps of 0.04° at 4s/step in the range of 10° to 80° 2 θ .

RESULTS AND DISCUSSION

Fe Oligomer

The room-temperature (298 K) Mössbauer spectrum for the unheated Fe oligomer powder exhibited a doublet which was fitted with three sites (Figure 1). Mössbauer parameters (Table 1) are consistent with akaganeite, where iron is in an octahedral configuration. Fitting with two sites according to Chambaere *et al.* (1978), Gotic *et al.* (1994), and Saric *et al.* (1998), for example, failed to give satisfactory results. Childs *et al.* (1980) fitted the spectra of a fluoride-containing akaganeite with

three components having similar quadrupole splittings, although they recommended a 2-site fit. Their third component could be explained by a large distortion in the component responsible for the outer doublet. Chambaere *et al.* (1979) also reported one fluoride containing akaganeite with a third component with a more distorted octahedral site (Table 1).

At 4 K, the Mössbauer spectrum of the unheated Fe oligomer (Figure 2) was dominated by a magnetically ordered pattern with a small paramagnetic phase contributing only 9% to the total area, which was probably due to impurities since the oligomer was undialyzed. The spectrum was fitted with four sites with hyperfine fields ranging from 46.6 T to 48.6 T (Table 1) with no parameter constraints. Barrero *et al.* (2006) and Garcia *et al.* (2004) explained the presence of four sites as being due to Fe distribution in the monoclinic ($I2/m$) akaganeite structure or distribution between Fe on the surface and in the bulk. The spectrum at 77 K exhibited similar behavior.

The X-ray powder diffractogram of the unheated Fe oligomer (Figure 3) confirmed the formation of akaganeite upon drying since the initial conditions of the oligomer solution (low pH and high chloride concentration) stabilize the akaganeite structure. Sodium chloride is present because the product was undialyzed.

Heating the oligomer at 300 °C for 3 h (the same conditions used in the pillaring process) transformed the akaganeite to hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Figure 3; Mössbauer spectrum not shown), with Mössbauer parameters at room temperature of $B_{hf} = 51.57(5)$ T, $\delta = 0.360(3)$ mm/s, and $\varepsilon = -0.22(1)$ mm/s. This transformation was also reported by Post *et al.* (2003).

Pillared Laponite

The oligomer structure appears to be preserved during the pillaring process. The room-temperature Mössbauer spectrum of 100 % Fe-pillared Laponite (Figure 4) was similar to the spectrum of the unheated oligomer, consisting of an inner (less distorted site) and outer (more distorted site) quadrupole doublet having parameters consistent with akaganeite (Table 2). Attempts to fit with three sites were unsuccessful. The intensity ratios of these two sites in the unheated oligomer and Fe-pillared samples were also similar, indicating that the structures are similar; so, the oligomer structure was largely preserved during the pillaring process. The quadrupole splittings of the outer doublets were also similar, but the inner-doublet quadrupole splitting increased upon pillaring, probably due to some increased distortion because of the loss of water and chlorine.

At 77 K, the doublets were only partially magnetically ordered in the pillared sample, whereas complete magnetic order was observed in the unheated oligomer. At 4 K, complete magnetic order was achieved in both samples. The preferred explanation for these differences in magnetic behavior between oligomer and the Fe phase in the pillared clay is that the magnetic domains in the pillars are much smaller than in the unheated oligomer, causing a decrease in the magnetic ordering temperature.

The hyperfine parameters (Table 2) again are consistent with akaganeite in the interlayer space or adsorbed onto the surface of laponite. Heating the oligomer in the presence of the clay precludes the transformation from oxyhydroxide (akaganeite) to oxide (hematite), as was observed with the isolated Fe oligomer, although more distortion in the sites could be observed. The structure of the intercalated oligomer

was, therefore, maintained during heating rather than being transformed into oxide pillars as proposed earlier by Pinnavaia (1983).

Extraction with Oxalate and CBD. Oxalate extraction had no apparent effect on the Mössbauer spectrum of Fe-pillared Laponite (Figure 5), even though the chemical analysis (Table 3) reported that this treatment removes $\sim 7\%$ (by weight) of the Fe. Perhaps a difference of only 7% of total Fe was insufficient to be detected in the Mössbauer spectrum.

Treatment with CBD removed almost all the Fe ($\sim 96\%$ by weight) from the sample (Table 3), leaving only a low-intensity paramagnetic Mössbauer spectrum at 4 K (Figure 6) fitted with 2 doublets. The location of this residual Fe remains unclear but the parameters show that the iron is in an octahedral configuration and the outer doublet may represent a strongly distorted site. One possibility is Fe(III) from portions of the pillars that were inaccessible to the CBD treatment and, thus, remained in small clusters. The second, although less probable possibility, is that, upon heating, Fe from the interlayer replaced some of the Mg or Li atoms in the octahedral sheet of the Laponite; but, Laponite is trioctahedral, so this possibility seems remote. A third, possibility is the formation of a Fe(II) sulfide mineral during CBD treatment, yielding a low spin state with a small quadrupole splitting similar to the spectrum shown in Figure 6. A fourth explanation may be that this is residual Fe(III) from the pillar which bonded directly to the structural OH group through the hexagonal hole of the laponite basal surface.

Effect of Aluminum. The maximum magnetic hyperfine field (B_{hf}) of the Fe pillars in Fe/Al-pillared Laponite was unchanged by the Fe:(Al+Fe) ratio within the error range

(Figure 7), indicating that separate Fe and Al pillars were formed rather than Al substituting for Fe in the akaganeite structure. This is direct evidence for discrete and separate phases of Al and Fe species in the pillars, as proposed by Lee *et al.* (1989), but differs from the conclusion reached by Komadel *et al.* (1994).

Montmorillonite

Unpillared Montmorillonite. At 298 and 77 K, the Mössbauer spectra of unpillared and unheated montmorillonite (Figure 8, spectra a and b) consisted of two doublets: one for Fe(III) and one for Fe(II). At 4 K (Figure 8, spectra c), a broad magnetically ordered sextet appeared, comprising about 16% of the spectral area. The six-line pattern was fitted with two sites with Mössbauer parameters of $\delta = 0.44 \text{ mm s}^{-1}$, $\varepsilon = 0.24$ and $B_{hf} = 54.1 \text{ T}$ for the first site, attributed to superparamagnetic hematite, and the second site attributed to maghemite ($\delta = 0.45 \text{ mm s}^{-1}$, $\varepsilon = -0.09$ and $B_{hf} = 50.6 \text{ T}$).

Heating the sample decreased the relative intensity of the Fe(II) doublet and introduced some magnetic order into the spectrum at 77 K (Figure 8, spectrum e). The loss of intensity in the Fe(II) doublet could be interpreted as either reoxidation or formation of a magnetically ordered Fe(II) phase. The former interpretation is favored because a magnetically ordered Fe(II) phase should have different hyperfine parameters than the Fe(III) (hydr)oxide phase; but, except for the apparent increase in magnetic ordering temperature, the spectrum lacks such additional complexity. The heating process leads to the formation of larger or better ordered clusters of the Fe (hydr)oxide phase(s), probably by oxidation and dehydration of these species, which accounts for the appearance of a sextet pattern at a higher temperature (77 K).

Pillared Montmorillonite

Mandalia *et al.* (1998) observed a basal spacing for $\text{Fe}/(\text{Al} + \text{Fe}) = 1$ at 7.6 nm, demonstrating successful intercalation of the iron species. Later, Clinard *et al.* (2003) showed by High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) that the structure would be more complex if iron species were to form aggregates. Such formation gives rise to the large basal spacing seen by XRD.

The 4-K Mössbauer spectrum of 100% Fe-pillared montmorillonite (Figure 9, spectrum a) revealed the presence of two components attributed to akaganeite. Oxalate treatment removed about 10% of the Fe from the sample (Table 4), which apparently was from the magnetically ordered phase because the relative intensity of the sextet to the doublet decreased (Figure 9). After CBD treatment, the spectrum had three components: one due to a small residuum from the magnetically ordered Fe pillar, one due to structural Fe(III) in the clay mineral, and one due to structural Fe(II) in the clay mineral. The enhanced intensity of the structural Fe(II) component relative to structural Fe(III) from 0.32 to 0.52 was due to chemical reduction by CBD (Table 4).

The Mössbauer spectra of 100% and 50% Fe-pillared montmorillonite show, as with Laponite, that no Al was incorporated into the structure of the Fe pillar, since the hyperfine field was unaffected by the Fe:Al ratio.

CONCLUSIONS

The main component of the isolated Fe oligomer is akaganeite, its structure being stabilized by the chloride in solution at the favored pH of 2.2. As the oligomer is heated it undergoes a phase transformation from akaganeite to hematite, but if heated in the presence of Laponite or montmorillonite, like during the pillaring process, the structure is

preserved as akaganeite. Altering the Fe:(Al+Fe) ratio in the pillaring process produces no change in the magnetic hyperfine field (B_{hf}) of the pillared Laponite or montmorillonite, indicating that no Al substitution occurred in the akaganeite pillars and that Al and Fe formed separate pillars or phases in the clay interlayer.

Pillars largely resisted dissolution by chemical treatment with oxalate, but CBD treatment dissolved most of the Fe in the pillars in both samples. In the Laponite, the small portion of Fe that remained (4%) after CBD treatment was probably due to residual Fe(III) from the pillar that was bonded to structural OH groups in the clay octahedral sheet. In the case of montmorillonite, the CBD treatment removed the pillars and reduced the octahedral Fe(III) to Fe(II) in the clay structure.

REFERENCES

- Bakas, T., Moukarika, A., Papaefthymiou, V. and Ladavos, A. (1994). Redox Treatment of an Fe/Al Pillared Montmorillonite. A Mossbauer Study. *Clays and Clay Minerals*, **42**, 634-642
- Barrero, C. A., Garcia, K. E., Morales, A. L., Kodjikian, S. and Greneche, J. M. (2006). New analysis of the Mössbauer spectra of akaganeite. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **18**, 6827-6840
- Bergaya, F. and Barrault, J. (1990). Mixed Al-Fe pillared laponites : Preparation, Characterization and their catalytic properties. Pp. 167-184 in: *Pillared Layered structures. Current trends and applications* (I. V. Mitchell, Eds). Elsevier Applied Science, CEE, 167-184 pp.
- Carriazo, J. G., Guelou, E., Barrault, J., M. Tatibouet, J. and Moreno, S. (2003). Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al-Cu or Al-Fe modified clays. *Applied Clay Science*, **22**, 303-308
- Chambaere, D., Govaert, A., Grave, E. D., Harts, G. and Robbrecht, G. (1979). A Mössbauer Effect Study of the Quadrupole Interaction in Paramagnetic Chlorine and

Fluorine containing β -FeOOH. *Journal de Physique*, **40**, C2-350-C2-352

Chambaere, D., Govaert, A., Sitter, J. d. and Grave, E. D. (1978). A Mössbauer Investigation of the Quadrupole Splitting in β -FeOOH. *Solid state communications*, **26**, 6570659

Childs, C., Goodman, B., Paterson, E. and Woodhams, F. (1980). The nature of iron in akaganeite (β -FeOOH). *Australian Journal of Chemistry*, **33**, 15-26

Chirchi, L. and Ghorbel, A. (2002). Use of various Fe-modified montmorillonite samples for 4-nitrophenol degradation by H₂O₂. *Applied Clay Science*, **21**, 271-276

Clinard, C., Mandalia, T., Tchoubar, D. and Bergaya, F. (2003). HRTEM image filtration: nanostructural analysis of a pillared clay. *Clays and Clay Minerals*, **51**, 421-429

Garcia, K. E., Morales, A. L., Barrero, C. A., Arroyave, C. E. and Greneche, J. M. (2004). Magnetic and Crystal Structure Refinement in Akaganeite Nanoparticle. *Physica B*, **354**, 187-190

Gotic, M., Popovic, S., Ljubescic, N. and Music, S. (1994). Structural-properties of precipitates formed by hydrolysis of Fe³⁺ ions in aqueous-solutions containing NO₃⁻ and Cl⁻ ions. *Journal of Material Science*, **29**, 2474-2480

Komadel, P., Doff, D. H. and Stucki, J. W. (1994). Chemical Stability of Aluminum-Iron and Iron-pillared Montmorillonite: Extraction and Reduction of Iron. *Journal of Chemical Society-Chemical Communications*, **10**, 1243-1244

Lee, W. Y., Raythatha, R. H. and Tatarchuk, B. J. (1989). Pillared-clay Catalysts Containing Mixed-metal Complexes. *Journal of Catalysis*, **115**, 159-179

Mandalia, T., Crespin, M., Messad, D. and Bergaya, F. (1998). Large interlayer repeat distance observed for montmorillonites treated by mixed Al-Fe pillaring solutions. *Chemical Communications*, **19**, 2111-2112

Pinnavaia, T. J. (1983). Intercalated Clay Catalysts. *Science*, **220**, 365-371

Post, J. E., Heaney, P. J., Dreele, R. B. v. and Hanson, J. C. (2003). Neutron and temperature-resolved synchrotron X-ray powder diffraction study of akaganéite. *American Mineralogist*, **88**, 782-788

Rightor, E. G., Tzou, M. S. and Pinnavaia, T. J. (1991). Iron oxide pillared clay with large gallery height: Synthesis and properties as a Fischer-Tropsch catalyst. *Journal of Catalysis*, **130**, 29-40

Saric, A., Music, S., Nomura, K. and Popovic, S. (1998). Microstructural properties of Fe-oxide powders obtained by precipitation from FeCl₃ solutions. *Material Science and Engineering*, **B56**, 43–52

Schwertmann, U. (1964). Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Photochemische Extraktion mit saurer Ammoniumoxalate- Lösung. *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde*, **105**, 194-202

Zurita, M. J. P., Vitale, G., Goldwasser, M. R. d., Rojas, D. and Garcia, J. J. (1996). Fe-pillared clays: a combination of zeolite shape selectivity and iron activity in the CO hydrogenation reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **107**, 175-183

Table 1. Mössbauer parameters of unheated Fe oligomer as a function of temperature.

Sample	T (K)	Assignment	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	ϵ (mm/s)	B_{hf} (T)	A(%)
Fe oligomer	4	Akaganeite	0.55	-	0.04	48.66	24
			0.47	-	-0.45	47.32	26
			0.42	-	-0.95	46.64	10
			0.51	-	0.07	47.23	31
			Doublet	0.47	0.48	-	-
	77	Akaganeite	0.36	-	-0.19	46.41	22
			0.49	-	-0.40	41.1	15
			0.44	-	-0.57	45.01	16
			0.58	-	-0.06	46.55	38
			Doublet	0.48	0.45	-	-
	298	Akaganeite	0.38	0.49	-	-	37
			0.38	0.79	-	-	36
0.40			1.08	-	-	27	

δ : isomer shift, Δ : quadrupole splitting, ϵ : quadrupole shift; B_{hf} : hyperfine field, A: sub spectrum area.

Table 2. Mössbauer parameters of 100% Fe-pillared Laponite.

Sample	T (K)	Assignment	δ (mms ⁻¹)	Δ (mms ⁻¹)	ε (mms ⁻¹)	B_{hf} (T)	A(%)
Pillared Laponite	4	Akaganeite	0.50	-	0.09	49.45	19
			0.51	-	-0.18	47.08	37
			0.22	-	-0.38	46.88	24
	298	Akaganeite	0.51	-	0.46	46.57	20
			0.34	0.61	-	-	36
			0.32	0.95	-	-	64

δ : isomer shift, Δ : quadrupole splitting, ε : quadrupole shift; B_{hf} : hyperfine field, A: sub spectrum area.

Table 3. Effects of oxalate and CBD treatments on Fe content of Fe-pillared Laponite.

Sample	Treatment	Total Fe (wt %)
Pillared Laponite 100% Fe	None	29.7
	Ammonium Oxalate	23.2
	CBD	3.8

Table 4. Iron content of Fe-pillared montmorillonite before and after oxalate and CBD treatments.

Sample	Treatment	Total Fe (wt %)
	None	31.1
Pillared montmorillonite 100% Fe	Ammonium oxalate	21.3
	CBD	2.8
Untreated montmorillonite	None	2.4
	Ammonium oxalate	2.5
	CBD	2.3

Table 5. Effect of Fe/Al on Mössbauer parameters in Laponite

Sample	Assignment	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	ε (mm/s)	B_{hf} (T)	A (%)
Laponite 50% Fe	Akaganeite	0.37	-	-0.14	49.21	37
		0.33	-	-0.65	45.62	6
		0.47		0.06	45.86	31
		0.65	-	0.0	49.25	26
Laponite 20% Fe	Akaganeite	0.58	-	-0.14	48.80	38
		0.42	-	-0.28	45.5	20
		0.31		-0.25	48.79	28
		0.59		0.84	48.09	13
	doublet	0.50	0.43	-	-	1

Table 6. Mössbauer parameters of 100% Fe-pillared montmorillonite at 4 K for different chemical treatments and Fe/(Fe + Al) ratios

Sample	Assignment	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	ε (mm/s)	B_{hf} (T)	A (%)
Mt 100% Fe untreated	Akaganeite	0.46	-	-0.02	44.4	21
		0.49	-	-0.08	48.05	35
		0.45		-0.57	48.22	18
		0.52	-	0.72	48.30	22
	doublet	0.22	0.72	-	-	3
Mt 100% Fe oxalate	Akaganeite	0.49	-	-0.09	49.05	35
		0.45	-	-0.10	47.08	40
		0.34		-0.85	47.09	10
		0.59		0.75	47.88	11
	doublet	0.45	0.59	-	-	5
Mt 100% Fe CBD	Fe ²⁺	1.25	3.09	-	-	35
	Fe ³⁺	0.58	0.76	-	-	36
		0.27	0.73	-	-	29
Mt 50% Fe untreated	Akaganeite	0.47	-	-0.14	49.59	41
		0.31	-	-0.08	48.0	5
		0.35		-0.66	48.58	22
		0.57	-	0.52	49.38	29
	doublet	0.40	0.53	-	-	3

Figure Captions

Figure 1. Mössbauer spectrum of unheated Fe oligomer at 298 K.....	22
Figure 2. Mössbauer spectrum of unheated Fe oligomer at 4 K.....	23
Figure 3. X-ray powder diffractograms of unheated (top) and heated (bottom) Fe oligomer	24
Figure 4. Mössbauer spectra of 100% Fe-pillared Laponite at 4, 77, and 298 K	25
Figure 5. Effect of oxalate treatment on Mössbauer spectra of 100% Fe-pillared Laponite (compare with Figure 4).....	26
Figure 6. Effect of CBD treatment on Mössbauer spectra of 100% Fe-pillared Laponite	27
Figure 7. Effect of Fe(Al + Fe) ratio on the Mössbauer spectra at 4 K of Al/Fe-pillared Laponite	28
Figure 8. Mössbauer spectra of un-pillared SPV montmorillonite at 298 K (a and d), 77 K (b and e), and 4 K (c and f). Spectra a, b, and c from unheated; and spectra; d, e, and f from heated samples	29
Figure 9. Effect of oxalate and CBD treatments on Mössbauer spectra at 4 K of 100% Fe-pillared montmorillonite	30

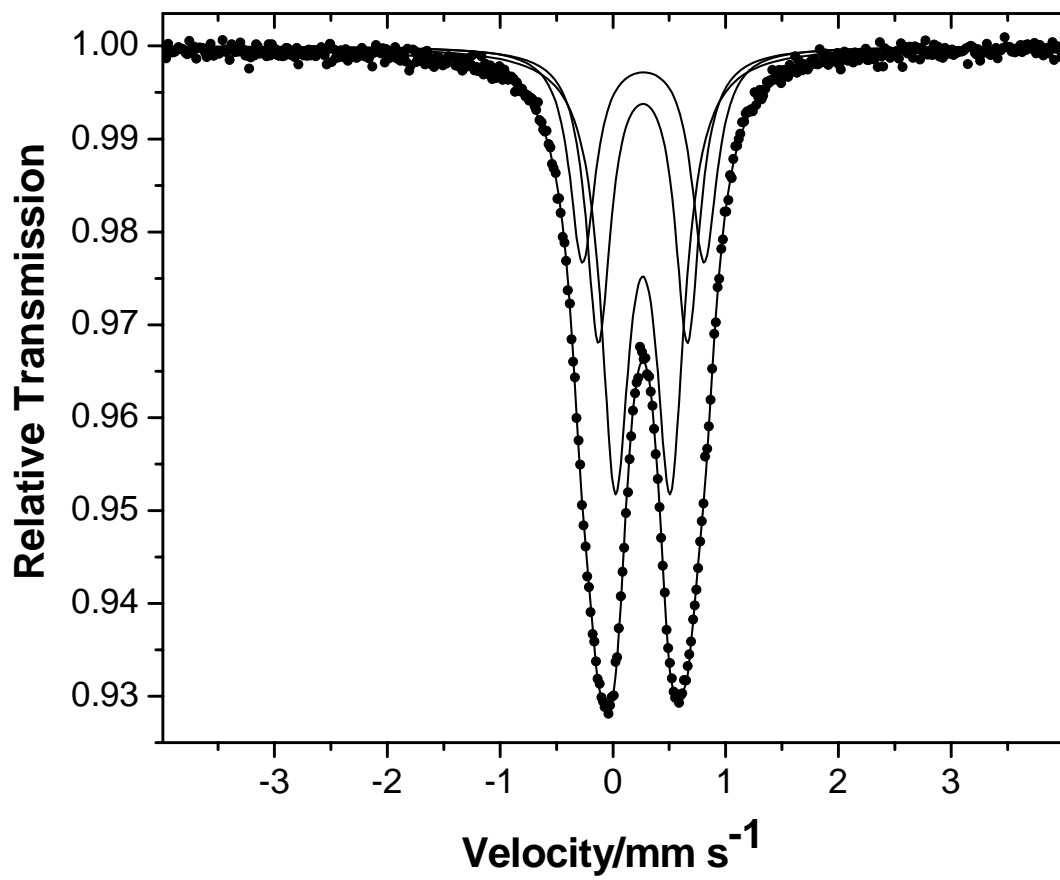


Figure 1. Mössbauer spectrum of unheated Fe oligomer at 298 K

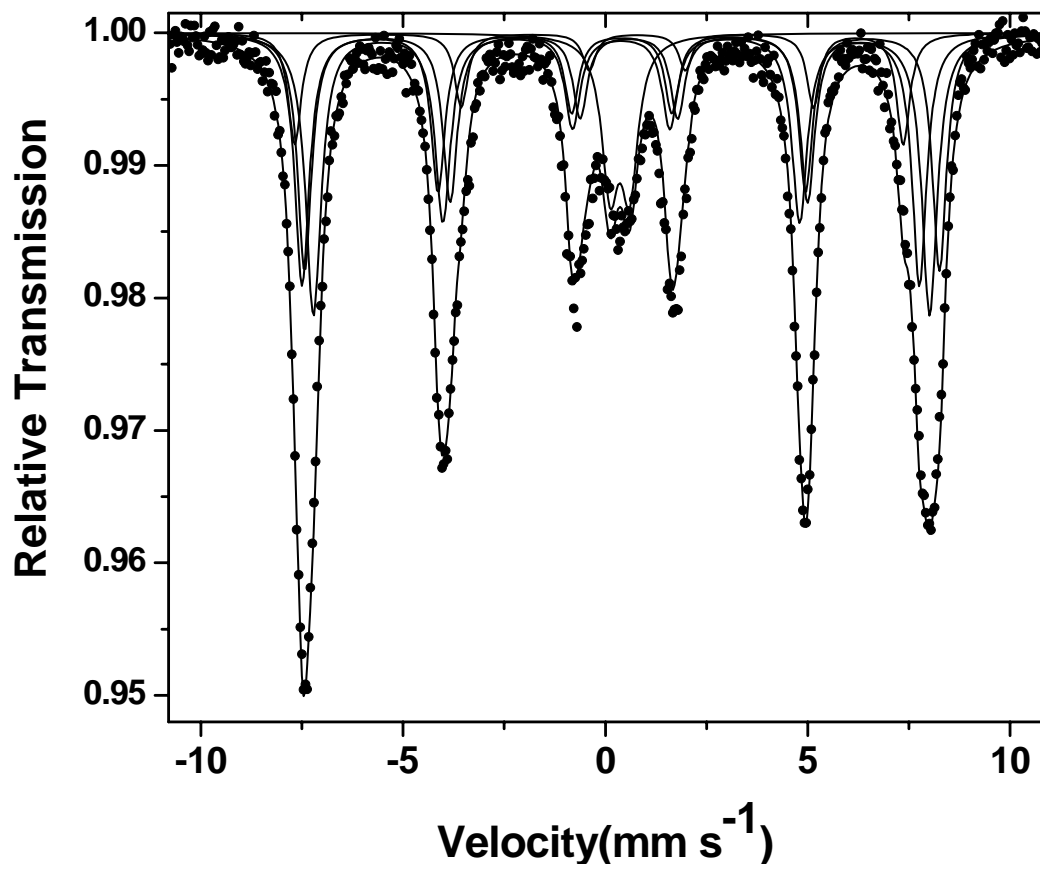


Figure 2. Mössbauer spectrum of unheated Fe oligomer at 4 K

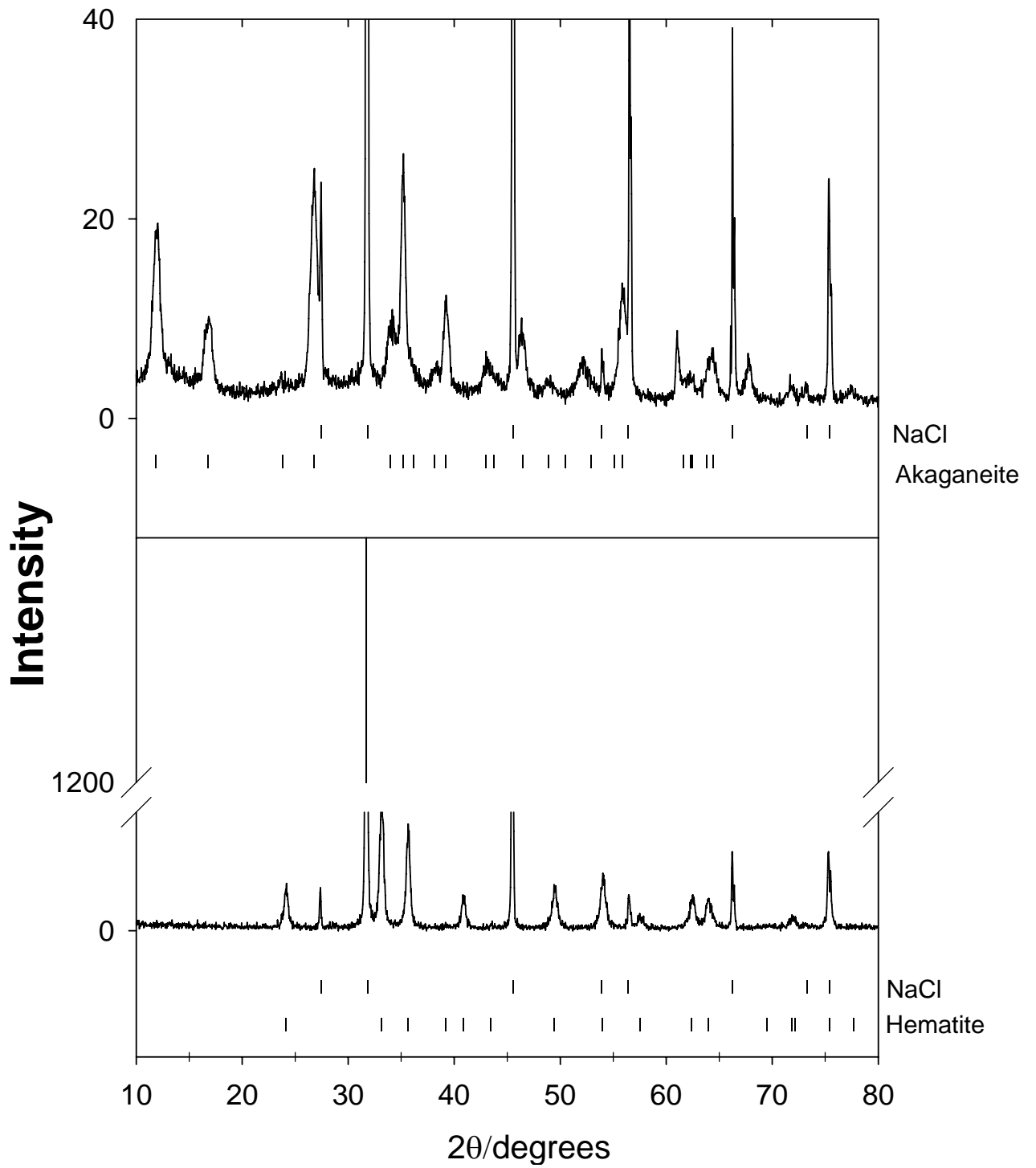


Figure 3. X-ray powder diffractograms of unheated (top) and heated (bottom) Fe oligomer

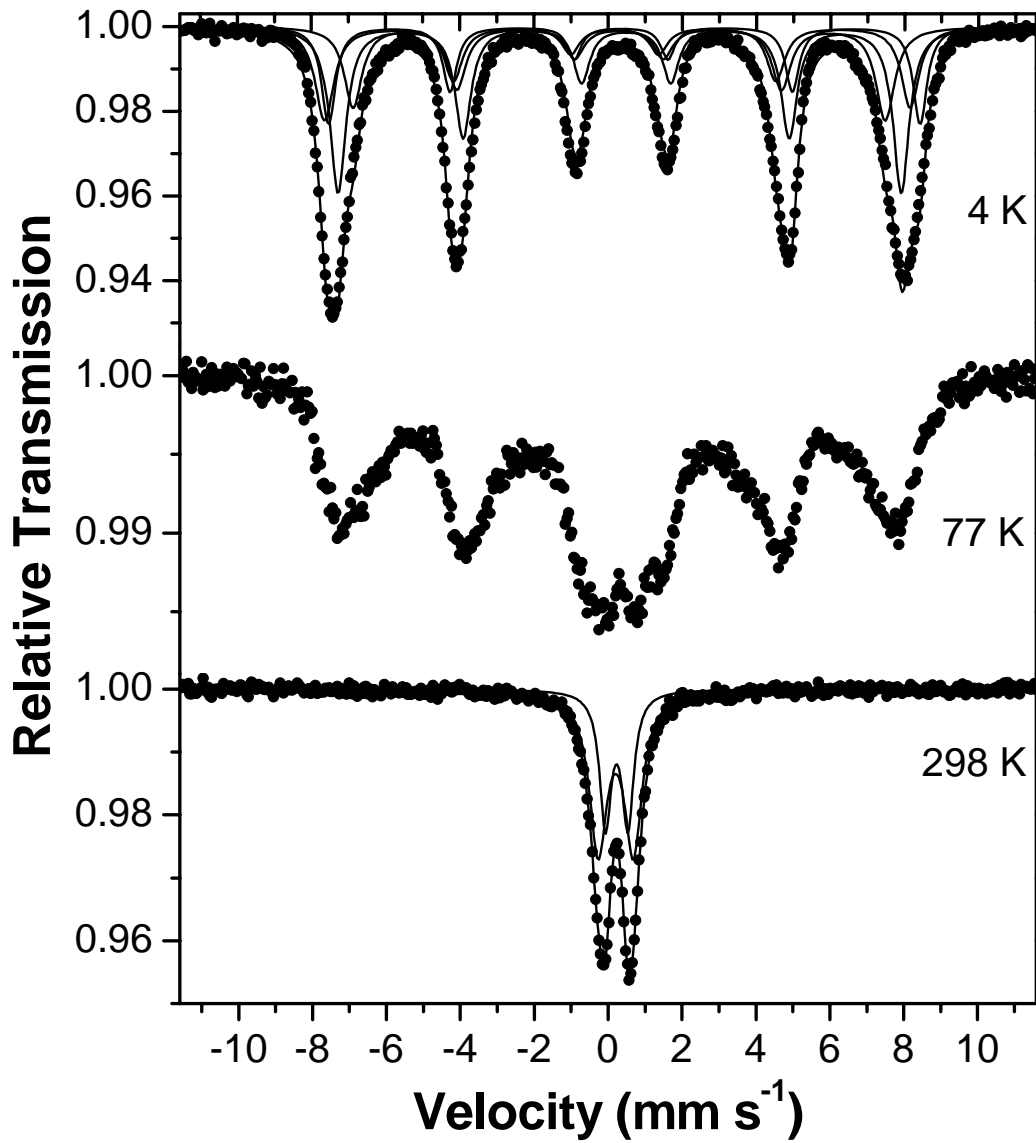


Figure 4. Mössbauer spectra of 100% Fe-pillared Laponite at 4, 77, and 298 K

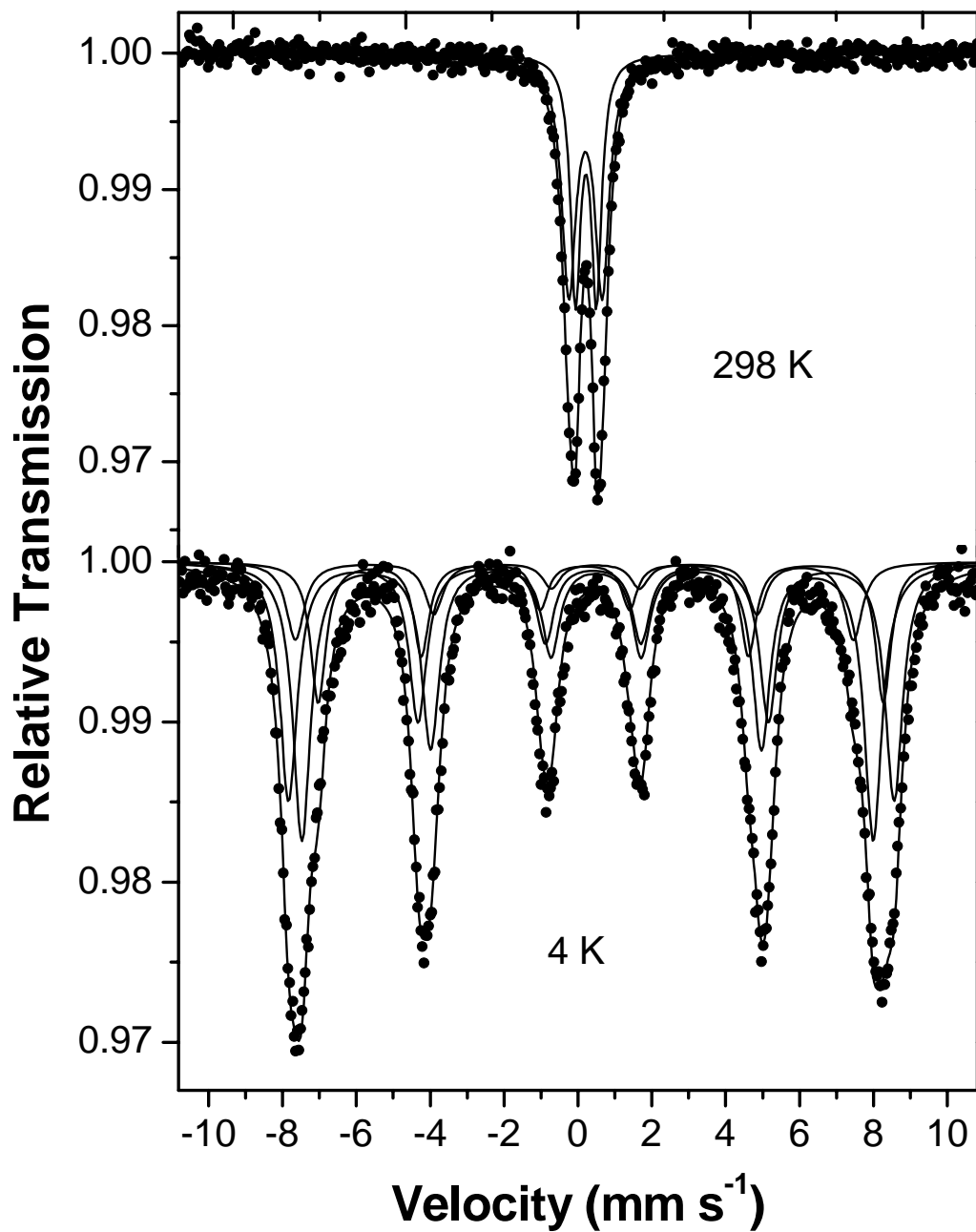


Figure 5. Effect of oxalate treatment on Mössbauer spectra of 100% Fe-pillared Laponite (compare with Figure 4)

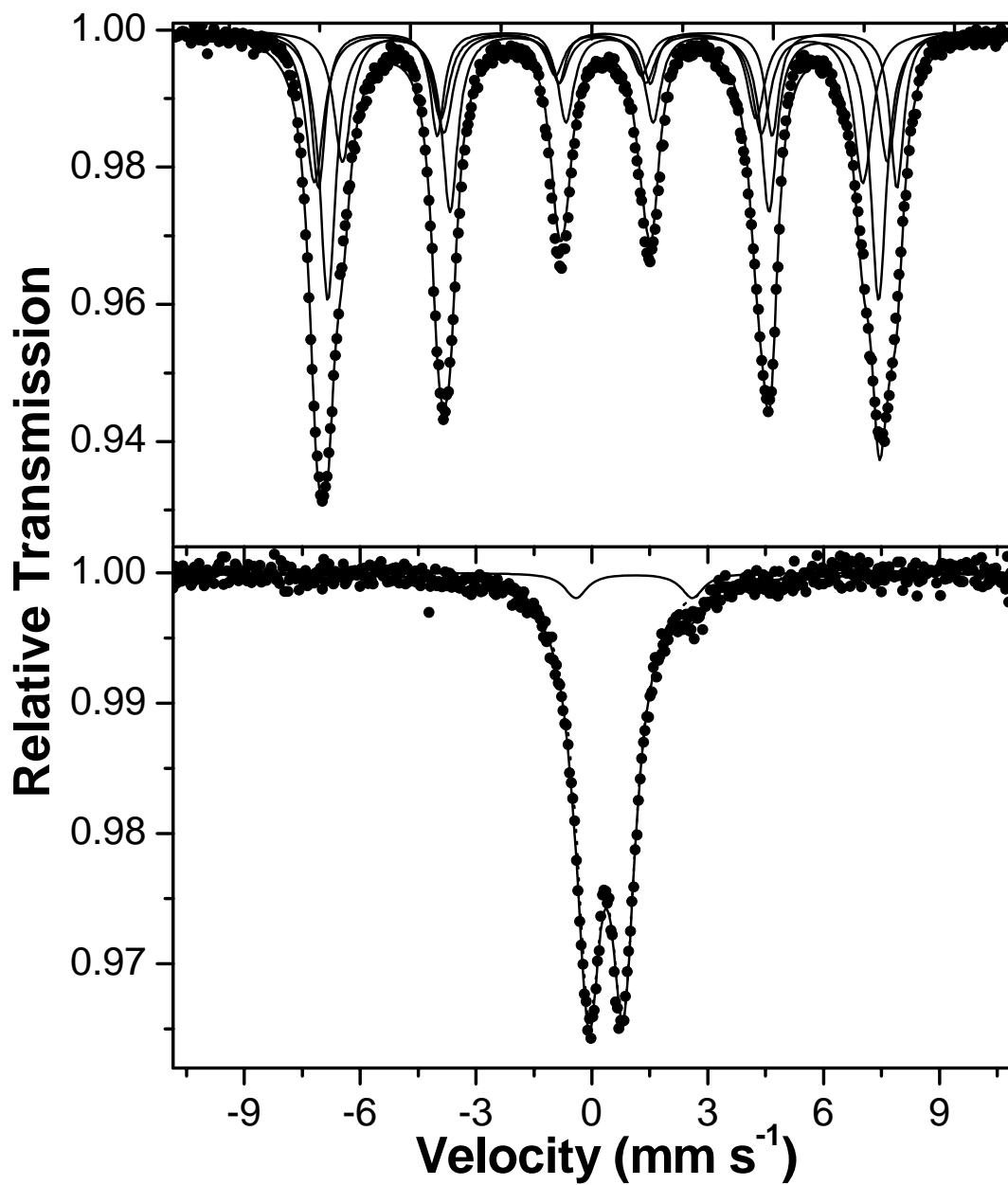


Figure 6. Effect of CBD treatment on Mössbauer spectra of 100% Fe-pillared Laponite

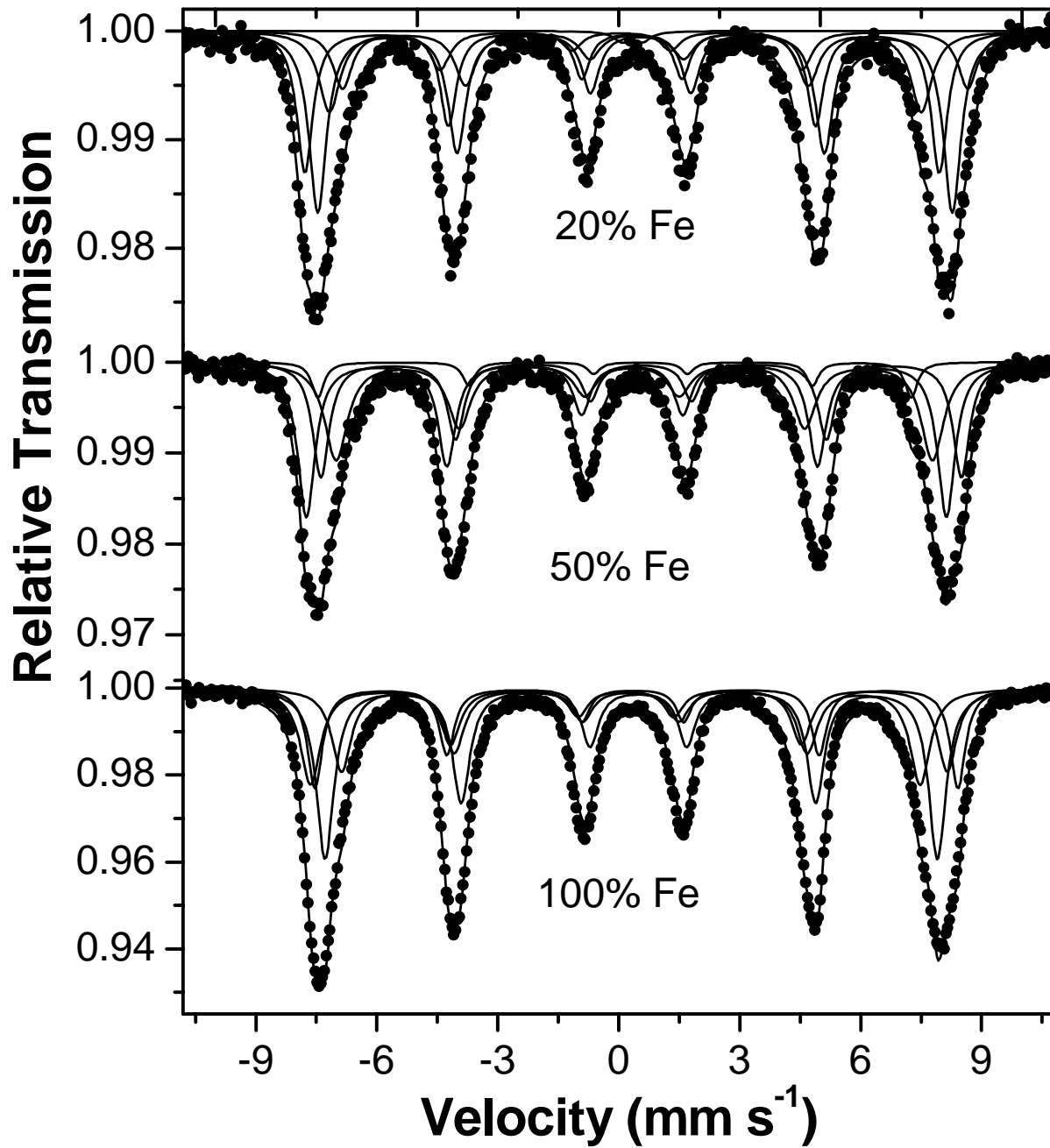


Figure 7. Effect of Fe(Al + Fe) ratio on the Mössbauer spectra at 4 K of Al/Fe-pillared Laponite

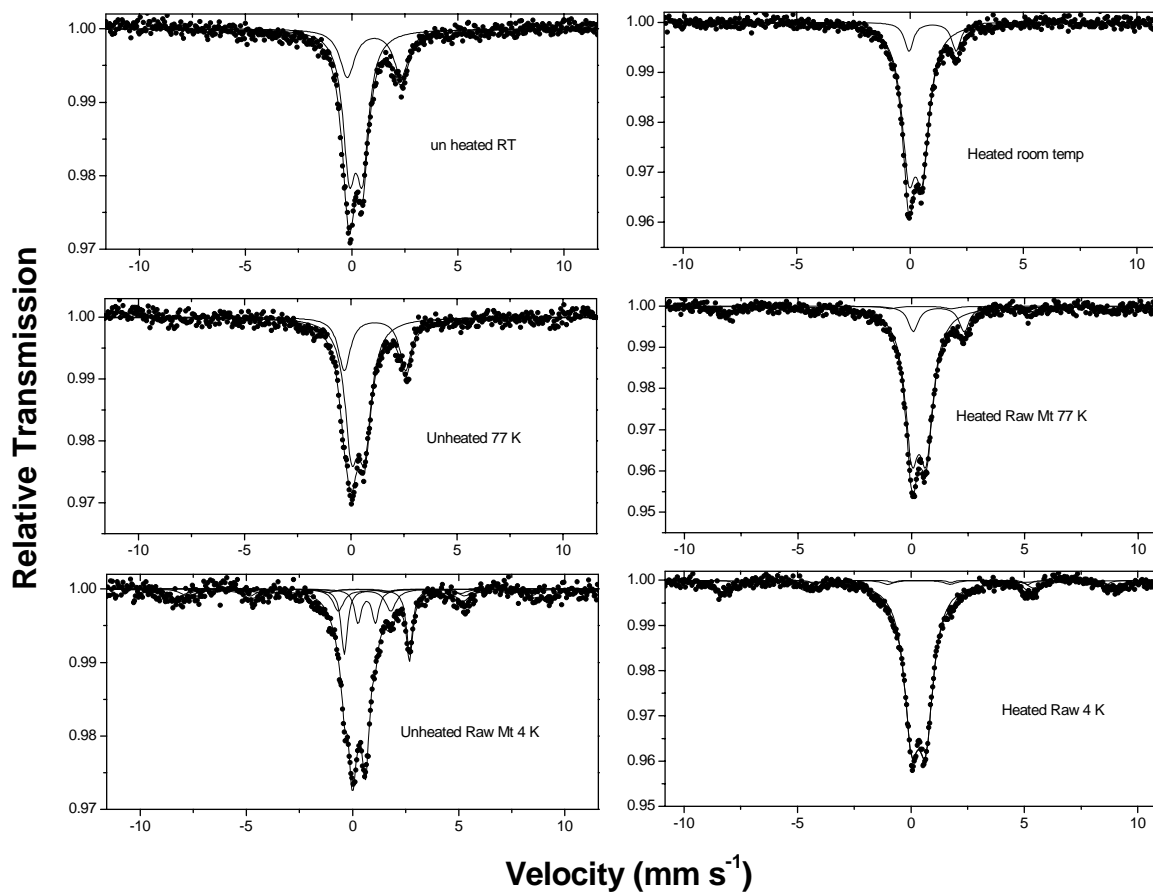


Figure 8. Mössbauer spectra of un-pillared SPV montmorillonite at 298 K (a and d), 77 K (b and e), and 4 K (c and f). Spectra a, b, and c from unheated; and spectra; d, e, and f from heated samples

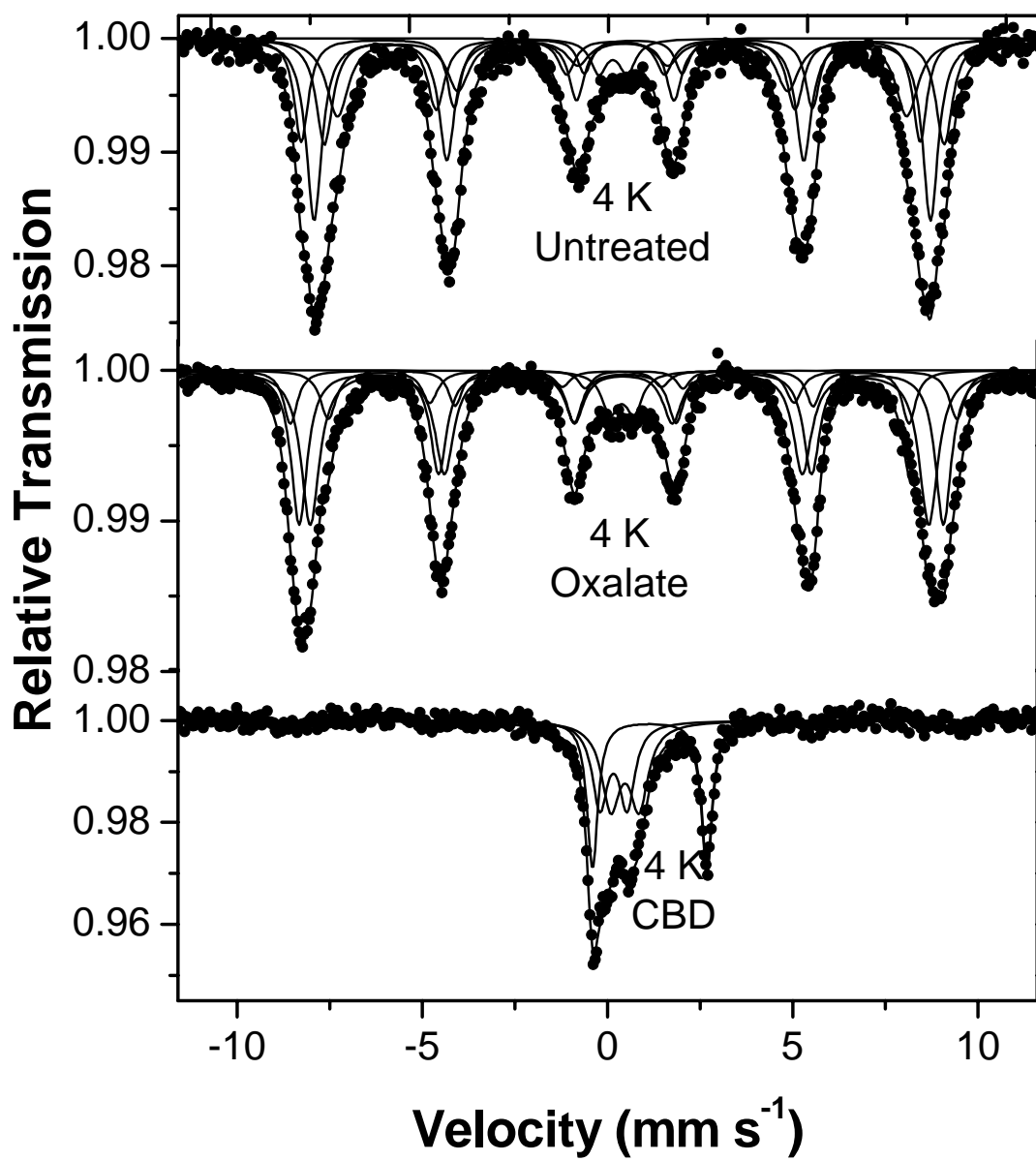


Figure 9. Effect of oxalate and CBD treatments on Mössbauer spectra at 4 K of 100% Fe-pillared montmorillonite