

## TRANSFORMACIÓN MAGNETITA-HEMATITA INDUCIDA TÉRMICAMENTE

J. Mazo-Zuluaga<sup>1</sup>, C.A. Barrero<sup>1</sup>, J. Diaz-Terán<sup>2</sup>, A. Jerez<sup>2</sup>, J. Restrepo<sup>1</sup>, A.L. Morales<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Grupo de Estado Sólido, Instituto de Física, Universidad de Antioquia. A.A. 1226, Medellín-Colombia.

<sup>2</sup>Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, Universidad Nacional de Educación a Distancia UNED, Paseo Senda del Rey 9, C.P. 28040 Madrid-España.

### RESUMEN

En un trabajo previo basado principalmente en espectroscopía Mössbauer[1], se encontró que los productos de transformación inducida térmicamente de la magnetita dependían de la temperatura, el tiempo de tratamiento y la presencia de cobre. Aquí se presenta una extensión de tal investigación, con base en difracción de rayos X, calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría. Los tratamientos se llevaron a cabo en atmósferas de aire y nitrógeno, entre temperatura ambiente y 650°C. Se prepararon dos muestras de magnetita siguiendo un método hidrotermal[2], una de ellas pura (MCF100) y la otra dopada con cobre al 1% at. (MCFCu1). Estas muestras resultaron consistir de magnetita altamente estequiométrica y con buena cristalinidad. Al observar los patrones de difracción se encontró que ninguna de las muestras tratadas en aire a 350°C evidencia la presencia de hematita. A 500°C, para MCFCu1 se encontró una fase espinela, mientras que MCF100 exhibe únicamente picos correspondientes a hematita. Por otra parte, los tratamientos en atmósfera de N<sub>2</sub> muestran la presencia de picos de hematita desde temperaturas de 200°C para MCF100, sin embargo MCFCu1 no presenta picos de hematita aún a 500°C. Estos resultados evidencian el efecto retardador que ejerce el cobre en la transformación. Además se observó que el incremento de la temperatura resultó en una mejora notable de la cristalinidad de la hematita.

### INTRODUCCIÓN

La magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), maghemita (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y hematita (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) son óxidos muy abundantes en la naturaleza y se encuentran también como productos de los procesos de corrosión de estructuras ferrosas. En presencia de aire la magnetita se oxida fácilmente a maghemita (ambas con estructura de tipo espinela), incluso a temperatura ambiente. Y a temperaturas mayores (370-600 °C) la transformación procede hacia hematita (estructura hexagonal) [3,4]. Estos óxidos presentan gran utilidad desde el punto de vista tecnológico en aplicaciones como pigmentos en diversos materiales y por sus propiedades magnéticas; además son importantes en áreas diversas como biofísica, medicina, ciencia de los suelos y astrofísica. En este trabajo se explora el área de los tratamientos térmicos como una alternativa adicional a la síntesis química para la obtención de maghemita y hematita con magnetita como precursor.

### MÉTODO EXPERIMENTAL

La primera muestra (MCF100) consiste en magnetita pura obtenida con FeCl<sub>2</sub> como material precursor en presencia de NaOH, y NaNO<sub>3</sub> como agente oxidante. La segunda (MCFCu1) se obtuvo por el mismo método, adicionando CuCl<sub>2</sub> a la solución para lograr una magnetita dopada con cobre al 1% at. Se llevaron a cabo análisis de difracción de rayos X en un difractómetro Seiffert con blanco de Cu (Kα) utilizando un paso de 0.02 grados y 2 s/paso entre 15 y 90 grados en 2 theta; y por espectroscopía Mössbauer utilizando una fuente de <sup>57</sup>Co inmersa en matriz de Rh y una señal triangular para el

controlador de velocidad de la fuente. Para los análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis térmico diferencial (DTA) y análisis termogravimétrico (TG) se usó un equipo Seiko Instruments (módulos DSC-320 y TG/DTA-320), utilizando  $\alpha$ -alúmina como material patrón para el DTA y una cápsula de platino vacía en el caso de los DSC. Las muestras se calentaron en atmósfera de aire estático y con flujo de nitrógeno de 100 ml/min, con rampas de calentamiento entre 2 y 20 grados/min a temperaturas entre ambiente y 650 °C cada 150°C. Los difractogramas se tomaron “in situ” en cada temperatura después de esperar un tiempo de estabilización y homogenización de los procesos (30 min. aprox.). Los espectros Mössbauer se tomaron a temperatura ambiente para muestras tratadas solo en aire entre 350 y 520 °C durante 12 y 24 horas; y para su análisis se utilizó el programa MOSF[5].

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

*Los difractogramas y espectros Mössbauer de las muestras iniciales MCF100 y MCFCu1 solo muestran la presencia de magnetita (Fig.1). En la Tabla1 se muestran los parámetros hiperfinos del ajuste de estas muestras, que en ambos casos resultó ser magnetita altamente estequiométrica y con un alto grado de cristalinidad.*

**Tabla 1.** Parámetros Mössbauer encontrados para las muestras iniciales. Los errores estimados son 0.1 T para B, 0.01 mm/s para  $\delta$ , y 0.01 mm/s para ambos anchos.

Muestra	B <sub>A</sub> (T)	$\delta$ (mm/s)	$\Gamma_A$ (mm/s)	$\Delta\Gamma_A$ (mm/s)	B <sub>B</sub> (T)	$\delta$ (mm/s)	$\Gamma_B$ (mm/s)	$\Delta\Gamma_B$ (mm/s)
MCF100	48.8	0.27	0.28	0.02	45.7	0.65	0.32	0.08
MCFCu1	48.7	0.28	0.39	0.02	45.6	0.63	0.43	0.12

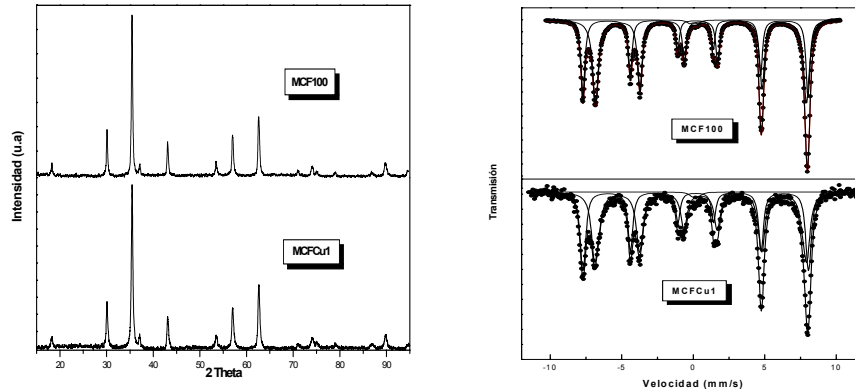
Una forma adecuada para representar la fórmula de la magnetita es:

$(\text{Fe}^{3+})_A[\text{Fe}^{2+}_{(1-3x)}\text{Fe}^{3+}_{(1+2x)\square_x}]_B\text{O}^{2-}_4$  donde  $\square$  representa las vacancias y un valor de  $x=0$  corresponde a magnetita totalmente estequiométrica; A y B son los sitios tetraédrico y octaédrico respectivamente. De los ajustes Mössbauer se obtiene la razón de áreas y se calcula el parámetro de oxidación  $x$  de las muestras. Para MCF100  $x$  toma el valor de 0.016, que comparado con el de magnetita comercial marca MERCK ( $x=0.009$ ) indica la alta estequiometría de la muestra obtenida por este método de síntesis. La alta cristalinidad se observa de los anchos, relativamente pequeños, de los picos Mössbauer y de los difractogramas de rayos X.

Para obtener un buen ajuste de los espectros fue necesario incluir un pequeño doblete de procedencia no determinada (1% del área total del espectro aprox.), que para los propósitos de este trabajo no afecta las conclusiones, además en los difractogramas tampoco se observó una fase adicional, por lo que se consideró como una impureza.

En la Fig.2 se pueden apreciar los difractogramas de MCF100 en aire (ZA), se observa el proceso de desaparición y aparición de picos al aumentar la temperatura; de forma

que a 500°C solo hay hematita. En el caso de la muestra con Cu fue necesario alcanzar 650°C para obtener la desaparición total de los picos de la fase espinela.



Gráfica 1. Difractogramas y espectros Mössbauer de las muestras MCF100 y MFCu1.

En los difractogramas realizados en flujo de nitrógeno se encontró que a 200 °C, en la muestra pura ya se empiezan a notar los picos de hematita, disminuyendo rápidamente la intensidad de los picos de la fase espinela. Este resultado indica la supresión de la reacción de oxidación magnetita-maghemita (el flujo de nitrógeno impide la presencia de aire y de vapor de agua necesarios para la transformación magnetita-maghemita) con el consecuente cambio estructural inmediato de magnetita a hematita. De nuevo se hace evidente el efecto retardador del cobre.

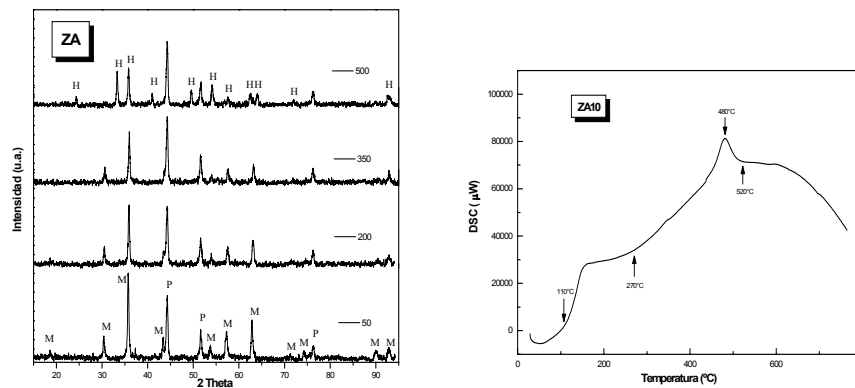


Figura 2. Patrón de difracción de la muestra pura tratada en aire entre 50 y 500 °C; los picos P son debidos al portamuestras. DSC de la muestra pura tratada a 10 °C/min.

Al considerar las curvas DSC para diversas velocidades de calentamiento se observa que el efecto de esta variable es muy notorio en la forma del pico que evidencia las transformaciones (tanto la oxidación como la transformación estructural), además se

nota un desplazamiento de estos picos hacia temperaturas mayores a medida que aumenta la velocidad de calentamiento.

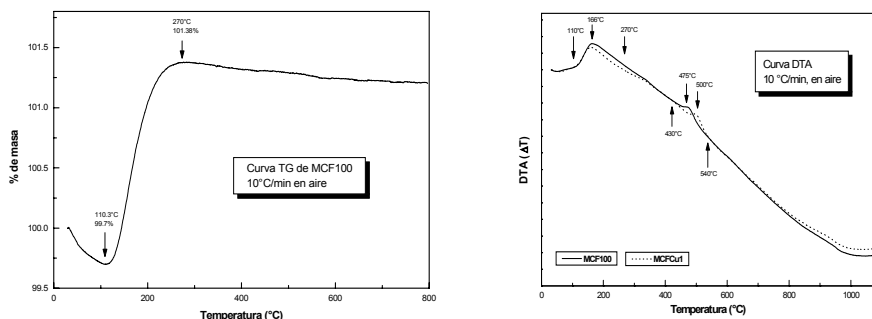


Figura 3. Curva TG de MCF100 en aire a 10°C/min. Y DTA para ambas muestras.

Tanto en los DSC como en los TG se observa inicialmente una señal debida el secado de la muestra (hasta los 110 °C aprox.). A continuación en el DSC se hace evidente la ocurrencia de un evento exotérmico, coincidente con una ganancia de peso en los TG entre los 110 y los 270 °C aproximadamente; debida a la incorporación de oxígeno en la muestra. Posteriormente aparece otro evento exotérmico centrado cerca de los 480 °C (512 °C para la muestra con Cu), este es más marcado a medida que aumenta la velocidad de calentamiento; y se retarda para la muestra con Cu (Figs.2,3). En este caso nos encontramos con el cambio estructural maghemita-hematita, que corresponde a un evento exotérmico en vista de la mayor estabilidad de la fase hexagonal frente a la fase cúbica de la espinela.

### CONCLUSIONES

Se verificó claramente que la transformación térmica de magnetita a hematita ocurre mediada por la maghemita; completándose por completo a 500°C independientemente del tiempo de tratamiento y de la presencia de una pequeña cantidad de cobre. Se encontró que el cobre ejerce un efecto de retardo en la transformación magnetita-hematita, aunque está por estudiar la razón de este retardo. Según los tratamientos realizados en nitrógeno se confirma que la presencia de este gas, como era esperado, desplaza el aire y el vapor de agua necesarios para la oxidación magnetita-maghemita, y se encontró que en este caso la transformación se da directamente de magnetita a hematita.

### REFERENCIAS

- [1] J. Mazo-Zuluaga. et al. "A Mossbauer study of the thermal decomposition products of magnetite" (Presentado en IV ENFMC, Bucaramanga 2000).
- [2] U. Shwertmann and R.M. Cornell. "Iron oxides in the laboratory". VCH Verlagsgesellschaft mbH. Weinheim, Federal Republic of Germany, (1991).
- [3] S. Nasrazadani and A. Raman. Corrosion Science, **34**, No. 8. (1993).
- [4] I. Mitov, Z. Cherkezova-Zheleva and V. Mitrov. Phys. Stat. Sol. **161**, p 475. (1997).
- [5] R.E. Vandenberghe, E. De Grave, and P.M.A. de Bakker, Hyp. Interactions, **83**, p29 (1994).