

SÍNTESIS DE ÓXIDOS DE HIERRO NANOPARTICULADOS

Nanoparticled iron oxides synthesis

RESUMEN

Se sintetizaron óxidos de hierro nanométricos puros y en presencia de cerio. Magnetitas se sintetizaron empleando la técnica de codeposición y mediante un procedimiento tipo “sol-gel” se obtuvieron hematitas y akaganeita. La estructura cristalina fue caracterizada por difracción de rayos X y espectroscopia Mössbauer y la morfología de las partículas fue investigada por microscopia electrónica de transmisión (TEM). La caracterización reveló magnetitas puras de tamaños de 6-8 nm, akaganeitas puras de 40 nm y hematitas mezcladas con óxido de cerio (IV) con una fracción del 37% de hematita superparamagnética (tamaño menor de 40 nm).

PALABRAS CLAVES:

Hematita, Magnetita, Nanopartículas, Óxidos de hierro

KEYWORDS:

Pure nanoparticled iron oxides and in the presence of cerium nanoparticled iron oxides were synthesized. Magnetites were synthesized using the codeposition technique and hematite and akaganeite were obtained by means of a procedure type “sol-gel”. The crystalline structure was characterized by x-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy and the particle morphology was investigated by transmission electronic microscopy (TEM). The characterization revealed pure magnetites with sizes from 6 nm to 8 nm, pure akaganeite of 40 nm and hematites mixed with cerium oxide (IV) with a fraction of 37% of superparamagnetic hematite (sizes < 40 nm).

ABSTRACT

Hematite, Iron oxides, Magnetite, Nanoparticles

1. INTRODUCCIÓN

Las partículas de óxidos de hierro han ganado un creciente interés en los campos de la nanociencia y nanotecnología debido a las propiedades físico-químicas nuevas y únicas que se obtienen de acuerdo a su tamaño de partícula (efecto de tamaño cuántico), morfología (esférica, cilíndrica, elipsoidales, etc) y forma ingenieril (película, nanocristales autoensamblados, ferrofluidos, etc) [1]. Síntesis de nanopartículas de óxidos se ha reportado por diferentes métodos: Sonoquímicos, solvotérmico, microemulsión, sol-gel, hidrotermal y otros [1,2, 3, 4, 5, 6, 7,8, 9, 10, 11,12]

Los óxidos presentan especial importancia debido a sus aplicaciones en pigmentos, mecanismos magnéticos, como agentes anticorrosivos, catalizadores y en procesos de tratamiento de aguas residuales [2,3, 4, 5]; asimismo, son ampliamente estudiados debido a su bajo costo, color (se usan como colorantes en pigmentos y en pinturas), se emplean como materiales de pulido y no son tóxicos [6].

Jacqueline Corredor Acuña

Ingeniera Química, M. Sc.
Docente ocasional de tiempo completo

Universidad de Pamplona
jacquelinecorredor@yahoo.com

Félix Echeverría Echeverría

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D.
Coordinador Grupo Corrosión y Protección

Universidad de Antioquia.
felix.echeverria@siu.udea.edu.co

Adicionalmente, cuando estos óxidos se dopan con aluminio y cerio poseen bajas velocidades de difusión catiónica y aniónica en condiciones de temperaturas elevadas, fenómeno que es determinante en la velocidad de corrosión de aleaciones a altas temperaturas y en el estado de esfuerzos en las películas de óxidos formadas [10]. Específicamente, los elementos de tierras raras, pueden tener buenos efectos como son el mejoramiento de la adhesión interfacial, disminución de la tasa de corrosión y aceleramiento del proceso de sinterización a través de su segregación a altas temperaturas [12]. Por tanto, se propuso la obtención de óxidos de hierro puros y con presencia de cerio (Ce) con el fin de incorporarlos en recubrimientos anticorrosivos.

En este trabajo se empleó la técnica de codeposición a temperaturas elevadas (92°C) para la obtención de magnetitas; mediante micrografía electrónica de transmisión (TEM) se determinó que el tamaño de éstas oscila entre 6-8 nm. Por un procedimiento tipo “Sol-gel” se sintetizaron hematita y akaganeita empleando soluciones concentradas de cloruros o nitratos; el tamaño de estos óxidos fue de aproximadamente 40 nm-60nm.

Para la caracterización cristalográfica se emplearon difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia Mössbauer y para el estudio morfológico se utilizó microscopía electrónica de transmisión (TEM).

2. METODOLOGÍA

2.1 Síntesis de hematita

Hematita (α -Fe₂O₃) se obtuvo a través de la obtención preliminar de Akaganeita (β -FeOOH) que con envejecimiento de 8 d a 100°C se transforma en hematita. β -FeOOH se sintetizó de la siguiente manera: Se adicionaron gota a gota 50 ml de solución estandarizada 5,4 M de NaOH sobre un volumen igual de solución 2M (filtrada por membrana de 0,45 μ m) de FeCl₃·6H₂O o Fe(NO₃)₃·9H₂O, este procedimiento se realizó con agitación elevada a una temperatura de 40°C.

Al finalizar la adición de la base se observa la formación de un gel que se someterá a calentamiento a temperatura constante de 100°C durante 6 h. Transcurrido este tiempo se detiene la reacción mediante enfriamiento rápido en agua fría y posteriormente se realizan lavados sucesivos del óxido precursor con agua mediante centrifugación a 4000 RPM por media hora. Posteriormente, el precipitado de akaganeita se diluye con agua hasta completar un volumen de 500 ml y se somete a ultrasonido por 5 min, de la anterior dispersión se tomaron 125 ml en un erlenmeyer, se le adicionaron 4 ml de HCl 0,1M, 4 ml de NaCl 3M, 4 ml de fosfato de sodio y 113 ml de agua desionizada, finalmente el erlenmeyer se acondiciona con un tapón ajustado y se lleva a una estufa para envejecimiento por 8 d a 100°C.

Al cabo de este lapso se realizan lavados sucesivos de los óxidos hasta que la conductividad del agua residual baje hasta el mismo valor del agua fresca. Finalmente, los óxidos se secaron por liofilización y se tomaron las muestras respectivas para caracterización.

En la obtención de hematita y akaganeita con presencia de cerio se siguió el procedimiento anteriormente descrito, adicionando una relación molar correspondiente al 30% de cerio (Ce) en el inicio de la reacción y continuando con el transcurso del proceso.

2.2 Síntesis de magnetita

Magnetitas se sintetizaron por co-deposición, el proceso consiste en mezclar una solución concentrada de hidróxido de sodio (6M) sobre una solución que contiene una mezcla de cloruro ferroso y férrico en proporción molar de 1:2, a continuación se tempera la mezcla a 20°C por 1h y posteriormente se somete a calentamiento por 1h a 90°C, transcurrido este tiempo se añade solución de citrato de sodio 0,3 M y se continúa el calentamiento por 30 min. Todo el procedimiento se realiza en atmósfera controlada de nitrógeno. La digestión en presencia de

citrato de sodio previene el crecimiento del cristal [13], dando lugar a Fe₃O₄ puro nanométrico. Finalmente, se precipitan los óxidos con acetona y se lavan sucesivamente con agua desionizada y se liofilizan. El óxido sintetizado con presencia de cerio se realizó añadiendo desde el inicio del proceso una concentración conocida de cloruro de cerio (30% molar de Ce).

Para la caracterización de las muestras obtenidas se emplearon, difracción de rayos X (RX, Rigaku con fuente de Cu, K α) y microscopía electrónica de transmisión (TEM, JEOL 1240 operado a 100 kV) para observar la microestructura y tamaño de grano respectivamente.

Los espectros de Mössbauer fueron obtenidos a temperatura ambiente en el modo de transmisión usando un motor de aceleración constante y una señal de referencia triangular, con fuente de ⁵⁷Co/Rh. La calibración de la velocidad se realizó regularmente tomando espectros de estándares de α -hierro. Todos los absorbentes se prepararon mezclando el material con azúcar pura para alcanzar un grueso homogéneo cercano a 10 mgFe/cm². Los espectros fueron ajustados usando el programa denominado MOSF. El programa MOSF se basa en un procedimiento de mínimos cuadrados no lineales asumiendo líneas de forma Lorentziana.

3. Resultados y discusión

3.1 Síntesis de akaganeita y hematitas.

A continuación (fig. 1), se presenta la imagen TEM de la akaganeita pura que con envejecimiento da lugar a hematita, como se puede ver su morfología es en pequeñas agujas, esta característica es típica del β -FeOOH [13]. Igualmente se tiene que el tamaño de la akaganeita es de longitud entre 6 nm - 40 nm, aunque algunas pueden alcanzar longitudes un poco mayores (60nm), característica importante dado que es conocido que durante los cambios de fase de los óxidos el tamaño del cristal se conserva constante [14], se puede afirmar que después de la completa transformación de β -FeOOH en hematita, ésta tendrá un tamaño idéntico al descrito.

Los cambios de contraste que se observan en algunas "varillas", se explican por la naturaleza hueca" de esta estructura [13], como lo señala la flecha en la figura. Por tanto, esta morfología es muy apetecible para el desarrollo de futuros compuestos nanoestructurados.

En general se conoce [13] que esta estructura en tubos o varillas de 40nm-100nm, se crea mediante núcleos precursores de 3-4 nm, cada núcleo compuesto de 2-3 celdas unitarias (cada celda con tamaño de 1.5 nm aproximadamente); los mecanismos de formación de estas unidades aún no se conoce.

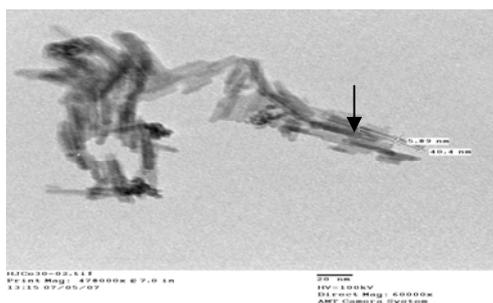


Figura 1. Imagen TEM de akaganeita, muestra obtenida 3 días después de la síntesis (100°C).

Para la completa identificación de esta fase se realizaron pruebas de DRX y espectroscopia Mössbauer (fig. 2 y fig. 3). Se puede observar que los resultados de DRX confirman la existencia de β -FeOOH. Los parámetros hiperfinos del espectro Mössbauer se presentan en la tabla 1 y aunque no corresponden a valores reportados en la literatura [14] (desdoblamiento cuadrupolar y el desvío isomérico de esta fase de 0.55 mm/s y 0.38mm/s o 0.95 mm/s y 0.37 mm/s), los ensayos de DRX permiten identificar suficientemente que únicamente esta fase se encuentra presente y por tanto los nuevos parámetros aquí reportados se pueden asignar a akaganeita.

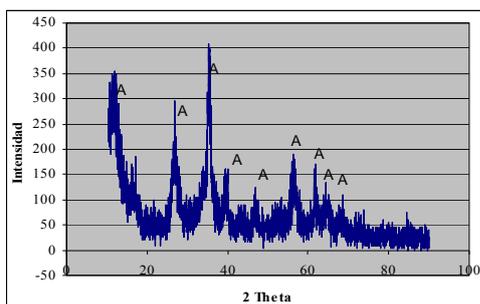


Figura 2. Patrón de difracción de RX de muestra con tres días a 100°C

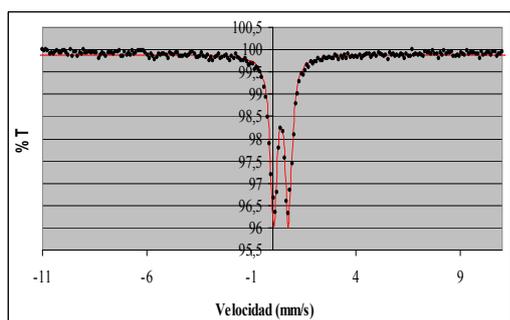


Figura 3. Espectro Mössbauer de akaganeita (3d, 100°C)

Parámetro	Valor
δ	0.553 mm/s
ΔE_q	0.703 mm/s

Tabla 1. Parámetros hiperfinos de la fase obtenida.

La amplitud que se observa en los picos de DRX se atribuye a la variación en tamaño de las nanopartículas [15].

Con respecto a la muestra de óxido obtenido al cabo de 8 d de envejecimiento a 100°C, se pudo confirmar nuevamente la presencia de akaganeita por medio de pruebas de DRX (fig. 4) y del espectro Mössbauer (Fig. 5 y tabla 2). Por tanto, se observa que el tiempo de calentamiento en la síntesis descrita no es suficiente para la total transformación de akaganeita en hematita y para obtener esta última es necesario un periodo más prolongado a 100°C; posteriormente se publicarán los resultados obtenidos.

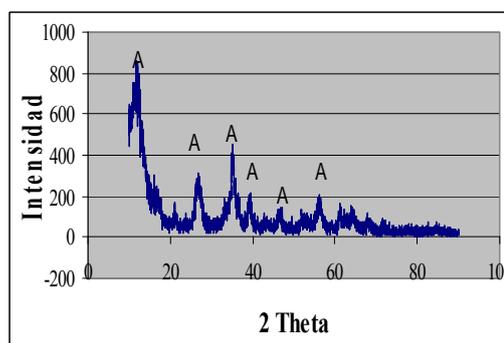


Figura 4. Patrón de difracción de Rx de muestra (8 días, 100°C)

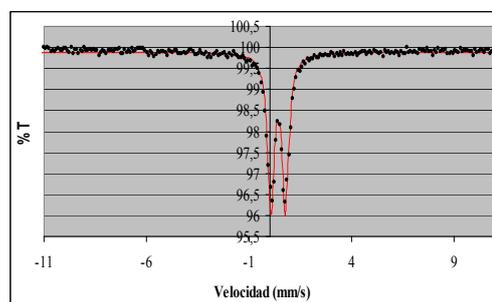


Figura 5. Espectro Mössbauer de akaganeita

Parámetro	Valor
δ	0.546 mm/s
ΔE_q	0.703 mm/s

Tabla 2. Parámetros hiperfinos de la fase obtenida

En lo que respecta a la obtención de óxido (hematita) en presencia de Ce con el fin de incorporar éste en la celda unitaria, se emplearon las técnicas anteriormente mencionadas para la caracterización, a continuación se presentan el patrón de DRX y el espectro Mössbauer resultante.

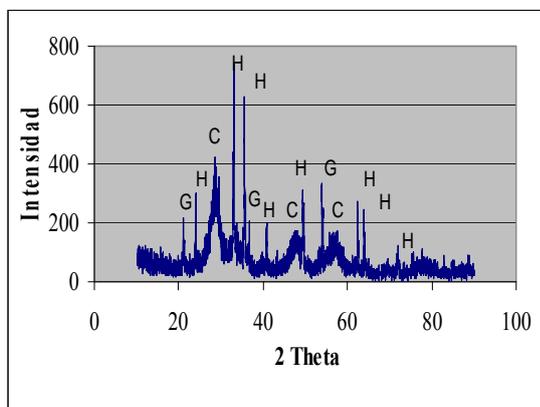


Figura 6. Patrón de difracción de Rx de muestra

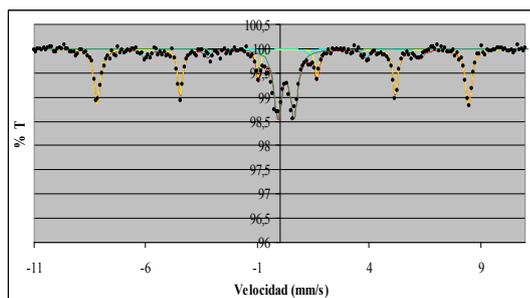


Figura 7. Espectro Mössbauer de las fases presentes

FASE	Campo Hiperfino (T)	Desvío Isomérico (mm/s)	Desdoblamiento Cuadrupolar (mm/s)
Hematita	51,6	0.374	-0.218
Goethita	37,7	0.405	-0.231
Hematita Superparamagnética		0.376	0.719

Tabla 3. Parámetros hiperfinos de las fases obtenidas

Es de resaltar que en esta muestra, el espectro Mössbauer evidencia posibles fases como akaganeita, hematita y hematita o goethita superparamagnéticas. Particularmente el fenómeno de superparamagnetismo correspondiente al doblete central, es típico en fases con tamaño de cristal menor a 10nm [2]. Igualmente se pueden proponer fases diferentes a akaganeita, especies como hematita o goethita superparamagnéticas pueden estar presentes, mayor claridad respecto a las fases presentes se pudo obtener a partir del patrón de DRX.

Es así como se identificaron las fases ya descritas (con excepción de akaganeita), pero además de éstas se pudo observar óxido de cerio (IV), por tanto se puede concluir que probablemente todo el elemento no se incorporó dentro de la celda sino que parte de la especie cerio (III) adicionada se oxidó a estado (IV), formando una fase adicional, lo que pudo suceder debido a la cantidad relativamente alta del elemento en la solución precursora del óxido. La anterior afirmación se podría corroborar con resonancia magnética nuclear de ángulo mágico dado que esta técnica es útil para determinar el grado de incorporación y el estado de oxidación de una especie en otra.

En resumen, se sintetizaron akaganeitas de 40 nm de tamaño, en forma de pequeñas agujas “huecas”, compuesto este que sometido a un proceso prolongado de envejecimiento (>8d) dará lugar a hematitas puras del mismo tamaño, en una próxima publicación se dará a conocer los resultados a este respecto. Sin embargo, operando en horno al vacío se puede reducir este tiempo en gran medida. Se sintetizó hematita en presencia de cerio con un producto final que presenta varias fases de óxidos mezcladas con óxido de cerio, se deben realizar pruebas adicionales con el fin de comprobar la posible incorporación del Ce en las diferentes fases de óxido.

2.3 Síntesis de magnetita

El procedimiento de síntesis reportado dio lugar a nanopartículas de un tamaño de cristal entre 6-8 nm como se puede observar de la imagen TEM presentada a continuación.

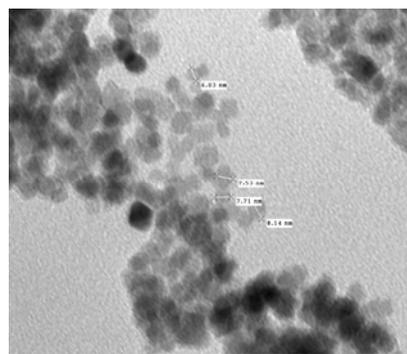


Figura 8. Imagen TEM de la muestra obtenida.

La micrografía TEM sugiere que las nanopartículas de magnetita se caracterizan por una morfología que es poco esférica, es irregular y se reporta como “similar a papas”, previamente ésta se ha reportado en nanopartículas de magnetita y que la metodología de síntesis empleada dio lugar a rangos de tamaño de partícula próximos. También se observa un alto grado de aglomeración de las partículas, lo que es propio por su naturaleza magnética, esto se puede observar en la siguiente figura (Fig 9).

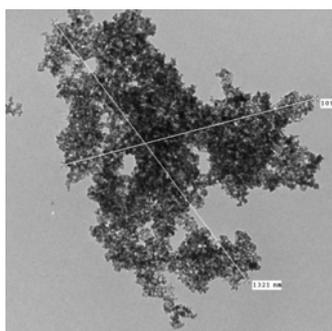


Figura 9. Aglomerado de cristales de magnetita

Ahora, con el fin de incorporar este óxido en una matriz metálica es necesario funcionalizar la superficie de las partículas para lograr un buen grado de dispersión y de cantidad de muestra embebida. Este estudio se realizará durante el desarrollo de la incorporación de los óxidos.

La identificación de las fases se realizó con DRX (Fig. 8), detectando magnetita como fase única, con una estructura espinela inversa cúbica de fase simple. La estrechez de los picos revela poca variación en el tamaño de las nanopartículas, observación anteriormente reportada [16]. Por espectroscopia Mössbauer se determinaron los parámetros hiperfinos correspondientes (Fig. 9 y tabla 3).

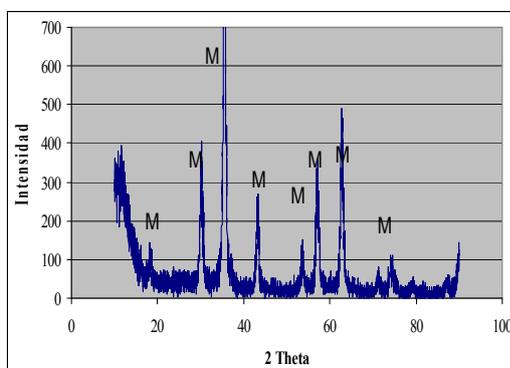


Figura 9. Perfil XR de la muestra sintetizada.

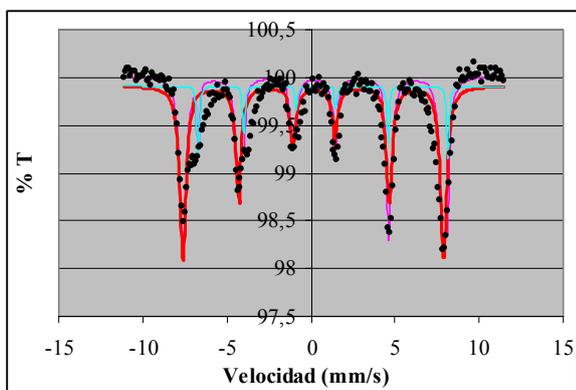


Figura 10. Espectro Mössbauer de magnetita.

FASE	Campo Hiperfino (T)	Desvío Isomérico (mm/s)	Desdoblamiento Cuadrupolar (mm/s)
Magnetita	48,5	0.306	0
	45,9	0.62	-0.02

Tabla 4. Parámetros hiperfinos de la magnetita obtenida.

Con respecto a la muestra obtenida en presencia de Ce, se puede afirmar que junto con la magnetita también se encuentra presente óxido de cerio (IV), aunque con las pruebas realizadas no se puede determinar la forma de incorporación del Ce en el cristal de óxido, ya sea formando parte del cristal, en los intersticios de éste o como una capa superficial. En la figura siguiente (Fig. 10) se presentan los resultados de DRX.

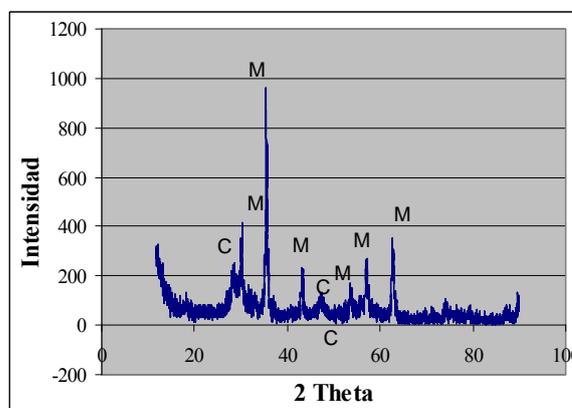


Figura 11. Perfil XR de magnetita sintetizada en presencia de Ce (30% M)

En este patrón se identifican las fases magnetita y óxido de cerio (IV), los picos de magnetita son estrechos, lo que característico de tamaños de partícula nanométricos, sin embargo para la identificación confiable de la muestra son necesarios ensayos adicionales de Mössbauer y TEM.

4. Conclusiones

1. Se investigaron las fases presentes en la síntesis de óxidos de hierro puros y en presencia de Ce. En el primer caso los resultados de DRX, TEM y espectroscopia Mössbauer evidenciaron la formación ya sea de akaganeita de 40 nm o magnetita pura con un tamaño de 8nm. Para el caso de síntesis en presencia de Ce se obtiene simultáneamente akaganeita, hematita, hematita superparamagnética y óxido de cerio (IV) o una mezcla de magnetita y óxido de cerio (IV).
2. Se logró sintetizar partículas de tamaño nanométrico, tanto magnéticas como no

magnéticas por técnicas económicas y no tóxicas a altas temperaturas de reacción.

3. Las micrografías revelaron partículas de akaganeita con morfologías de varillas y tubos. En las partículas de magnetita se observó que tienen tamaños y formas irregulares.

5. Bibliografía

- [1] I, Duraes, "phase investigation of as-prepared iron oxide/hydroxide produced by sol-gel synthesis". *materials letters*, vol. 59, pp. 859-863, 2005.
- [2] N, Bourlinos, and others. "surface modification of ultrafine magnetic iron oxide particles". *chem. mater.*, vol. 14, pp. 3226-3228, 2002
- [3] Y, Xiong. "thermally stable hematite hollow nanowires". *inorganic chemistry*, vol 43, (2004), p. 6540-6542.
- [4] K, Plantier, "combustion wave speeds of nanocomposites al/fe₂O₃: the effects of fe₂O₃ particle synthesis technique". *combustion and flame*, vol. 140, p. 299-309, 2005
- [5] W, Dai, "nanoengineering of iron oxide and oxide/silica hollow spheres by sequential layering combined with sol-gel process". *journal of colloid and interface science*, vol. 288, pp. 298-300, 2005
- [6] S, Samanta, "magnetic properties of α -fe₂O₃ nanoparticle synthesized by a new hydrothermal method". *journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 285, pp. 296-302. 2005
- [7] I, Vayssieres, "controlled aqueous chemical growth of oriented three-dimensional crystalline nanorod arrays: application to iron (iii) oxides". *chemistry of materials*, vol. 13, pp. 233-235. 2005.
- [8] G, Neri; "sol-gel synthesis, characterization and catalytic properties of fe-ti mixed oxides". *applied catalysis*, vol. 274, pp. 243-251, 2005
- [9] A, Khramov; "sol-gel derived corrosion-protective coatings with controllable release of incorporated organic corrosion inhibitors". *thin solid films*, vol. 483, pp. 191-196, 2005
- [10] M, Sorescu, " α -fe₂O₃-in₂O₃ mixed nanoparticles synthesized under hydrothermal supercritical conditions". *journal of physics and chemistry of solids*, vol. 65, pp 1719-1725, 2005
- [11] R, Mukh-qasem, "sonochemical synthesis of stable hydrosol of fe₃O₄ nanoparticles". *journal of colloid and interface science*, vol. 248, pp. 489-494, 2005
- [12] F, Pedraza e and others. "effects of yttrium and erbium ion implantation on the aisi 304 stainless steel passive layer". *thin solid films*, vol. 414, pp. 231-238, 2005
- [13] R, William J, Richmond, john m. cowley, gordon m. parkinson and martin saunders: an electron microscopy study of β -feOOH (akaganéite) nanorods and nanotubes. *cryst eng comm*, p. 36-40, 2005
- [14] Cornell and u Schwermant, *The iron oxide,s* vol. I. New York: Wiley, 1996, p. 153.
- [15] Salina Parvin, Jun Matsui, Eriko Sato and Tokuji Miyashita Side-chain effect on Langmuir and Langmuir-Blodgett film properties of poly(N-alkylmethacrylamide)-coated magnetic nanoparticle, *Journal of Colloid and Interface Science, Volume 313, Issue 1*, pp, 128-134, 2005.
- [16] S. Mahadevan, G. Gnanaprakash, J. Philip, B.P.C. Rao and T. Jayakumar X-ray diffraction-based characterization of magnetite nanoparticles in presence of goethite and correlation with magnetic properties *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, Volume 39, Issue 1*, pp. 20-25, July 2007.

Los autores desean manifestar su agradecimiento al Centro de excelencia en nuevos materiales (CENM), a COLCIENCIAS y CONACYT por su apoyo en la realización de esta investigación.