

# Ecoinhibidores para mitigar los efectos de corrosión en artefactos antiguos.

Aida Liliana Barbosa<sup>1\*</sup>, Jhonatan Castillo<sup>2</sup>, Vicente Caro, Eberto López<sup>3</sup>, Candelaria Jiménez<sup>3</sup>.

*Laboratorio de Catálisis y Nuevos Materiales, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,*

*Departamento de Química, Universidad de Cartagena, Cartagena, Colombia*

abarbosal@unicartagena.edu.co

**Resumen**— Muestras de artefactos antiguos de la batería de San Rafael-Bocachica –Colombia, fueron analizados por microscopía estereoscópica, Ramán, FT-IR-MIR y DRX, con el fin de determinar su grado de corrosión. Paralelamente se desarrollo la optimización de la extracción de cera presente en el bagazo de caña, residuo agroindustrial de la zona, paso primario en la obtención de un ecoinhibidor de corrosión enriquecido con propoleo y una base de fosfato de molibdeno y zinc.

**Palabras clave**— artefactos antiguos, acero al carbón, oxihidroxidos de hierro, corrosión salina.

**Abstract**— Ancient metallic artifacts from Battery San Rafael-Bocachica-Colombia, were analyzed for stereoscopic microscopy, Raman, FT-IRMIR and DRX, so as to determine their corrosion degree. In parallel optimization extracting of wax, present in the sugar cane bagasse, one popular agroindustrial waste zone, was the primary step in obtaining an corrosion ecoinhibidor propolis enriched, with molybdenum and zinc phosphate.

**Key Word** — Ancient artifacts, carbon steel, iron oxhydroxides, salt corrosion.

## I. INTRODUCCIÓN

Se estima que los gastos atribuidos a los daños por corrosión representan entre el 3 y el 5 por ciento del producto interno bruto de los países industrializados; solamente hablando del acero, de cada diez toneladas fabricadas por año se pierden dos y media por corrosión, [1]. Algunos autores [2-5], han estudiado los productos de corrosión de aceros al carbón en varias atmosferas por DRX y microscopía reportando como principales fases presentes lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH), goetita ( $\alpha$ -FeOOH) y magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). La fase lepidocrocita está asociada con las primeras etapas de corrosión atmosférica [2], pero con tiempos prolongados de exposición, esta se convierte en goetita, [6]. La mayoría de inhibidores de corrosión poseen metales pesados tóxicos, en forma de cromatos que son poco solubles y atacan el medio ambiente, [7], por ello el desarrollo de resinas en las cuales se puedan entrecruzar metales activos contra la corrosión, se muestran como una solución más ecológica y de reciente evolución,[8]. La cera del bagazo de caña y el propoleo, que lo compone un conjunto de sustancias resinosas, gomosas y balsámicas, de consistencia viscosa, recogidas por las abejas (*Apis mellifera*

*L.*) y existente en algunas especies vegetales (pino, abeto, sauce, abedul, varias especies de álamo, fresno, roble, etc.), cuya composición química es bastante compleja compuesta de un 50- 55% de resinas y bálsamos, 30-40% de cera de abeja, 5-10% de aceites esenciales o volátiles, 5% de polen y 5% de materiales diversos (orgánicos y minerales)[9]. Posee propiedades antioxidantes, que pueden actuar como inhibidores [10]. De otra parte, su consecución es fácil debido a la abundancia en la zona Costera Colombiana como residuo vegetal, [11], lo que haría factible un desarrollo a grande escala. El presente trabajo reporta la caracterización fisicoquímica de muestras de artefactos antiguos sometidos a corrosión atmosférica, en zonas costeras y un estudio espectroscópico y óptico para apreciar el contenido de los compuestos de hierro asociados al fenómeno corrosivo y el grado de corrosión de las piezas. De otra parte residuos agroindustriales, son tratados para extraer cera y resinas que se presentan como componentes coadyudantes en los procesos antioxidantes y soportar ingredientes activos como los molibdatos de zinc laminar, para contrarrestar los efectos de corrosión en ambientes marinos de alta humedad y presencia de iones cloruro.

## II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### A. Selección del área de estudio

Con la finalidad de establecer los puntos de muestreo, se visitó la zona de la batería del Ángel de San Rafael en Tierra Bomba situada al norte de la Bahía de Cartagena. Se tomaron muestras de 2 piezas de artillería de ésta área, ubicadas una al costado derecho y otra al costado izquierdo de la batería, codificadas como  $C_1$  y  $C_2$ , ver Fig. 9

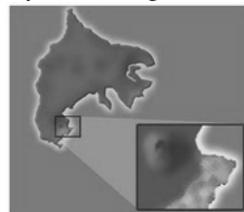


Figura 1. Vista de la Isla de Tierra Bomba, con detalle de la ubicación de la Batería del Ángel de San Rafael –Bolívar-Colombia.

La inspección visual mostró un alto grado de daño estructural, con presencia de escamaciones en el cuerpo de las piezas de artillería, notándose puntos afectados por la acción del desgaste a la abrasión y presencia de corrosión generalizada y por picaduras en todas las piezas, ver fig.9.

#### B. Determinación del contenido de las muestras por Absorción Atómica.

Las muestras solidas tamizadas malla 38ASTM, de los artefactos antiguos se disolvieron, utilizando como agente de digestión  $\text{HNO}_3$ , conc. 65% y densidad 1.40mg/L, para reducir las interferencias por materia orgánica y convertir todo el metal a una forma libre, el contenido de hierro se determinó mediante una curva de calibración, preparando soluciones a partir de un estándar de hierro disolviendo 1.000 g de hierro metálico en el mínimo volumen de HCl conc y diluyendo a 1 litro con  $\text{HNO}_3$ , 1% v/v. Para la lectura de la concentración se empleo un espectrofotómetro: Thermo Scientific ICE 3000 SERIES, con quemador de llama 10 cm de longitud. Lámpara de cátodo hueco 248nm. Combustible: Aire/acetileno, flujo: 0,9 a 1,2 L/min.

Muestra	% Hierro
C <sub>1</sub>	66%
C <sub>2</sub>	60%

Tabla 1 Contenidos de hierro de los cañones antiguos C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub> por absorción atómica.

#### C. Diseño de Experimentos para la extracción de cera.

Muestras representativas (3g) de material vegetal seleccionado previamente, secado a 60° C en un horno acoplado a vacío, fueron trituradas en molino mecánico y tamizadas en malla 25. Se realizaron las pruebas con mezcla hexano- agua, especificadas en la tabla 2, con el fin de obtener la proporción de solvente y la temperatura a la cual se obtuviera el mayor porcentaje de extracción de cera.

Ejecución	Bloque	Hexano -agua %	Temperatura °C	Cera %
1	1	60	65	0,067
2	1	100	75	1,067
3	1	60	75	5,7
4	1	100	65	3,73
5	2	60	65	0,6
6	2	100	75	0,6
7	2	60	75	5,3
8	2	100	65	0,63

Tabla 2 Diseño de experimentos para la extracción de cera optimizando la temperatura y % de hexano para alcanzar las condiciones más eficientes de extracción. Stat Graphycs ,2005

La extracción se llevó a cabo en un equipo soxhlet por espacio de 10h. Para determinar los factores controlables y no controlables, tabla 2, que afectan el porcentaje de cera extraída (variable de respuesta) a partir del bagazo de la caña de azúcar, se utilizó la metodología de diseño de experimentos mediante el empleo del programa Stat Graphics,2005. Para localizar el rendimiento óptimo, fue necesario realizar un experimento en el que se hicieron variar conjuntamente la temperatura y proporción de solventes. Las corridas experimentales que fueron sugeridas por el programa y posteriormente ejecutadas, se presentan en la tabla 2.

La ceras obtenidas a partir de residuos vegetales como el bagazo de la caña y propóleo le aporta propiedades texturales e impermeabilizantes, además de ser el vehículo para soportar el ingrediente activo inorgánico, que se obtiene haciendo reaccionar  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$ , ZnO,  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}$  en un radio 2:1:7:18:500 por 6 días, hasta formar un fosfato de molibdeno y zinc laminar. La caracterización de las muestras antiguas se complemento, empleando la espectroscopia Raman que permitió analizar los compuestos de hierro, sin las bandas correspondientes a los oxihidroxidos de hierro, usando un equipo Renishaw Ramanscope con un laser de He-Ne, línea de excitación 633nm y 25mV. Para la caracterización FTIR-MIR se empleo un espectrómetro infrarrojo Termo, Smart (Nicolet avator 330 FT-IR). El material recolectado fue macerado hasta obtener un polvo fino el cual paso malla 38 ASTM para un posterior secado a 120°C por 12 horas. Para hacer la pastilla se tomo muestra y KBr en una proporción de 20:1, se trituraron en un mortero de agata y luego se introdujo una porción de la mezcla en la celda presionando durante 15 min a 15 kPa y se procedió a introducir la pastilla en la celda y analizarla.

La presencia de las fases asociadas con hematita y los oxihidroxidos de hierro en las muestras se confirmó mediante DRX con ángulo rasante usando un difractor Siemens D-5000 variando el ángulo 2θ en el rango de 30°-100° con un paso de 0.0300 cada 5 segundos y radiación de ánodo de Co (Co-Kα). 25mW. El aspecto morfológico de la superficie de los cañones, fue estudiada mediante microscopia óptica y estereoscópica.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### A. Diseño de experimentos para la extracción de la cera

Con el fin de comunicar de forma clara, simple el resultado del análisis de comparación y priorización de la temperatura y el % de solvente se realizó el diagrama de Pareto, Fig. 1.

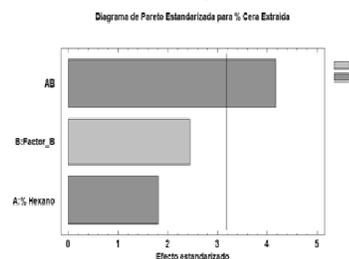


Figura 1. Diagrama de Pareto para porcentaje de cera extraída. En el eje vertical izquierdo vemos la magnitud del efecto estudiado y en el eje de las abscisas el efecto estandarizado, apreciamos que la prioridad debe enfocarse en la suma de las interacciones entre el porcentaje de hexano y la temperatura debido a que es un efecto significativo, permitiéndonos obtener mayor porcentaje de extracción. No sucede lo mismo cuando se analiza la influencia de cada factor por separado.

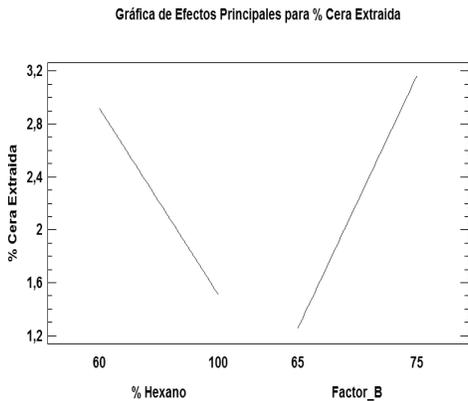


Figura 2. Porcentaje de cera extraída, diagrama de efectos principales, obtenido con Stat Graphics, 2005

La gráfica de efectos principales, Fig.2, muestra que el máximo porcentaje de cera extraída se alcanza empleando una proporción aproximadamente de 60% de hexano y 40% de agua. En cuanto a la temperatura, el mayor porcentaje de cera se obtuvo a una temperatura de 75 °C.

### B. Caracterización por FTIR-MIR

En el cañón 1, fig. 3, pueden apreciarse bandas relacionadas con la fase beta- FeOOH (akaganeita) en 1600 cm<sup>-1</sup> de intensidad fuerte de acuerdo a los reportados en [12][13].

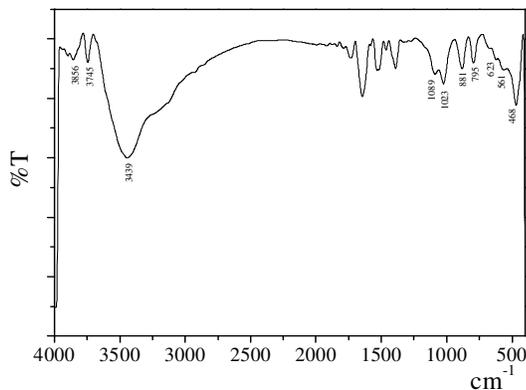


Figura 3. Espectro FT-IRMIR de artefactos antiguos C1 en exposición en ambiente marino.

Se puede denotar la presencia de bandas de absorción de grupos OH entre 3000cm<sup>-1</sup>-3600 cm<sup>-1</sup> relacionadas con -OH de goetita y lepidocrocita. La banda de 561 cm<sup>-1</sup> podría estar relacionada con la fase maghemita [14][ 15], las dos bandas de 795 y 881 cm<sup>-1</sup> son debidos a las vibraciones Fe-O-H de la goetita [16], la banda en 1023 cm<sup>-1</sup> y la señal en 1085 cm<sup>-1</sup> son modos característicos vibracionales en el plano, de la fase lepidocrocita [17]. La presencia de la fase akaganeita, lepidocrocita y maghemita están asociada con ambientes que contienen baja cantidad de agua (precipitaciones) y presencia de iones cloruros en una proporción elevada.

En el espectro del cañón 2, fig.4, encontramos bandas de mediana intensidad en 462 cm<sup>-1</sup> y en 574 cm<sup>-1</sup> características de la maghemita [5][13], un pico muy débil en 667 cm<sup>-1</sup>, el cual se puede atribuir a la akaganeita [5][18], nuevamente encontramos las dos bandas en 798 cm<sup>-1</sup> y 883 cm<sup>-1</sup> de la goetita [16], y las señales en 1022 cm<sup>-1</sup> y 1089 cm<sup>-1</sup> de la lepidocrocita [17]. La presencia predominante de la fase maghemita indica que el avance de la corrosión en esta pieza es mayor y que la presencia de maghemita y akaganeita cataliza la formación de magnetita cuya presencia incentiva la erosión y pérdida de material ferroso.

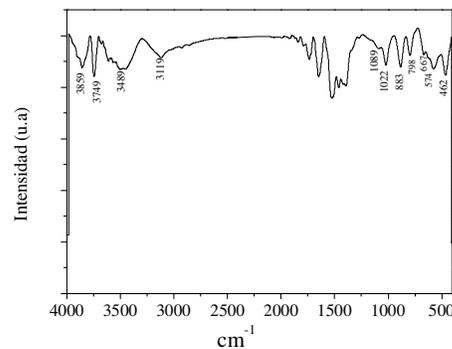


Figura 4. Espectro FT-IRMIR del artefacto antiguo C2 en exposición en ambiente marino.

### C. Caracterización por espectroscopia Laser Raman.

En el cañón 1, fig. 5, dependiendo de la coloración inicial de la muestra, tomada en diferentes partes del cañón, la composición fue variable, la muestra de color naranja denotada por la letra (a), muestra bandas de mediana intensidad en 303 cm<sup>-1</sup> correspondiente con la akaganeita,[5].[18]. Una banda fuerte en 390 cm<sup>-1</sup> que pertenece a la Fe-O-H de la goetita, una banda muy débil en 490cm<sup>-1</sup>, correspondiente con la fase maghemita. [20].

La muestra denotada como (b), color negro resultó ser más compleja en su composición con presencia de bandas de baja y mediana intensidad en 303cm<sup>-1</sup> y 721 cm<sup>-1</sup> correspondientes a la fase akaganeita [2][5], la banda de baja intensidad registrada en 560 cm<sup>-1</sup> puede deberse a la mezcla de las fases goetita y akaganeita, mientras que la muestra roja (c),

predominantemente fue goetita con una señal de intensidad alta en  $395\text{cm}^{-1}$ .

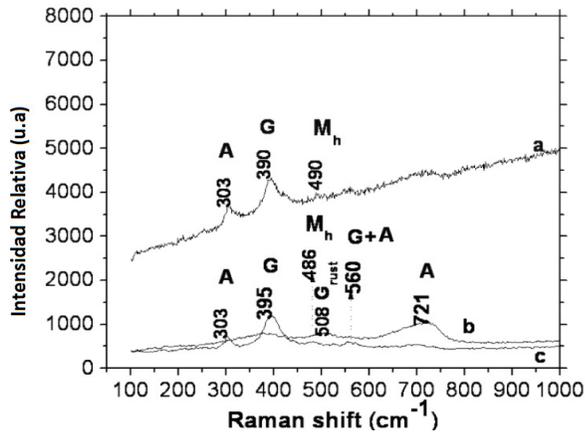


Figura 5. Espectro Raman de artefactos antiguos C1 en exposición en ambiente marino a- zona amarilla, b-zona negra y c-zona roja.

La abundancia de la fase akaganeita en esta muestra está relacionada con una atmosfera rica en concentración de cloruros [2], debida probablemente a que este cañón se encuentra a campo abierto y en el extremo donde más incide los vientos, a diferencia de la muestra C<sub>2</sub> que se encuentra más resguardada.

Para el cañón 2, Fig.6, el grado de corrosión en relación con las fases predominantes presentes es muy diferente a la muestra C1, la muestra de color amarillo (a) presentó tres bandas, dos de mediana intensidad  $252\text{cm}^{-1}$  y  $305\text{cm}^{-1}$  correspondientes a las fases lepidrocrocita y akaganeita y una banda de intensidad más fuerte en  $390\text{cm}^{-1}$  correspondiente a (alfa-FeOOH), goetita[18-19].

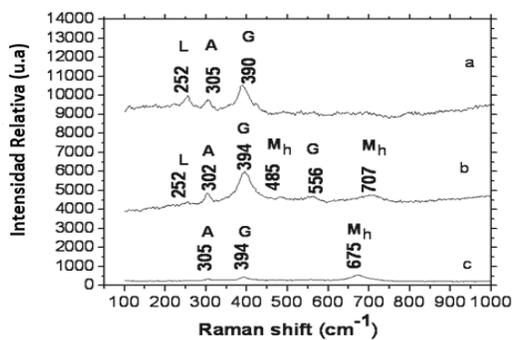


Figura 6. Espectro Raman de artefactos antiguos C2 en exposición en ambiente marino a- zona amarilla, b-zona negra y c-zona roja.

En la zona donde el herrumbre fue de color negro, se registraron la gran mayoría de los picos. La presencia de (beta-FeOOH), akaganeita no pudo ser evidenciada sino por la banda en  $302\text{cm}^{-1}$  [5],[18], la banda en  $485\text{cm}^{-1}$  y  $707\text{cm}^{-1}$  muy débiles correspondientes a maghemita, que está asociada a una mayor tasa de corrosión junto con la fase magnetita. Las dos bandas de mayor intensidad en  $394\text{cm}^{-1}$  y  $556\text{cm}^{-1}$  son debidos a las vibraciones Fe-O-H de la goetita [5][20], la

banda débil en  $252\text{cm}^{-1}$  podría estar relacionada con la fase lepidrocrocita que también fue apreciada por FT-IR MIR. La zona roja a diferencia de la muestra C1, muestra una señal intensa relacionada con maghemita[5], denotándose un proceso más avanzado de corrosión. Algunos autores [5,10], establecen que la formación de la fase beta-FeOOH (akaganeita) requiere de la presencia de iones cloruro los cuales pueden introducirse en la estructura en cantidades importantes como apreciamos en la muestra C2. Se cree que esta fase se forma en lugar de la goetita y su presencia se puede asociar con la formación de magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en la herrumbre la cual podría causar daños estructurales severos, debido a que aumenta la velocidad de corrosión.[19]

#### D. Caracterización por difracción de Rayos X.

En el cañón 1 encontramos señales de goethita con una intensidad baja [5],[21]. Un pico de mayor intensidad relacionado con lepidrocrocita en  $2\theta = 27^\circ$  [17] y también observamos 2 picos de magnetita [5], uno fuerte y otro débil que se superpone con la con el de hematita [22].

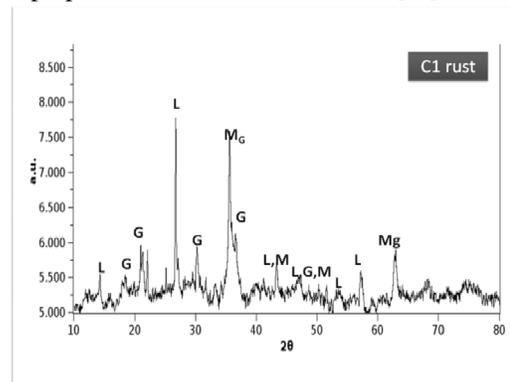


Figura 7. Espectro DRX de artefactos antiguos C1 en exposición en ambiente marino

En el cañón 2 encontramos señales de baja intensidad y medianas correspondientes a la fase goethita [13], también observamos dos picos de mediana intensidad en  $2\theta = 14^\circ$  y  $2\theta = 27^\circ$  de lepidrocrocita [5][17], además se observaron dos picos de maghemita uno fuerte en  $2\theta = 36^\circ$  y otros más débiles cerca de  $2\theta = 57^\circ$  y  $62^\circ$  [23]

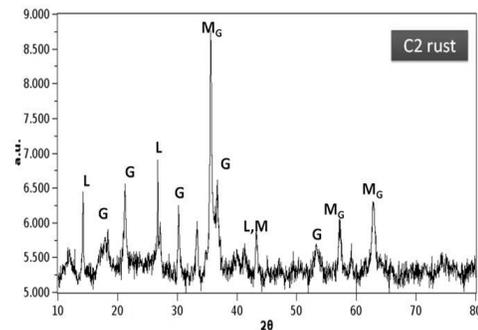


Figura 8. Espectro DRX de artefactos antiguos C2 en exposición en ambiente marino.

### E. Caracterización por microscopia óptica estereoscópica.



Figura 9. Aspectos texturales y morfológicos presentes en las muestras C1 y C2 de artefactos antiguos por microscopia óptica y óptica estereoscópica x0.88.

Podemos apreciar que superficialmente se encuentra en un grado de descamación mayor la muestra C2, el tamaño de grano es mayor con una coloración marrón oscuro, en tanto que la muestra C1 presento mayor pigmentación amarillorajiza y un grado de descamación menos severo. Las microfotografías estereoscópicas asociaron mas compuestos como goetita, formas alargadas maghemita, formas compactas con terminaciones en punta, hematita, cristales separados compactos, lepidocrocita estructuras tipo algodón, a la muestra C1 que se encuentra en el extremo derecho de la batería, Fig 9, mientras que la muestra C2 mostro una mayor población de cristales alargados de goetita, nubes tipo algodón de lepidocrocita y algunos cristales compactos amorfos aislados de color negro que podrían tratarse de magnetita.

### IV. CONCLUSIONES

El análisis de metales férricos antiguos de riqueza patrimonial, C1 y C2 mostraron en su mayoría la presencia de akaganeita que esta relacionada con atmosferas altas en cloruros, la muestra C2 presenta mayor complejidad y un alto grado de deterioro con la presencia de la fase maghemita, que podría ser precursora de la magnetita, esto significa que amerita la intervención urgente. La extracción de la cera de residuos vegetales y el propoleo muestran buenas características y adhesión del compuesto de fosfato de molibdeno y zinc laminar.

### AGRADECIMIENTOS

A la Vicerrectoria de la Universidad de Cartagena, por el proyecto 2012-2013. La Unidad de Prestación de servicios

Profesor Orlando de la Rosa por los ensayos de A.A e Isel Castro medidas FT-IR. Al Químico Jorge Mosquera por sus comentarios de espectroscopia Raman.

### REFERENCIAS

- [1] M.T. Cortés, P. Ortiz, "Apuntes científicos uniandinos," No. 4 [online], 15-01-2013 available: <http://hipotesis.uniandes.edu.co/hipotesis/images/stories/ed04pdf/Corrosion.pdf> 15-01-2013.
- [2] T. Misawa, M. Yamashita, H. Miyuki, H. Nagano, "Protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion for a quarter of a century, Journal of the Iron and Steel Institute of Japan" *Corr. Sci.*, v. 14, p. 131-149, 1974.
- [3] S.V Silva, "Caracterização dos Produtos de Corrosão em Função da Composição Química de Aços Carbono", M.Sc. Dissertation, EPUSP, São Paulo-SP, Brazil, p. 125, 1999 (In Portuguese)]
- [4] T. Ishikawa, K. Yhoshinori, A. Yasukawa, K. Kazuhiko, Formation of Magnetite in the presence of ferric oxyhydroxides *Corr. Sci.*, Vol 40, p.1239-1251, 1998.
- [5] U. Schwertmann, R.M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*, VCH Publishers, Inc. Weinheim, Germany, 2003
- [6] B. Prélot., F. Villiéras., M. Pelletier, G. Gérard, F. Gaboriaud, J.J. Ehrhardt, J. Perrone, M. Fedoroff, J. Jeanjean, G. Lefèvre, L. Mazerolles, J.L. Pastol, J.C. Rouchaud, C. Lindecker, "Morphology and surface heterogeneities in synthetic goethites" *Colloid and Interface Science*, 261, p. 244-254, 2003
- [7] R.G. Buchheit, H. Guan, S. Mahajanam, F. Wong, Active corrosion protection and corrosion sensing in chromate-free organic coatings, *Prog. Org. Coat.* 47, p. 174-182, 2003
- [8] G. Williams, S. Geary, H.N. McMurray, "Smart release corrosion inhibitor pigments based on organic ion-exchange resins". *Corrosion Science*, 57, p.139-147, 2012
- [9] E. Bedascarrasbure "caracterización físico - química de propóleos argentinos y sus extractos" Tech. Rep Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria. E.E.A. Famaillá, 1998
- [10] N. Kalogeropoulos, S. J. Konteles, E. Troullidou, I. Mourtzinou, V. Karathanos, "Chemical composition, antioxidant activity and antimicrobial properties of propolis extracts from Greece and Cyprus". *Food Chemistry*, 116, p. 452-461, 2009b
- [11] Y. Rodríguez, F. Sánchez-Catalán, B. Rojano, D. Durango, J. Gil, J. Marín-Loaiza, Caracterización fisicoquímica y evaluación de la actividad antioxidante de propóleos recolectados en el departamento del Atlántico, Colombia *Rev. U.D.C.A Act. & Div. Cient.* 15(2), p. 303-311, 2012.

- [12] J. D. Desai, H. M. Pathan, S-Ki. Min, K.W. Jung, O. Joo, O. Shim, "FT-IR, XPS and PEC characterization of spray deposited hematite thin films" *Applied Surface Science* 252, p. 1870–1875, 2005
- [13] J. Štajdohar, M. Ristic, S. Music "The effect of experimental conditions on the microstructure of hematite particles precipitated by the forced hydrolysis of FeCl<sub>3</sub> solutions" *Journal of Molecular Structure* in press (2012)
- [14] A. Cosulich, J. A. Ascencio-Gutiérrez., E. Reguera, B. Zeifert, H. Yee-Medeira Probable Catalytic Interaction Between Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Petroleum, *Energy & Fuels* .20,p.1281-1286 ,2006
- [15] Z. Chun-lei, L. Shuang, W. Li-Jun, W. Tong-hao, P. Shao-yi. "studies on the decomposition of carbon dioxide into carbon with oxygen-deficient magnetite I. preparation, characterization of magnetite, and its activity of decomposing carbon dioxide" *Materials Chemistry and Physics* ,62,p.44-51, 2000.
- [16] J.J. Beltrán, M. J. Novegil-Anleo. K.E. García - Morales, A.L., Pérez , J Tobóna, C.A. Barreto "Comportamiento de oxihidróxidos de hierro en soluciones que contienen ácidos tánico y fosfórico" *Revista Colombiana de Física* Vol 37,1. 2005.
- [17] H. Antony, S. Peulon., L. Legrand., O. Chaussé. "Electrochemical synthesis of lepidocrocite thin films on substrates, EQCM, IRRAS, SEM AND XDR study" *Electrochimica Acta* ,50,p. 1015-1021, 2004
- [18] E.A. Deliyanni, D.N. Bakoyannakis , A.I Zouboulis, K.A. Matis , L. Nalbandian "Akaganeite –type Beta-FeO(OH) nanocrystals: preparation and Characterization". *Microporous and Mesoporous Materials* ,42, p. 49-57 ,2001
- [19] R. Altobelli, I. Costa, D.L. de Faria. "Characterization of corrosion products formed on steels in the first month of atmospheric exposure" *Materials Research*. Vol 6, No. 3 p. 403-408, 2003
- [20] D.L.A. Faria, S.V. Silva, M.T. Oliveira, "Raman Microspectroscopy of Some Iron Oxides and Oxyhydroxides", *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 28, p. 873-878, 1997
- [21] J. Corredor, F. Echeverría "Síntesis de óxidos de hierro nanoparticulados" *Scientia et Technica Año XIII*, No 36. 2007.
- [22] G. Schimanke, M. Martin "In situ XRD study of the phase transition of nanocrystalline maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) to hematite (alfa- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)" *Solid State Ionics* ,136–137,p. 1235–1240, 2000
- [23] Y. Zhan, F. Meng, X. Yang, X. Liu." Magnetite-graphene nanosheets (GNs)/poly(arylene ether nitrile) (PEN): Fabrication and characterization of a multifunctional nanocomposite film". *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 390, p. 112–119, 2011