

COMPORTAMIENTO DE ÓXIHIDROXIDOS DE HIERRO EN SOLUCIONES QUE CONTIENEN ÁCIDOS TÁNICO Y FOSFÓRICO

J.J. Beltrán^a, F. J. Novegil-Anleo^b, J. Minotas^b, K. E. García^b, A. L. Morales,^{a,b} G. Pérez,
J. Tobón y C. A. Barrero^{a,b}

^aGrupo de Estado Sólido, Instituto de Física

^bGrupo de Corrosión y Protección, Facultad de Ingenierías
Universidad de Antioquia. A.A. 1226, Medellín, Colombia

RESUMEN

Se presenta un estudio de la acción de los ácidos tánico, fosfórico y su mezcla sobre la lepidocrocita, akaganeita, goethita magnética y goethita superparamagnética. A 500 mg de cada óxihidroxido se le adicionaron 20 mL de cada uno de los ácidos y se dejaron reaccionar espontáneamente durante un día y un mes. Las muestras sintetizadas y los productos de la reacción se caracterizaron por medio de espectroscopia Mössbauer a temperatura ambiente, difracción de rayos X y espectroscopia de infrarrojo. El óxihidroxido de hierro que exhibió mayor resistencia a la acción de los ácidos fue la goethita magnética, mientras que la goethita superparamagnética y la lepidocrocita fueron las fases que más reaccionaron.

ABSTRACT

A study of the action of tannic and phosphoric acids and its mixture on lepidocrocite, akaganeite, magnetic goethite and superparamagnetic goethite is presented. To 500 mg of each oxyhydroxide were added 20 mL of each one of the acids and they were allowed to react spontaneously during one day and one month. The synthesized samples and the products of the reaction were characterized by means of Mössbauer spectroscopy at room temperature, X-ray diffraction and infrared spectroscopy. Among the iron oxyhydroxides, magnetic goethite exhibited the greatest resistance to the action of the acids, whereas superparamagnetic goethite and lepidocrocite were the phases which more reaction exhibited.

INTRODUCCIÓN

Se conoce como herrumbre al producto de la corrosión del hierro y del acero. Algunos óxihidroxidos productos de la corrosión son la goethita, α -FeOOH, lepidocrocita, γ -FeOOH, y akaganeita, β -FeOOH^[1]. Los ácidos tánico, fosfórico y/o la mezcla de ambos son base de los denominados convertidores de herrumbre. Dichos ácidos reaccionan con los constituyentes de la herrumbre, formando fosfatos de hierro y en el caso de ácido tánico se forman complejos órgano-metálicos^[2]. En la mayoría de los trabajos se ha estudiado directamente la acción del convertidor sobre la herrumbre y no sobre cada óxihidroxido por separado, haciéndose muy difícil el análisis de los resultados. En este trabajo se reportan los mecanismos de acción de cada ácido, actuando sobre cada óxihidroxido por separado.

PARTE EXPERIMENTAL

Se prepararon cuatro muestras siguiendo métodos hidrotermales reportados en la literatura^[1]. Se sintetizaron dos muestras de goethita, una a partir de sales de Fe (II), llamada G-spm y otra a

partir de sales de Fe (III), llamada G, una muestra lepidocrocita, L, y otra muestra de akaganeíta, A. Los tres ácidos utilizados fueron los siguientes: ácido tánico, AT, ácido fosfórico, AF, y la mezcla de ambos, AT-AF, utilizando como solventes una mezcla de alcoholes y agua destilada [2]. 500 mg de cada óxihidroxido se mezclaron con 20 mL de cada tipo de ácido y se dejaron reaccionar de forma espontánea durante un día y un mes. Los productos de las reacciones se separaron por filtración y se secaron a 40 °C. El producto de la reacción de G con AT se llamó G-AT y así se denominaron similarmente los otros productos. Todos los sólidos se caracterizaron por espectroscopia Mössbauer a temperatura ambiente, TA, difracción de rayos X, DRX, y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, FTIR.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los espectros Mössbauer, EM, de G antes y después de su reacción con los tres ácidos al cabo de un día, se muestran en la figura 1. Los espectros se ajustaron con el programa DIST3E [3] y el valor del desvío isomérico es relativo al α -Fe a 300 K. El espectro de G exhibe un sexteto de líneas anchas y asimétricas y un pequeño doblete. El espectro de G-AT no presenta cambios relevantes respecto al de G, dado que los parámetros hiperfinos son esencialmente los mismos como se muestra en la Tabla 1. En los EM de las muestras G-AF y G-AT-AF aparecen un doblete, el cual se atribuye a la formación de fosfato férrico [4]. De otra parte el EM de G-spm exhibe un doblete de líneas anchas y asimétricas, con un promedio de desdoblamiento cuadrupolar de 0.58 mm/s, el cual fue ajustado con el programa MOSF [3]. Los parámetros hiperfinos de la reacción de los ácidos con G-spm se muestran en la Tabla 1.

Muestra	δ (mm/s)	2ϵ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)	$\langle B_{hf} \rangle$ (T)
G	0.34	-0.23		0.27	96	37.5
G-AT	0.37	-0.25		0.28	96	37.4
G-AF	0.37	-0.26		0.26	77	37.6
	0.43		0.14	0.36	23	-
G-AT-AF	0.35	-0.26		0.26	74	37.4
	0.42		0.15	0.35	26	-
G-spm	0.39		0.58	0.43	100	-
G-spm-AT	0.39		0.59	0.46	100	-
G-spm-AF	0.41		0.58	0.43	80	-
	0.44		0.17	0.35	20	-
G-spm-AT-AF	0.41		0.58	0.43	55	-
	0.44		0.16	0.40	45	-

Tabla1. Parámetros hiperfinos de G (parte de arriba) y de G-spm (parte de abajo) y de los productos de su reacción con los tres ácidos al cabo de un día. Los errores estimados son de ± 0.01 mm/s para el desvío isomérico, δ , para el desvío cuadrupolar, 2ϵ , y para el desdoblamiento cuadrupolar, Δ , para las áreas es de un 5 %, para el ancho, Γ , de ± 0.02 y para el campo hiperfino promedio, $\langle B_{hf} \rangle$, de 0.2 T.

Por otro lado, el EM de L exhibe un doblete ancho con un promedio de desdoblamiento cuadrupolar de 0.55 mm/s. El EM de L-AT no muestra cambio alguno con respecto al de L, pero los EM de L-AF y L-AT-AF muestran la aparición de un segundo doblete con un desdoblamiento cuadrupolar promedio de 0.18 mm/s y con un desvío isomérico de 0.44 mm/s.

Los FTIR de G antes y después de su reacción con los tres ácidos al cabo de un mes, se muestran en la figura 2. El espectro de G solo exhibe bandas características de la goethita demostrando la pureza de la muestra. Con AT se observa la formación de bandas de tanatos de hierro, TH, y con AF la banda ancha que se desdobra aproximadamente a 1100 y a 1030 cm^{-1} evidencia la formación de fosfatos. En el FTIR de G-AT-AF, las bandas de fosfatos solapan con las bandas de tanatos.

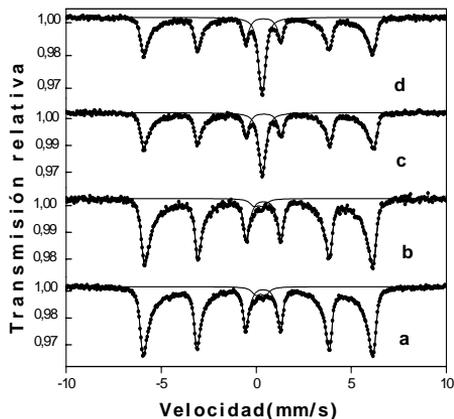


Figura1 Espectros Mössbauer a TA de a) G y de los productos de su reacción al cabo de un día con b) AT, c) AF y d) AT-AF

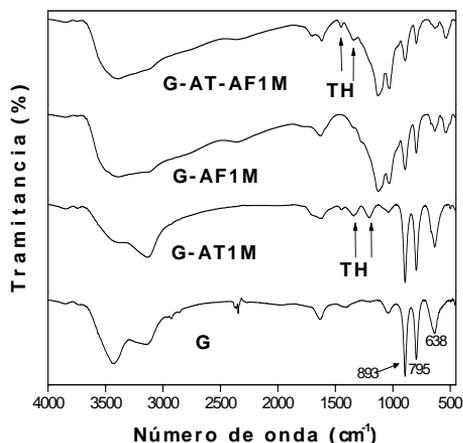


Figura2. Espectros infrarrojos de G y de los productos de su reacción con los diferentes ácidos al cabo de un mes

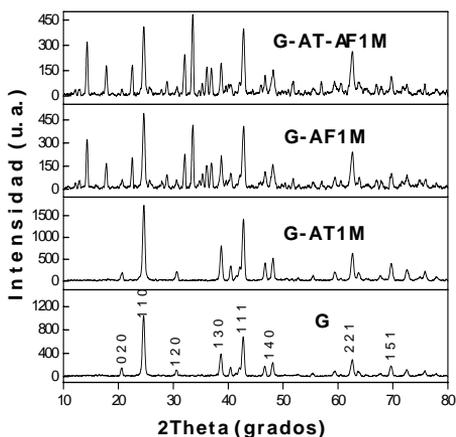


Figura3. Difractogramas de rayos X de G antes y después de su reacción con los convertidores a cabo de un mes.

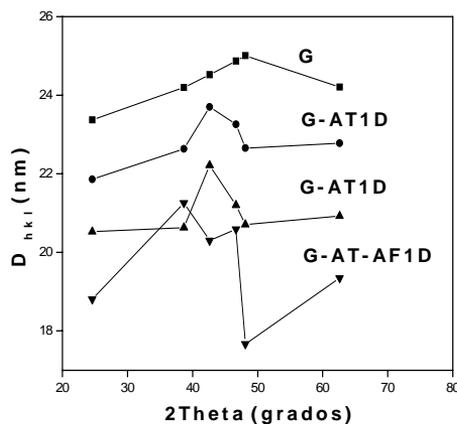


Figura 4. Variación de los tamaños promedio de partícula en diferentes direcciones de G vs. 2theta antes y después de su reacción con los convertidores al cabo de un día.

En los FTIR de G-spm, L y A no se observaron bandas adicionales de otro compuesto. Los productos de la reacción de estos compuesto con AT muestran una mayor formación de TH que en el producto G-AT. De otra parte, las bandas que se observan después de la reacción de estos compuestos con los ácidos AF y AT-AF son similares a las que aparecen en G-AF y G-AT-AF. Los difractogramas de G y de G-AT después de un mes de reacción son muy similares (ver figura 3), sugiriendo que ha habido muy poca reacción de AT con G. En contraste se observa mayor reacción de G con AF y con AT-AF. De la figura 4 se puede inferir que todos los ácidos disminuyen el tamaño de las partículas de goethita, siendo esto más evidente con AF y AT-AF. En el caso de L se observa una variación en las intensidades relativas en los picos correspondientes al conjunto de planos 020 y 130 como lo muestra la figura 5. Los patrones de difracción de todas las muestras después de sus reacciones con AF y AT-AF muestran la formación de fosfatos férricos, en acuerdo con los resultados obtenidos por otras técnicas.

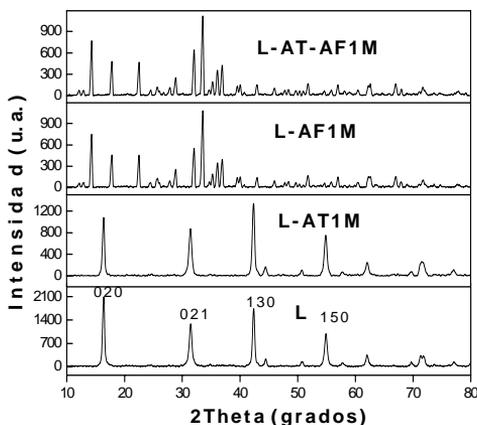


Figura5. Difractogramas de L y de los productos de su reacción con los convertidores a cabo de un mes.

día, seguida por A y G, notándose aun más la transformación al cabo de un mes. Estos resultados son muy importantes para poder entender los mecanismos de acción de los convertidores basados en estos ácidos sobre la herrumbre.

Agradecimientos

A COLCIENCIAS (1115-05-13661) y al CODI-Universidad de Antioquia por el apoyo económico brindado para la realización del presente proyecto.

REFERENCIAS

- 1.R.M.Cornell and U.Schwertmann (1996), The Iron Oxides, VCH,Weinheim, Germany
2. F. Bolívar. Optimización de la composición de un convertidor de herrumbre. U de A. 2002
3. R. Vandenbergue, E. De Grave, And Bakker, Hyperfine Interactions, 83 (1994)29.
4. A.N. Niigman, R.P. Tripathi y K. Dhoot. Corrosión Science Vol. 30 1990