

ACCIÓN DE LOS CONVERTIDORES DE HERRUMBRE EN ÓXIDOS DE HIERRO

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

^aGrupo de Corrosión y Protección, ^bGrupo de Estado Sólido
Universidad de Antioquia. A.A. 1226, Medellín, Colombia

RESUMEN

En este trabajo se evalúa la acción de tres convertidores, basados en ácidos tánico, fosfórico y su mezcla, sobre la magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). A las muestras de óxido puras y a las obtenidas después de aplicar el convertidor se les realizó una caracterización por espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier y difracción de rayos X. Los principales resultados encontrados fueron la formación de fosfatos y tanatos de hierro, y el hecho de que la magnetita es el óxido que más se convierte, seguido por la maghemita y la fase más resistente es la hematita.

ABSTRACT:

In this paper, the action of three rust converters, based in tannic acid, phosphoric acid and its mixture, applied on magnetite (Fe_3O_4), maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) was studied. The pure samples and those obtained after the application of the rust converters were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy and X ray diffraction. The main results are the formation of iron phosphate and iron tannate, and the fact that magnetite is the iron that more conversion exhibits, followed by maghemite, and that hematite was the most resistant to conversion.

INTRODUCCIÓN

Los convertidores de herrumbre son sustancias químicas formuladas comúnmente a base de ácidos tánico y fosfórico. Dichos ácidos reaccionan con los constituyentes de la herrumbre, principalmente con los óxidos y oxihidróxidos de hierro, formando fosfatos y tanatos de hierro, los cuales generan una capa superficial con cierto valor protector (pasivante) que evita que los procesos de corrosión avancen. En la mayoría de los trabajos reportados en la literatura, los convertidores son aplicados directamente sobre la herrumbre, la cual se compone de una mezcla compleja de compuestos de hierro, haciendo difícil entender la acción del convertidor sobre cada fase. En este trabajo se evalúa la acción de tres convertidores, basados en los ácidos tánico, fosfórico y en su mezcla, sobre los óxidos de hierro por separado tales como magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Estos óxidos de hierro tienen gran interés ya que aparecen en la mayoría de los procesos de corrosión.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los convertidores utilizados fueron formulados en un trabajo previo y están compuestos de ácido fosfórico, de ácido tánico, agua y alcoholes [1]. Se analiza la acción de tres convertidores formulados uno a base de ácido tánico (AT), otro de ácido fosfórico (AF) y un tercero de la mezcla de los dos (AFT). La magnetita (M) se sintetizó hidrotermalmente siguiendo métodos reportados en la literatura [2]. Para la hematita (H) se utilizó una comercial y la maghemita

(MH) se obtuvo a partir del tratamiento térmico de la magnetita. Se aplicaron 20 ml de cada una de las formulaciones de convertidor sobre 500 mg de cada óxido y se agito manualmente durante 1 minuto. Los tubos de ensayo se taparon y se dejaron reaccionar espontáneamente durante un día (1d) y un mes (1m). Transcurrido ese tiempo se retiro la muestra y se seco aproximadamente durante 24 h a 40°C. A las muestras de oxido y a las obtenidas después de aplicar los convertidores se les realizó una caracterización por difracción de rayos X (DRX) e infrarrojo por transformada de Fourier (IRTF). A la muestra de maghemita después de actuar el convertidor a base de ácido tánico durante un mes se le llama MHAT1m y análogamente para el resto de los convertidores y muestras.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la magnetita se cálculo el valor del parámetro de celda cúbica utilizando el método de Nelson-Riley [3]. El tamaño de partícula en varias direcciones perpendiculares a planos *hkl* se cálculo por medio de la formula de Scherrer [4]. Los datos obtenidos se presentan en la Tabla 1

Muestra	a (Å)	D _{hkl} (nm)	Muestra	a (Å)	D _{hkl} (nm)
M	8.397 ± 0.001	33	MH	8,342± 0,002	21
MAT1d	8.398 ± 0.002	34	MHAT1d	8,344± 0,006	15
MAF1d	8.398 ± 0.003	19	MHAF1d	8,349± 0,037	25
MAFT1d	8.394 ± 0.001	169	MHAFT1d	8,354± 0,037	272

Tabla 1. Parámetros de celda y de tamaño de partícula promedio antes y después de aplicar los convertidores sobre M y MH al cabo de un día.

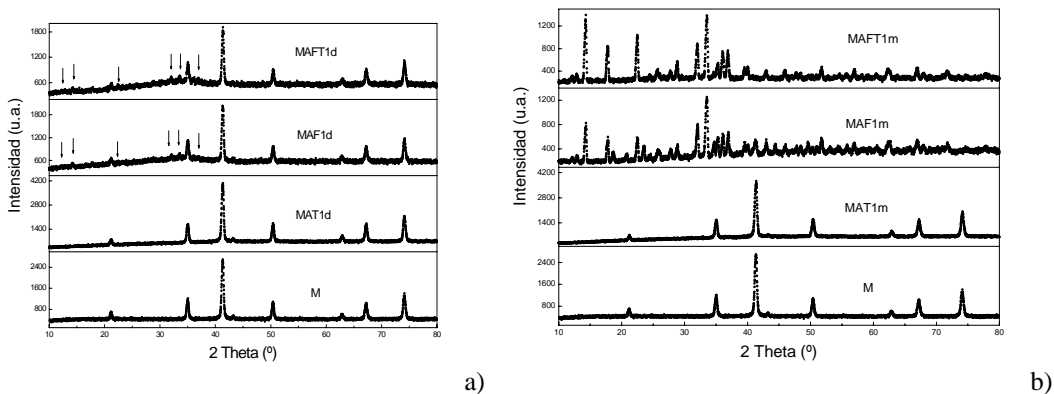


Figura 1. Patrones DRX de M antes y después de aplicar los convertidores al cabo de un día (A) y un mes (B).

Para M después de actuar los convertidores al cabo de un día el parámetro de red no varía sustancialmente, pero el tamaño de partícula promedio disminuye apreciablemente sobre todo en las formulaciones que tienen ácido fosfórico.

En el caso de MH después de actuar los convertidores durante un día, el parámetro de red aumenta un poco, pero el tamaño de partícula promedio varía de forma irregular. En los patrones DRX de MH, M y H al cabo de un mes se forma una mezcla de compuestos de fosfato de hierro siendo el compuesto predominante el siguiente: $\text{FeH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. De los patrones de DRX se deduce que MH al cabo de un mes se transforma menos que M, puesto que los picos del primer compuesto aunque muy débiles son más notorios que en el segundo. Para el cálculo de los parámetros de red de una celda hexagonal (ver Tabla 2) como H se utilizó el método gráfico de Hull-Davey [4]. Los parámetros de red para H no varían sustancialmente y con la acción de los convertidores su transformación es menor en comparación con M y MH.

Muestra	a (Å)	c(Å)	$D_{hkl}(\text{nm})$	Muestra	a (Å)	c(Å)	$D_{hkl}(\text{nm})$
H	5,00	13,83	34	HAT1m	5,02	13,89	39
HAT1d	5,01	13,95	38	HAF1m	5,02	13,88	21
HAF1d	5,01	13,80	21	HAFT1m	5,02	13,89	26
HAFT1d	5,01	13,86	25				

Tabla 2. Parámetros de celda y partícula promedio después de aplicar los convertidores sobre la hematita al cabo de un día y un mes.

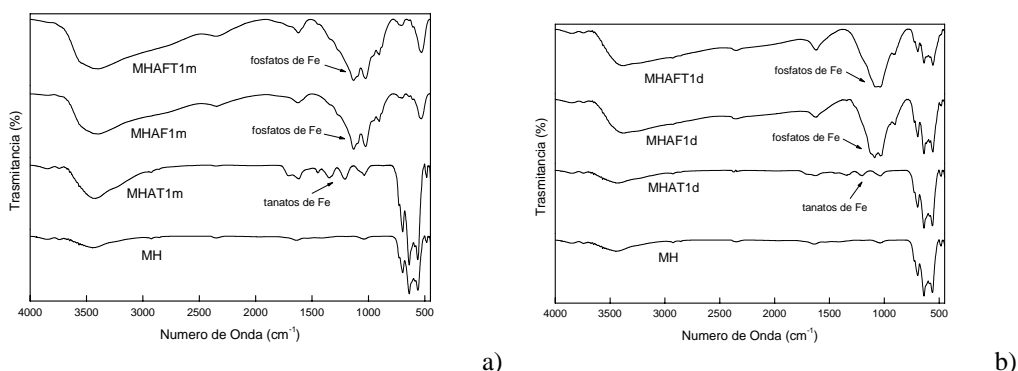


Figura 2. Espectros IRTF de MH antes y después de aplicar los convertidores al cabo de un día (A) y un mes (B) respectivamente.

Del estudio de IRTF se observa que se forman una mezcla de fosfatos ferricos (1100 y 1030 cm^{-1}) y tanato de hierro (1353 cm^{-1}) como se puede apreciar en la figura 2. Al cabo de un mes aún hay restos de MH pero se solapa con los picos de fosfato, corroborando los resultados DRX.

Con IRTF se distinguen tanatos de hierro en el convertidor a base de ácido tánico pero en DRX no se alcanzan a apreciar claramente los picos del tanato de hierro, sugiriendo que infrarrojo es una técnica más sensible para la detección de estos compuestos orgánicos.

CONCLUSIONES

Del estudio de IRTF se observa que los convertidores actuando sobre los óxidos de hierro forman mezclas de fosfatos de hierro, tanatos de hierro junto con parte residual no convertida de los óxidos. Estos resultados fueron corroborados por DRX. Se ha encontrado, a partir de los espectros de DRX, que la hematita es el óxido más difícil de convertir seguido por la maghemita y por último la magnetita. El convertidor a base de ácido tánico tiene un efecto muy leve a un día de reacción sobre los tres óxidos, ya que los tanatos de hierro no son apreciables por DRX y por IRTF producen señales débiles. El convertidor a base de ácido fosfórico produce la formación de fosfatos de hierro, y el convertidor con ácido tánico y fosfórico también se forman fosfatos de hierro pero estos dos convertidores actúan de forma diferente.

Agradecimientos

A COLCIENCIAS (1115-05-13661) y al CODI-Universidad de Antioquia por el apoyo económico brindado para la realización del presente proyecto. F. Novegil agradece al ICETEX por la beca concedida para la realización de la Maestría.

REFERENCIAS

- [1] F. Bolívar, Tesis de Maestría, Facultad de Ingenierías, Universidad de Antioquia, 2002
- [2] R.M. Cornell and U. Schwertmann, *The iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, Wiley-VCH, Weinheim, 1996
- [3] J.B. Nelson and D.P. Riley, *Proc. Phys. Soc.*, 57 (1945) 160
- [4] H.P. Klug and L.E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and amorphous Materials*, John Wiley & Sons, 1974.
- [5] A.W. Hull and W.P. Davye, *Phys. Rev.* 17 (1921) 549.
- [6] S. Nasrazadani and A. Raman, *Corrosion Science* 34 (1993)
- [7] J. Iglesias, E. Garcia and J. Jaen, *Hyperfine Interactions* 134 (2000) 100