

ANÁLISIS MÖSSBAUER DE LA TRANSFORMACIÓN HEMATITA A MAGNETITA BAJO TRATAMIENTO TÉRMICO EN ATMÓSFERA CONTROLADA

J. D. Betancur¹, J. Restrepo¹, O. Arnache¹, J. Mazo-Zuluaga¹, A. L. Morales¹,
C. A. Barrero¹, J. J. Fernández², O. Pérez², A. Bohórquez³

¹Instituto de Física, Universidad de Antioquia, A. A. 1226, Medellín, Colombia

²Instituto de Química, Universidad de Antioquia, A. A. 1226, Medellín, Colombia

³Departamento de Física, Universidad del Valle, A.A 25360, Cali, Colombia

RESUMEN

Se presenta un estudio de la cinética de transformación hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a magnetita (Fe_3O_4) mediante un método alternativo que consiste en un tratamiento térmico bajo atmósfera de hidrógeno (20%) y nitrógeno (80%), a una temperatura de 375°C. Se estudia la evolución de las fases como función del tiempo de tratamiento térmico, desde 0 hasta 25 minutos cada 2.5 minutos mediante las técnicas de espectroscopía Mössbauer y difracción de rayos X. Los resultados muestran una transformación estructural bien definida, mediante la cual se obtiene magnetita como única fase para un tiempo de tratamiento de 15 minutos en adelante. Para tiempos de tratamiento por debajo de 15 minutos, el sistema consiste en una mezcla de hematita y magnetita. Se presentan y discuten los resultados correspondientes a la dependencia de las áreas relativas que determinan la cinética de transformación, la estequiometría y otros parámetros como el tamaño de grano.

INTRODUCCIÓN

La magnetita, Fe_3O_4 , es un óxido de hierro débilmente ferromagnético que pertenece al grupo de la espinela y es uno de los óxidos más abundantes en la naturaleza. Por otra parte, es uno de los productos más importantes de la corrosión del hierro y del acero, de aquí la importancia de estudiar este óxido de hierro desde el punto de vista tecnológico. Además es de especial interés científico por sus propiedades magnéticas. El espectro Mössbauer a temperatura ambiente de la magnetita muestra dos sitios cristalinos, uno tetraédrico (sitio A) ocupado por Fe^{3+} y otro octaédrico (sitio B) ocupado por $\text{Fe}^{2.5+}$, sitio éste que es ocupado por Fe^{3+} y Fe^{2+} en iguales cantidades [1]. Los métodos más comunes para obtener magnetita consisten en la realización de una síntesis química, usando como precursores cloruros o sulfatos y en donde normalmente son muchas las variables independientes que subyacen al proceso de síntesis. Por esta razón en este trabajo se presentan los resultados de un método alternativo de transformación para obtener magnetita a partir de la hematita como precursor en donde la variable independiente es el tiempo de tratamiento. Los resultados sugieren que la magnetita obtenida presenta buena estequiometría. El rendimiento, evaluado gravimétricamente, fue del 97 %.

MÉTODO EXPERIMENTAL

Se toman aproximadamente 30 mg de muestra (hematita comercial marca Merck) y se distribuyen uniformemente en el interior de un tubo de cuarzo (longitud aproximada 10 cm, diámetro 0.6 cm), ubicado en forma horizontal. El tubo junto con la muestra se colocan en el interior de un horno (Heatech Furnace), aproximadamente a la mitad de la longitud de éste.

Luego, se somete la muestra a un flujo constante (100 cm³/min) de atmósfera inerte (N₂), proceso que se realiza a temperatura ambiente y durante 40 minutos a manera de purga, con el fin de desplazar el aire presente. Posteriormente, el horno se calienta hasta alcanzar la temperatura de 375°C reportada en la literatura como óptima [2]. Este proceso tarda un tiempo de 65 minutos, instante en el cual se logra una buena estabilización de la temperatura (± 1°C). Inmediatamente, se cambia la atmósfera de tal manera que se tenga un flujo constante de 20 cm³/min de H₂ y 80 cm³/min de N₂, para lo cual se usaron controladores de flujo másico. El tiempo de exposición a esta atmósfera varía desde 0 hasta 25 minutos, en pasos de 2.5 minutos. Las muestras correspondientes a 5 y a 15 minutos se duplicaron para verificar la reproducibilidad del proceso. Finalmente, el horno se dejó enfriar a temperatura ambiente, se retiró la muestra obtenida y se preparó el absorbente respectivo. Para el análisis se utilizó la técnica de espectroscopía Mössbauer (EM) a temperatura ambiente (para el ajuste se usó el programa NORMOS-DISTR1 [3]) y de difracción de rayos X (DRX). Para la primera se usó una fuente de Co⁵⁷ en matriz de rodio y para la segunda se usó un difractómetro Bruker AXS Advance con detector tipo PSD en el que se utilizó un paso de 0,014 grados y un tiempo de 1 s/paso, en un rango de 17 a 82 grados en 2theta.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La evolución del tratamiento térmico de la hematita (H) para los diferentes tiempos por Mössbauer y DRX se muestra en las Figuras 1 y 2, respectivamente. En la Fig. 1 se puede apreciar que la reacción empieza a darse incluso en los primeros 2.5 minutos de tratamiento, tiempo para el cual el espectro revela la formación de un pico identificado como magnetita (M). De aquí en adelante y hasta los 12.5 minutos los resultados muestran la coexistencia de ambas fases (H+M). La reacción evoluciona en tal forma que después de 15 minutos de tratamiento se tiene magnetita como única fase.

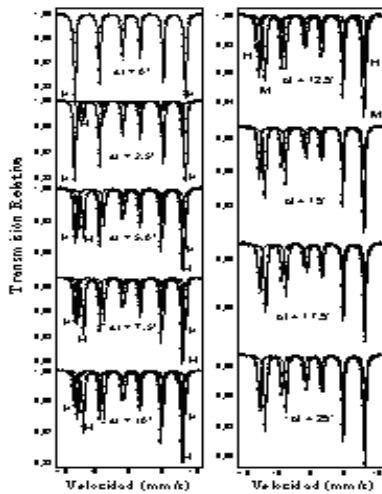


Fig. 1. Espectros Mössbauer

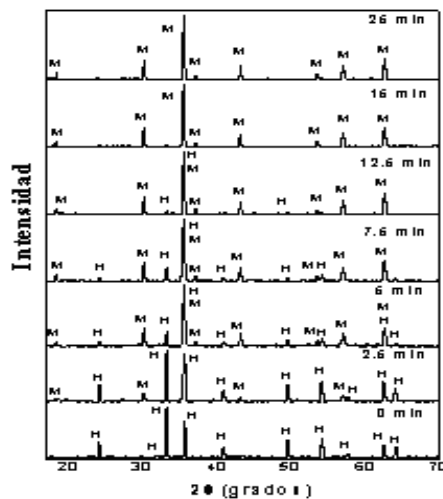
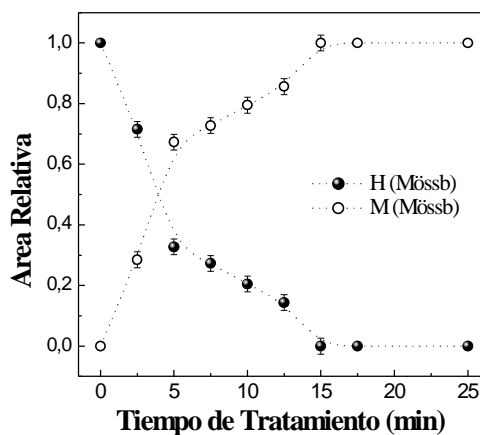


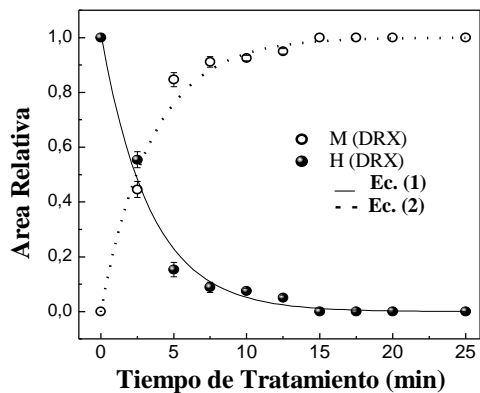
Fig. 2. Difracción de Rayos X.

La Fig. 2 muestra la evolución de fases obtenida a partir de las medidas de difracción de rayos X. Tal como se observa en esta figura y en concordancia con los resultados Mössbauer (Fig.1) la coexistencia de fases (H+M) predomina hasta 12.5 min., mientras que a partir de 15 min. el sistema es monofásico (M). Con el fin de evaluar proporción de transformación en

función del tiempo de tratamiento, se determinaron las áreas relativas (H,M) por medio de ambas técnicas. El resultado se muestra en la Fig. 3.



(a)



(b)

Fig. 3. Dependencia de las áreas relativas correspondientes a la hematita (H) y magnetita (M) en función del tiempo de tratamiento, a partir de (a) Mössbauer y (b) DRX.

Estos resultados sugieren que la cinética de transformación tiene lugar a mayor rapidez durante tiempos cortos de tratamiento. Este hecho se puede entender suponiendo que tal rapidez de transformación depende de la concentración de hematita remanente, a partir de lo cual podemos proponer la siguiente expresión para dicha rapidez:

$$-\frac{\partial A_H}{\partial t} \propto A_H \quad (1)$$

donde A_H corresponde al área relativa de la hematita. A partir de esta expresión se sigue una ley de comportamiento exponencial decreciente para la hematita y otra de la forma:

$$A_M = 1 - e^{-t/t} \quad (2)$$

para la magnetita donde t ($= 3.5 \pm 0.1$ min) es el tiempo característico propio de la cinética de reacción. Tales leyes de comportamiento se muestran en la Fig. 3b. Aunque las técnicas utilizadas exhiben comportamientos cualitativamente similares en lo que corresponde al área relativa, las diferencias pueden ser atribuidas al carácter local de la espectroscopía Mössbauer. Dicho aspecto permite, a diferencia de la difracción de rayos X, evaluar la evolución de las áreas relativas por sitio cristalino, como se observa en la Fig. 4. De aquí la razón de áreas relativas R de la magnetita sitio B a la magnetita sitio A [$R = A_M(B)/A_M(A)$] tiene un valor promedio de 1.7, para tiempos de tratamiento mayores a 15 min, muy cerca del valor esperado de 1.8 reportado en la literatura [1], lo cual permite afirmar que la magnetita presenta una buena estequiometría. La discrepancia entre el valor esperado podría ser atribuido a la presencia de vacancias y a un cierto grado de oxidación de la magnetita para el cual se obtuvo [1] un valor promedio de 0.008 sugiriendo que la magnetita obtenida es de la forma $Fe_{2.992}O_4$.

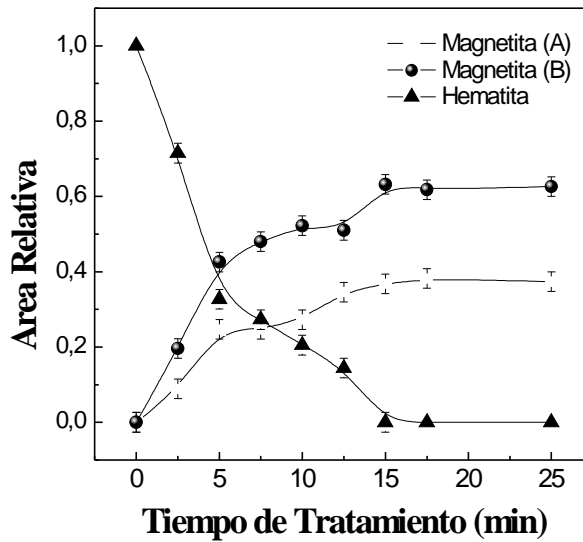


Fig. 4. Evolución de las áreas relativas de los sitios cristalinos de la magnetita (A, B) y de la hematita.

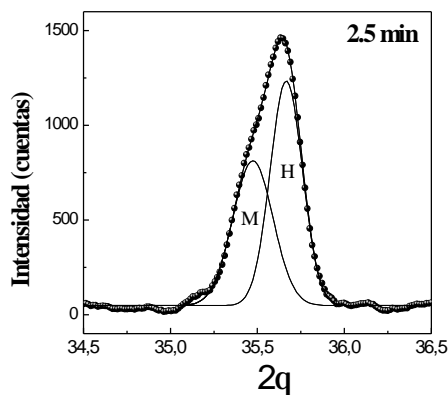


Fig. 5. Pico más intenso de DRX. El subpico menos intenso corresponde a magnetita, el otro a hematita.

Debe anotarse, que los ajustes Mössbauer se realizaron utilizando tres sextetos correspondientes a cada sitio cristalino (hematita, magnetita sitio A, magnetita sitio B). Los valores promedio de los campos hiperfinos y de los desvíos isoméricos fueron: 51.6T y 0.26 mm/s (hematita), 49.1 T y 0.17 mm/s (magnetita A), 45.9 T y 0.56 mm/s (magnetita B), los cuales son muy cercanos a los reportados en la literatura [1]. Por otro lado, se obtuvo un tamaño de grano promedio de la magnetita de 59 nm utilizando la fórmula de Scherrer [4] a partir del pico de difracción más intenso (311). Un ejemplo de la manera como se llevó a cabo el ajuste del pico más intenso, a partir del cual se determina la relación de áreas relativas y anchos de línea para determinación del tamaño de grano se muestra en la Fig. 5 para un tiempo de tratamiento de 2.5 minutos.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos sugieren que el método empleado constituye una alternativa importante de síntesis de magnetita a partir de hematita como precursor. En particular, los resultados DRX muestran una distribución promedio de tamaño de grano alrededor de 59 nm, mientras que tanto Mössbauer como DRX indican la presencia de magnetita como única fase para tiempos de tratamiento por encima de 15 minutos. El valor promedio obtenido para la razón de áreas R de 1.7, muy cercano al valor esperado de 1.8 [1], sugiere que la magnetita obtenida es de buena estequiometría. Finalmente, se propone como hipótesis de trabajo que la rapidez de transformación es proporcional a la cantidad de material que se transforma, de lo cual se siguen leyes de comportamiento exponencial acorde con los datos experimentales.

AGRADECIMIENTOS. El presente trabajo fue financiado por la Universidad de Antioquia en el marco del Proyecto CODI-IN377CE.

REFERENCIAS

- [1] R. E. Vandenberghe. Mössbauer Spectroscopy and Applications in Geology. International Training Centre for Post-graduate Soil Scientists, State University Gent. Belgium, 1990.
- [2] H. Sesigur, E. Acma, O. Addeмир and A. Tekin. Mat. Res. Bull., Vol. 31, 1573 (1996)
- [3] R. A. Brand, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. **B 28**, 417 (1987)
- [4] B. D. Cullity, Elements of X- Ray Diffraction, Addison – Wesley, Reading MA, 1967