

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE Fe_2O_3 Y $Fe-\alpha$

O. Avalo ⁽¹⁾, F. J. Moura ⁽²⁾ y E.A. Brocchi ⁽³⁾

(1), (2), (3) Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, BRASIL.

E-mail (autor de contacto): oavalo@hotmail.com

RESUMEN

Nanopartículas de hematita, Fe_2O_3 , fueron preparadas por descomposición térmica de nitrato férrico nonahidratado, en el rango de temperatura de 300-450°C. A partir del análisis de los difractogramas de Rayos-X, empleando el método Rietveld se realizó mediciones del tamaño de cristalito del Fe_2O_3 cuyo valor promedio fue de 35nm. Las nanopartículas de Fe_2O_3 fueron luego reducidas a $Fe-\alpha$, empleando hidrógeno como gas reductor. Un estudio cinético de la reducción del Fe_2O_3 fue realizado en el intervalo de temperatura de 400 a 600°C encontrándose que, para los rangos de temperatura estudiados, manteniendo constante el flujo de H_2 en 0,1L/h y a una presión de 1atm, el modelo matemático autocatalítico presentó el mejor ajuste de los datos cinéticos. El valor de energía de activación determinado para la reducción de Fe_2O_3 fue de 78,7 kJ/mol, indicando como posible mecanismo de control, a la reacción química. Los productos resultantes fueron caracterizados por Difracción de Rayos-X (XRD) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), que confirmaron la presencia de Fe_2O_3 y $Fe-\alpha$ en las muestras respectivas. El comportamiento magnético del $Fe-\alpha$ obtenido a través de esta técnica corresponde a la de un superparamagnético, comportamiento que es presentado por materiales en tamaño nanométrico. El tamaño y las propiedades magnéticas de las nanopartículas de hierro obtenidas vía esta ruta química, las hacen interesantes para aplicaciones en diversas áreas (ambiental, industrial, médica, etc.).

Tópico 4: Materiales Cerámicos

Palabras clave: Descomposición Térmica-Nanopartículas-Superparamagnetismo.

1. INTRODUCCIÓN

Debido al desarrollo de la nanotecnología muchos trabajos de investigación tienen como objetivo la búsqueda de agentes que mejoren la eficiencia de los tratamientos químicos para el control de la contaminación ambiental. La tecnología que utiliza nanopartículas magnéticas funcionalizadas viene siendo considerada una innovación tecnológica con un potencial significativo en la recuperación de metales, en la descontaminación de efluentes, en el tratamiento de residuos, etc. El hierro metálico viene siendo muy utilizado para la remediación de suelos contaminados, sedimentos y acuíferos, aprovechando su capacidad de reducir una variedad de compuestos orgánicos.

Un grupo de investigadores del Departamento de Ciencia de los Materiales y Metalurgia, de la PUC-Rio [1-2] desarrollaron un método para la formación de óxidos en nanoescala, a partir de la descomposición de sus nitratos, seguida por la reducción de estos óxidos empleando hidrógeno como gas reductor. Los estudios cinéticos de la reducción de óxidos de hierro indican que estos pueden ser reducidos a $Fe-\alpha$ utilizando hidrógeno como gas reductor [2,3].

La caracterización microestructural de los productos obtenidos por esta ruta química indicó que éstos están compuestos de partículas nanoestructuradas con una distribución morfológica bastante homogénea. De acuerdo a estos resultados, el presente trabajo tiene como uno de sus principales objetivos hacer un estudio sobre la preparación de nanopartículas de Fe_2O_3 y $Fe-\alpha$ siguiendo la metodología establecida, que incluye la caracterización microestructural de los productos en cada etapa y la medición de las propiedades magnéticas del producto final.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Nitrato férrico nonahidratado ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) en cantidad adecuada fue disuelto en una mínima cantidad de agua desionizada. La solución obtenida fue sometida a calentamiento para lograr la descomposición térmica del nitrato y la obtención del óxido respectivo. Muestras de este material fueron sometidas a una etapa de reducción empleando hidrógeno como gas reductor (presión=1atm, flujo gaseoso=0,1L/min). En todas las pruebas de reducción fue utilizado argón como atmósfera inerte para las etapas de calentamiento y enfriamiento.

Las pruebas de reducción fueron realizadas colocando 1g de óxido formado dentro de un portamuestra de alúmina de peso conocido. Este portamuestra era luego colocado dentro de un tubo de cuarzo adaptado a un horno eléctrico tubular de atmósfera controlada. Después de determinar los tiempos de reacción, las muestras eran enfriadas bajo una atmósfera inerte. La conversión final obtenida era luego calculada a partir de la pérdida de peso de la muestra.

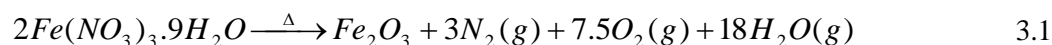
El óxido formado fue caracterizado por difracción de rayos-X, y microscopía electrónica de barrido. El tamaño medio del cristalito fue determinado a través del análisis de los difractogramas, empleando el Método de los Parámetros Fundamentales de Rietveld. Las muestras de $Fe-\alpha$ obtenidas de la etapa de reducción fueron igualmente analizadas por XRD y enviadas al Laboratorio de Magnetismo para determinar su comportamiento magnético.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

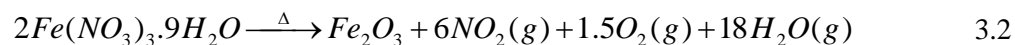
Termodinámica de las reacciones.

Para el caso del nitrato férrico nonahidratado no fue posible encontrar una base de datos termodinámicos del compuesto, pero se sabe que la disociación de este nitrato puede suceder vía dos mecanismos de reacción (ecuaciones 3.1 y 3.2) y que la descomposición térmica sucede a partir de los 157°C:

- a) Disociación del $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ a Fe_2O_3 liberando $N_2(g)$, $O_2(g)$ y $H_2O(g)$:



- b) Disociación del $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ a Fe_2O_3 liberando $NO_2(g)$, $O_2(g)$ y $H_2O(g)$:



Cinética de la reducción

El estudio cinético de la reducción del óxido de Fe (Fe_2O_3) fue realizado en el rango de temperatura de 673K a 873K. Para temperaturas inferiores a 673K las conversiones obtenidas eran muy pequeñas y el límite superior de temperatura de 873K fue fijado por razones de limitación en el equipo experimental (tubo de cuarzo y termocuplas). Los resultados son mostrados en la Figura 1.

Se puede observar en la figura, que en las condiciones experimentales establecidas, sólo se logra como máximo a 873K y con un tiempo de reducción de 1 h., una conversión de 68%.

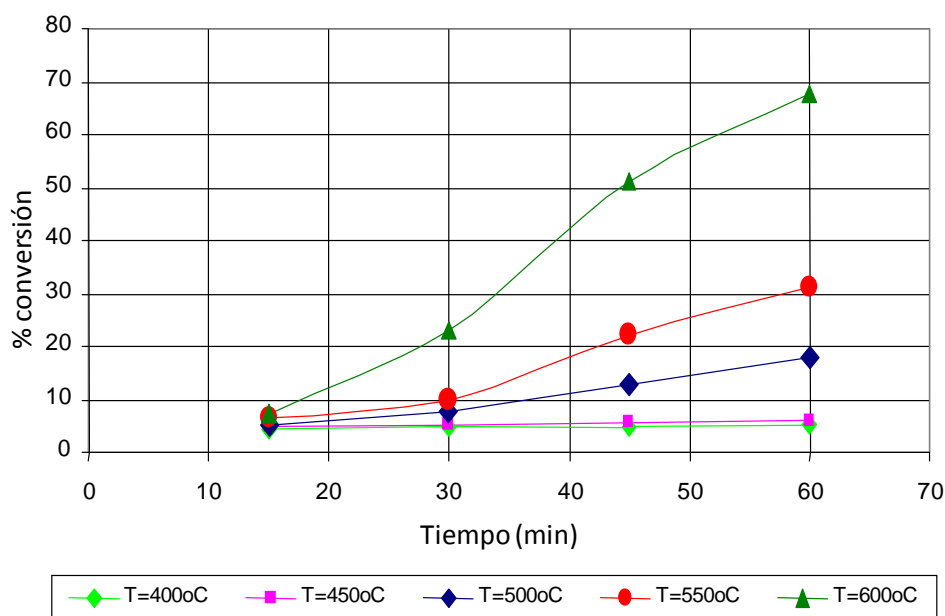


Figura 1. Fracción (α) de óxidos de Fe reducidos a lo largo del tiempo (% de conversión vs t).

Los valores de % de conversión vs tiempo a determinadas temperaturas de reducción, fueron ajustados a diversos modelos matemáticos cinéticos, siendo el modelo autocatalítico el que ajustó satisfactoriamente los datos experimentales (Figura 2).

Para este Modelo Autocatalítico, se puede escribir la ecuación de tasa de reacción de la siguiente forma (ecuación 3.3):

$$k.t = \ln [\alpha / (1 - \alpha)] \quad 3.3$$

donde, t es el tiempo, α la conversión y k la velocidad específica de la reacción.

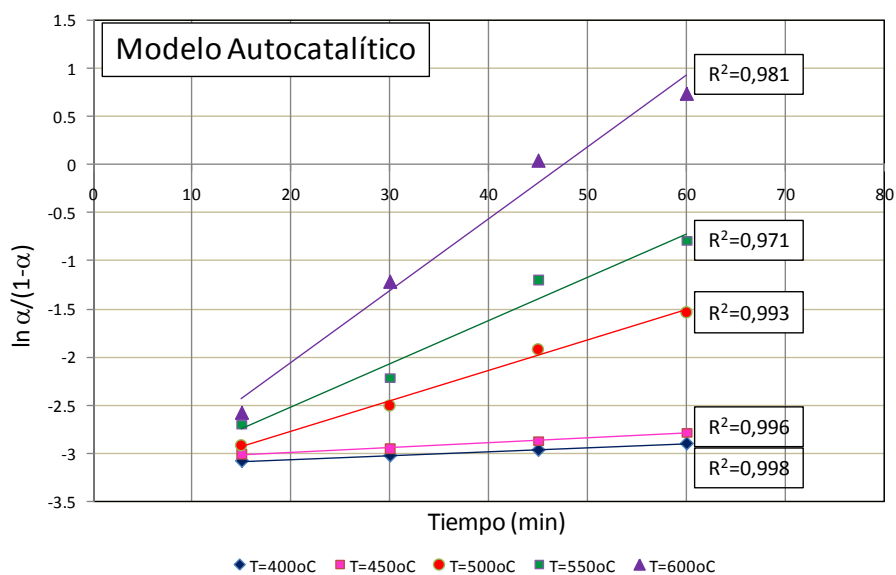


Figura 2. Ajuste de los datos experimentales según el Modelo Autocatalítico.

En la Figura 2 se puede apreciar una buena linealidad en los ajustes de los datos, de acuerdo a los valores de los coeficientes de correlación lineal, para cada temperatura de reducción. A partir de la inclinación de la recta es obtenido el valor de k para las diferentes temperaturas. Aplicando la ecuación de Arrhenius y haciendo $\ln k$ versus $1/T$ (Figura 3), fue calculada la energía de activación de la reducción del óxido de Fe cuyo valor fue de 78,7KJ/mol. Este valor nos indicaría que el posible mecanismo de control del sistema sería el químico.

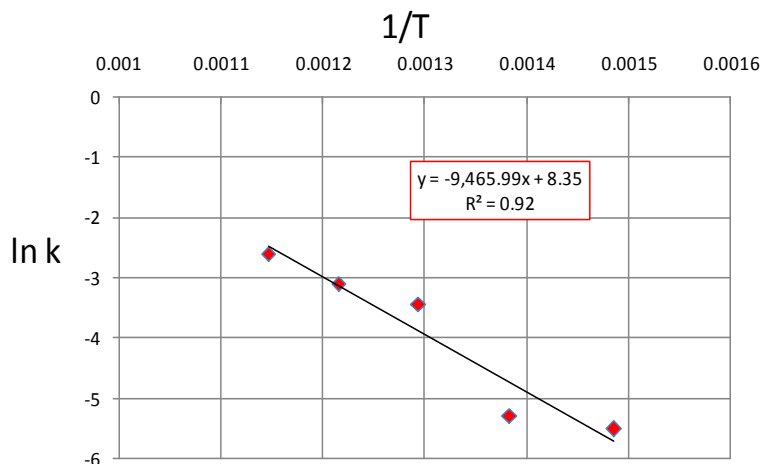


Figura 3. Gráfico $\ln k$ versus $1/T$ para la reducción del óxido de Fe con H_2 .

Estudios de Difracción de Rayos X y microscopia electrónica de barrido (SEM) del óxido de Fe.

Los estudios de Difracción de Rayos-X del producto obtenido a partir de la descomposición térmica del nitrato férrico nonahidratado, confirmaron que los picos correspondían a la hematita (Fe_2O_3) (Figura 4).

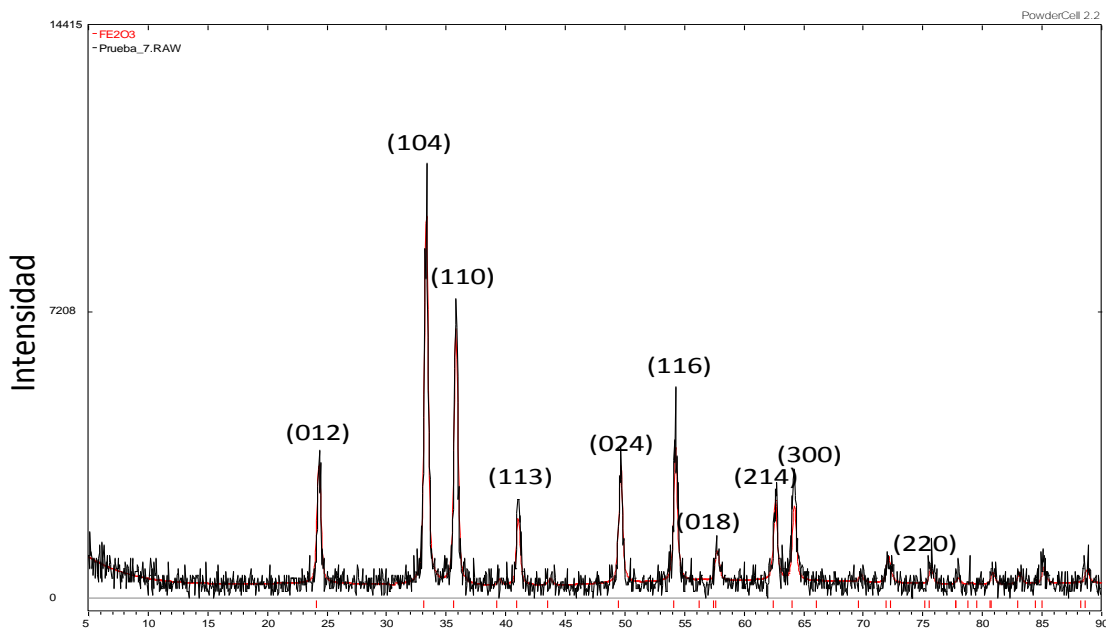


Figura 4. Difracción de rayos-X del óxido de Fe.

En la Tabla 1 se pueden observar los valores del tamaño de cristalito del Fe_2O_3 calculados a partir de los difractogramas de rayos-X. Las muestras analizadas corresponden a muestras disociadas a diferentes temperaturas y un mismo tiempo reaccional.

Tabla 1. Valores de tamaño de cristalito del Fe_2O_3 .

Temperatura (°C)	Tiempo(horas)	Tamaño de cristalito (nm) Powder Cell	Tamaño de cristalito (nm) Topas (Rietveld)
350	3	31,55	32,35
400	3	34,56	33,92
450	3	38,72	39,42

En la Figura 5 podemos observar una imagen de la muestra de óxido de Fe (Fe_2O_3) obtenida por microscopia electrónica de barrido (SEM). Se puede ver claramente la aglomeración y las dimensiones de las nanopartículas de Fe_2O_3 .

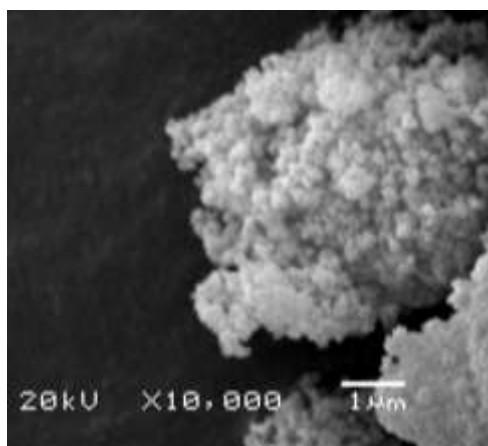


Figura 5. Micrografía de nanopartículas de Fe_2O_3 .

Estudios de Difracción de Rayos X y propiedades magnéticas del $\text{Fe-}\alpha$.

En la Figura 6 se puede observar a través de los difractogramas el aumento gradual en la formación de $\text{Fe-}\alpha$ a medida que aumenta la temperatura de reducción. Asimismo, se verifica que a la temperatura de 600°C y para un tiempo de reducción de 60 min no se alcanza el 100% de reducción. Como uno de nuestros objetivos era la obtención de nanopartículas de $\text{Fe-}\alpha$, es decir alcanzar el 100% de reducción, se procedió a llevar a cabo pruebas experimentales de reducción a mayor temperatura y a mayor tiempo. Así, establecimos como temperatura 700°C y como tiempo de reducción, 90 min. Aún, con estas condiciones experimentales no se lograba alcanzar el 100% de reducción, razón por la cual procedimos a realizar la reducción modificando la atmósfera inerte de argón por atmósfera de hidrógeno, consiguiendo finalmente el 100% de reducción, es decir $\text{Fe-}\alpha$ puro. Una explicación de la favorabilidad de esta atmósfera de hidrógeno, sería que, evita la oxidación del $\text{Fe-}\alpha$, durante el enfriamiento de la muestra, teniendo en cuenta la alta temperatura de reducción y el tamaño nanométrico de las muestras. En la Figura 7, se puede observar tres difractogramas de rayos-X, el difractograma inferior corresponde a la $\text{Fe-}\alpha$ patrón, y los otros dos corresponden a las muestras obtenidas a partir de la reducción del óxido de Fe con hidrógeno a 700°C y 90min de tiempo de reducción, una de ellas enfriada en atmósfera inerte de argón y la otra en atmósfera de hidrógeno. El tamaño de cristalito de las muestras reducidas en estas condiciones de temperatura y tiempo alcanzaron un tamaño medio de 65nm.

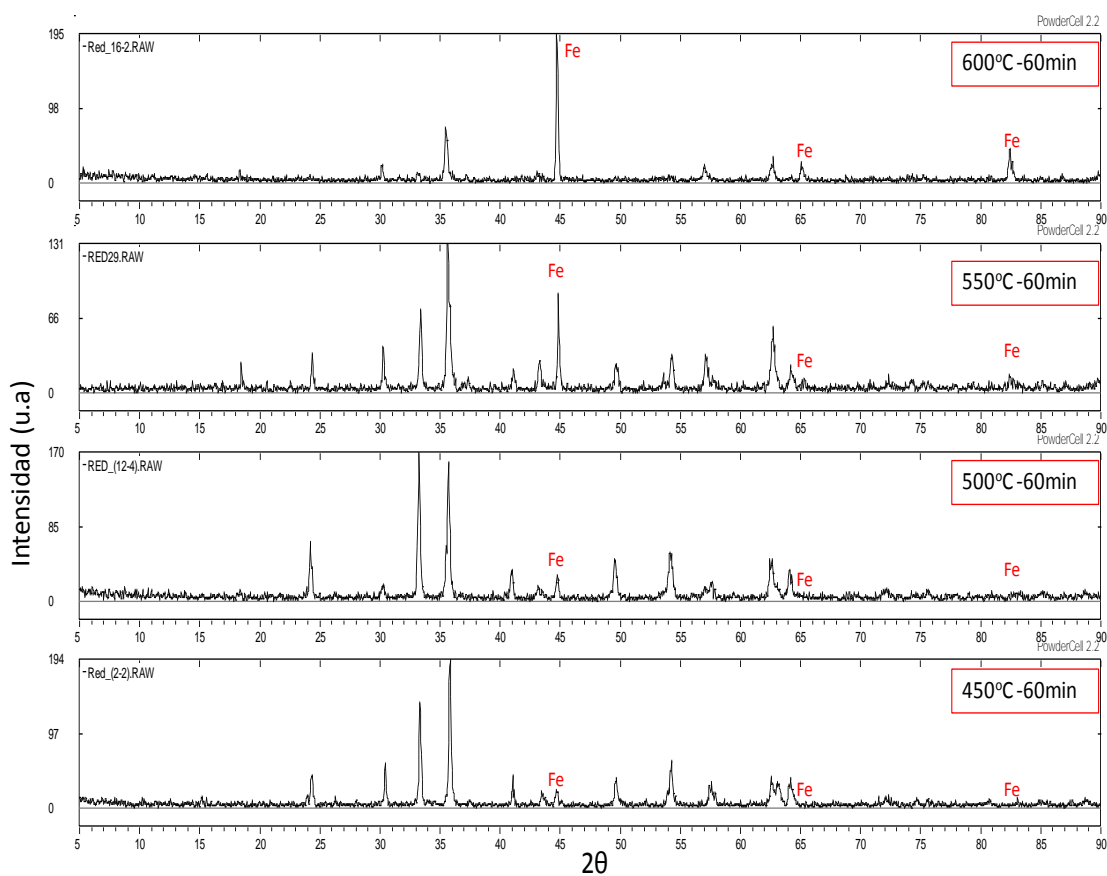


Figura 6. Análisis por Difracción de Rayos-X de las muestras obtenidas en la etapa de reducción.

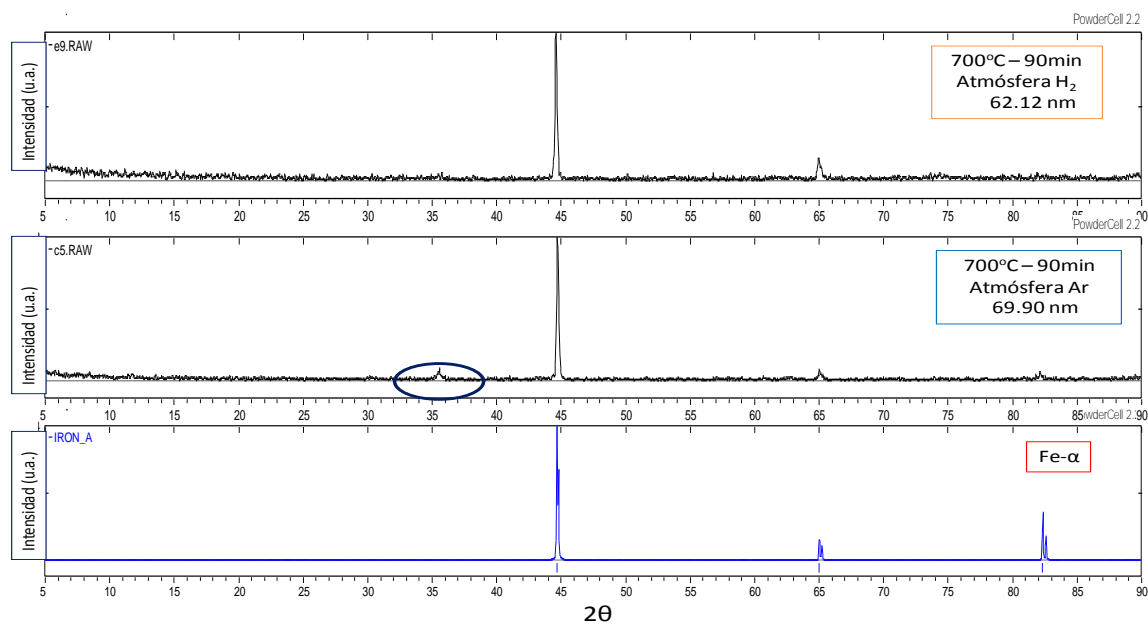


Figura 7. Difractogramas comparativos: (a) difractograma del Fe- α patrón; (b) difractograma de la muestra reducida a 700°C y 90 min (enfriamiento en argón) (c) difractograma de la reducción a 700°C y 90 min (enfriamiento en hidrógeno).

La muestra de Fe- α con mayor pureza fue enviada al laboratorio de Magnetismo. En la Figura 8, se puede observar que el comportamiento magnético del Fe- α obtenido a través de esta técnica corresponde a la de un superparamagnético, comportamiento que es presentado por materiales en tamaño nanométrico.

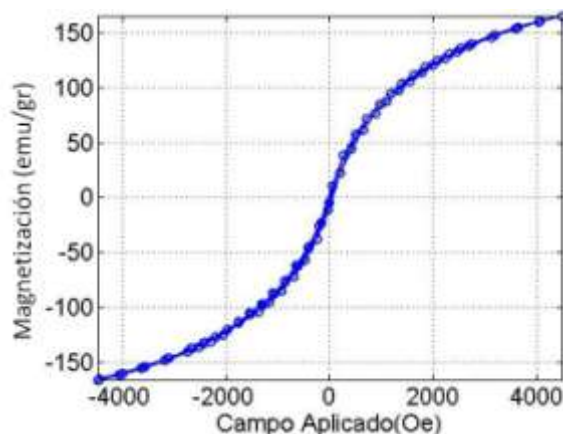


Figura 8. Curva de magnetización del Fe- α .

4. CONCLUSIONES

Mediante esta técnica fue posible obtener nanopartículas de hematita (Fe_2O_3) con un tamaño de cristalito del orden de 35nm.

La cinética de la reducción de la hematita (Fe_2O_3) en el rango de temperatura indicado, usando hidrógeno como gas reductor, siguió el Modelo Autocatalítico. La energía de activación encontrada fue de 78,7 KJ/mol, lo que indicaría un posible control químico en el mecanismo de la reacción de reducción.

Se consiguió obtener nanopartículas de Fe- α con un tamaño promedio de 65nm. Este mayor tamaño de partícula respecto a la del Fe_2O_3 , es causado posiblemente por la sinterización de las nanopartículas de Fe- α .

De acuerdo a los resultados de las propiedades magnéticas se concluye que el producto final corresponde a la de un Fe- α nanoestructurado, pues exhibe un comportamiento superparamagnético, es decir ausencia de histéresis y presenta magnetismo solo cuando se aplica un campo magnético.

REFERENCIAS

1. P.K. Jena, E.A. Brocchi e M.S. Motta. "In-situ formation of Cu- Al_2O_3 nano-scale composites by chemical routes and studies on their microstructures". Materials Science and Engineering A313 (2001), pp. 180-186.
2. P.K. Jena, E.A. Brocchi e M.S. Motta; Proceedings VI Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology, Rio de Janeiro, Brasil, vol. 3, pp. 293-97, 2001.
3. PhD Thesis, M.S. Motta. "Síntese por redução in-situ e caracterização microestrutural dos nano-compósitos Cu- Al_2O_3 e Ni- Al_2O_3 ". Departamento de Ciência de Materiais e Metalurgia, Rio de Janeiro, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, Brasil, 2002.