

Síntesis de nanopartículas de hematita por el método de precipitación controlada

María de los Ángeles Berrones (1) y Luis Lascano (2)

(1) Centro de Investigaciones Aplicadas a Polímeros, Departamento de Ciencias de Alimentos y Biotecnología (DECAB) y (2) Departamento de Física (DF) de la Escuela Politécnica Nacional

luis.lascano@epn.edu.ec

Resumen

En este estudio se sintetizó y caracterizó óxido de hierro (III) de tamaño nanométrico por el método de precipitación controlada (MPC). El procesamiento tiene tres etapas: precipitación de precursores, lavado y calcinación. Primeramente, se efectuó un ensayo de valoración potenciométrica, y se construyó una curva de voltaje de la solución en función del pH, para encontrar el punto de equivalencia de la misma.

Con estas variables se realizó la precipitación controlada, con cloruro férrico como precursor, e hidróxido de sodio como precipitante, en agitación constante y a pH 6. Se ensayaron diferentes tiempos de reacción: 1, 3 y 5 horas, concluyéndose que a 1 hora de reacción pueden producirse hematitas, pero con 5 horas se consigue la mayor cantidad de hematita. Los productos obtenidos de la reacción se lavaron por centrifugación, se secaron a 60 °C, y fueron calcinados a las temperaturas de 350, 400, 450 y 500 °C, durante dos horas.

Para caracterizar el producto obtenido en la síntesis, se utilizaron técnicas de DRX, FT-IR, MEB, EDS y dispersión de luz para conocer la distribución de tamaño de partícula. Las muestras con cinco horas de reacción y lavadas, sin calentar y calcinadas a 350 °C corresponden a ferrihidrita; a 400 °C se obtiene una mezcla de hematita y ferrihidrita; a temperaturas de 450 y 500 °C, logran producirse hematitas casi-esféricas con 2 % de trazas de cloruro de sodio como impurezas persistentes aún después del proceso de lavado.

Finalmente, se han encontrado nanopartículas de hasta 74 nm, al dispersar la muestra en agua, a pH 12, con 25 minutos de sonicación y 96 horas de tiempo de decantación.

Palabras claves: Nanopartículas, hematita, óxido de hierro, precipitación controlada.

Abstract

In this study it was synthesized and characterized nano-sized iron oxides (III) by the controlled precipitation method (CPM). The processing has three stages: precipitation of precursors, washing and calcination. First, it was performed a potentiometric titration, and it was constructed a voltage curve as a function of pH in order to obtain the equivalence point of the same.

With these variables the precipitation was controlled with ferric chloride as precursor, and sodium hydroxide as precipitant, in constant agitation and pH 6. It tested different reaction times: 1, 3 and 5 hours, and after 1 hour of reaction it was concluded that it is possible to obtain hematite, but after 5 hours it can be obtained much hematite. The products obtained from the reaction were washed by centrifugation, dried at 60 °C, and were calcined at temperatures of 350, 400, 450 and 500 °C, for two hours.

To characterize the product obtained in the synthesis, it has been used XDR, FT-IR, SEM, EDS techniques, and in order to determine the particle size distribution it has been used light scattering. Washed samples with five hours of reaction without calcination and calcined at 350 °C are associated to ferrihydrite, while if it is calcinated at 400 °C gives a mixture of hematite and ferrihydrite, but at 450 °C and 500 °C, it is achieved hematite with nearly-spherical shape with 2 % of traces of sodium chloride like impurities persistent even after the washing process.

Finally, it has been found nanoparticles up to 74 nm by dispersing the sample in water at pH 12, with 25 minutes of sonication and 96 hours of settling time.

Keywords: Nanoparticles, hematite, iron oxide, controlled precipitation.

1 Introducción

Las nanopartículas magnéticas muestran varias propiedades interesantes que pueden utilizarse en aplicaciones tales como catálisis y biomedicina. Entre ellas, las de óxido de hierro son actualmente objeto de investigación.

Son conocidas sus aplicaciones en la industria de las pinturas y como agente para pulimentar. Recientemente, se han encontrado aplicaciones médicas para este material en el tratamiento de tumores cerebrales. También se emplea en la recuperación y reactivación de catalizadores [1].

Estudios de laboratorio han comprobado que las partículas de Fe_2O_3 forman una capa de óxido protector que detiene el avance de ataques corrosivos sobre estructuras metálicas. La incorporación de nano-óxidos de hierro en pinturas y barnices mejora significativamente el comportamiento de estos recubrimientos frente a las sales y cloruros, evitando la disminución de su transparencia y de su brillo. Este cambio de comportamiento radica en que las propiedades de los materiales cambian significativamente cuando su tamaño es menor a 100 nm[2].

Es recomendable, entonces, desarrollar métodos reproducibles de síntesis que permitan obtener óxido de hierro de tamaño nanométrico. Los métodos más comunes de producción de nanopartículas son los métodos químicos de Sol-gel, de Pechini, y el método de precipitación controlada (MPC), utilizado en la síntesis de óxidos a escala industrial [3] y [4].

Para sintetizar óxido de hierro, en el presente estudio se ha escogido el método de precipitación controlada (MPC). Según la bibliografía, con este método es posible obtener polvos con morfología, dimensiones y distribución de tamaño determinados, y principalmente, un producto final de alta pureza química. La buena reproducibilidad del método radica en el control de todas las variables involucradas en la reacción, en función de las propiedades físicas y químicas esperadas [5], [6] y [7].

2 Materiales y métodos

2.1 Materiales

Los reactivos químicos utilizados en la síntesis fueron de calidad analítica. Durante todo el proceso se empleó agua destilada.

Como reactivo precursor de la síntesis se seleccionó al cloruro de hierro (III) hexahidratado, y el hidróxido de sodio fue escogido como precipitante. Se prepararon dos soluciones, una de cloruro férrico de concentración 1 M, y otra de hidróxido de sodio de concentración 6 M.

2.2 Métodos

El Método de Precipitación Controlada (MPC) consiste de tres etapas: la precipitación, el proceso de lavado, y el tratamiento térmico [9].

2.2.1 Determinación del tiempo mínimo de reacción para la síntesis de óxido de hierro por el MPC

En la primera etapa se realizó un ensayo previo de valoración potenciométrica (medición de pH de la solución en función del volumen añadido de agente precipitante),

y se midió también la variación del voltaje de la solución en función del pH. Se titularon, por goteo, 100 ml de una solución de cloruro férrico 1 M, con hidróxido de sodio 6 M, hasta alcanzar un pH constante. Se registró el pH y la diferencia de potencial luego de cada adición de valorante, con un pHmetro-conductímetro marca Jenway. Estos ensayos permitieron establecer el pH de trabajo, el mismo que estuvo en torno a 6.

Conocido el pH de trabajo, la precipitación se realizó con 250 ml de disolución precursora de Fe (III) 1 M en agitación constante, y se añadió por goteo una solución de NaOH 6 M, hasta alcanzar un pH de 6.

Para determinar el tiempo mínimo de reacción se tomaron muestras del precipitado de la disolución coloidal a la primera, tercera y quinta horas, las cuales se analizaron mediante difracción de rayos X.

2.2.2 Eliminación de subproductos generados en la síntesis mediante lavados consecutivos

La segunda etapa del MPC tiende a eliminar los subproductos de la síntesis mediante lavados consecutivos. El proceso consistió en separar las fases sólida y acuosa por centrifugación, en medir la conductividad del fluido sobrenadante para determinar si en el sintetizado existe presencia de NaCl. Posteriormente, se sustituyó la fase acuosa por agua destilada y se repitió nuevamente dicho proceso por dos ocasiones más, hasta cuando se obtuvieron valores de conductividad del orden de los microsienes (μS).

2.2.3 Determinación de la influencia de la temperatura de calcinación

En la tercera etapa, el sólido húmedo obtenido del último lavado se secó a 60 °C por 48 horas [5], posteriormente se trituro el producto en un mortero y se calcinaron las muestras a 350, 400, 450 y 500 °C, durante dos horas.

2.2.4 Caracterización del producto final

Para determinar las fases cristalinas presentes en las muestras, éstas se caracterizaron mediante difracción de rayos X en un equipo marca Norelco Philips.

Para identificar los grupos funcionales en las muestras, se empleó el espectroscopio infrarrojo Spectrum One Perkin Elmer, con transformada de Fourier (FTIR). Para ello, se elaboraron pastillas de cada muestra incorporando bromuro de potasio.

La microestructura de las partículas se analizó con un microscopio electrónico de barrido (MEB), Vega II Tescan. La distribución de tamaño de partícula fue determinada por dispersión de luz en el equipo "Particle Size Analyzer 90Plus" de Brookhaven Instruments. Se realizaron pruebas previas para determinar el potencial zeta, el medio dispersivo, el pH, el tiempo de sonicación y el tiempo de decantación más óptimos.

3 Resultados y discusión

3.1 Determinación del tiempo mínimo de reacción para la síntesis de óxido de hierro por el MPC

3.1.1 Ensayo de valoración potenciométrica

La Figura 1 presenta la curva obtenida de valoración potenciométrica. Con ella se determinó el punto de equivalencia del sistema, ubicado en pH igual a 6,17, mediante los cálculos de la primera y segunda derivadas de la curva. En dicha curva se pueden identificar cuatro regiones. La primera de pH 1,18 a 1,81, la segunda entre pH 1,81 y 2,12, la tercera desde pH 2,12 hasta 11,91, y la cuarta de pH 11,91 a 13,22.

En la primera región ocurre un gran consumo de iones OH⁻ por parte de la solución precursora, ya que ésta posee un alto carácter ácido (pH 1,18). Aquí, los complejos formados se redisuelven constantemente.

En la segunda región el consumo de iones OH⁻ es aún mayor, ya que el pH casi no varía. Según la bibliografía, este hecho se debe a que se produce una gran cantidad de complejos iónicos que, al chocar entre sí, se agrupan y crean conglomerados más grandes, llamados embriones [9].

En la tercera región el crecimiento embrionario desacelera, prueba de ello es el bajo consumo de iones oxidrilo y el aumento del pH. Esta región se caracteriza por la formación de núcleos (conjunto estable de embriones) y por contener el punto de equivalencia, el pH al cual ocurre la máxima precipitación [9].

En la cuarta región nuevamente hay un consumo considerable de iones OH⁻ y la disolución alcanza lentamente la saturación. Los núcleos se agrupan y forman un gel de óxidos férricos hidratados [9].

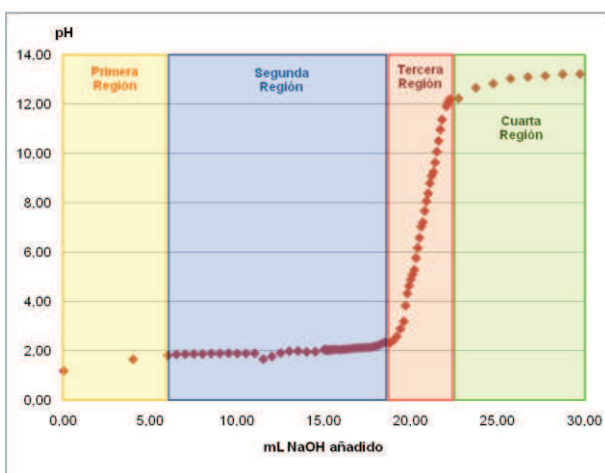


Figura 1. Curva de valoración potenciométrica del FeCl₃, e identificación de regiones según el cambio en la pendiente.

En investigaciones sobre síntesis catalítica de nanopartículas de hematita en solución, se realizaron ensayos

a pH 7 [10]; por otra parte, en estudios sobre métodos fáciles para sintetizar nanopartículas de óxido de hierro en solución coloidal dispersa, se ha trabajado a pH 5 [11]. En base a estas informaciones, y al haber encontrado el punto de equivalencia a pH 6,17, todas las síntesis en este trabajo fueron realizadas con pH 6.

3.1.2 Voltaje en función del pH

En la Figura 2 se observa la curva del voltaje de la solución en función del pH de la misma (curva Eh-pH), superpuesta a un diagrama de Pourbaix del hierro. Tal figura sirve para conocer el pH con el cual es factible sintetizar hematita, es decir, para encontrar la fase termodinámica estable a la cual tiende el sistema bajo el pH de trabajo definido.

En el punto de equivalencia, los iones de hierro en la solución tienen una carga positiva de +2, por tanto, la síntesis inicia a partir de iones ferroso que al reaccionar con los iones oxidrilo, producirán óxidos de hierro (III) hidratados. De acuerdo con la Figura 2, puede sintetizarse hematita únicamente con el aumento del pH.

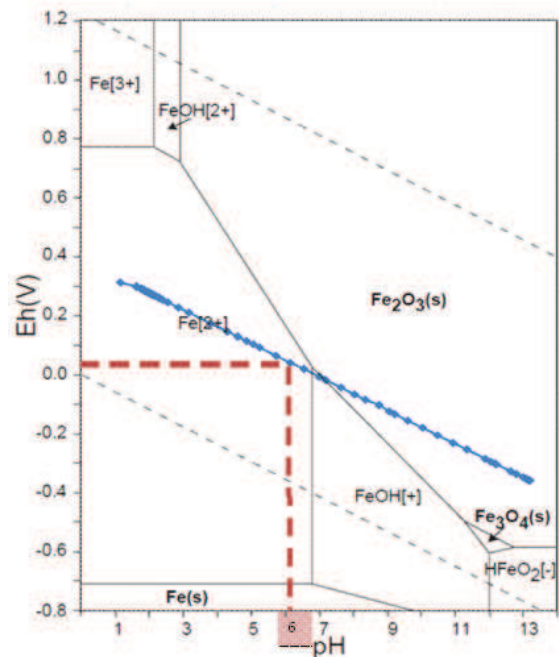


Figura 2. Diagrama de Pourbaix del hierro [12] y voltaje en función del pH (línea azul).

3.1.3 Determinación de las fases cristalinas a diferentes tiempos de reacción

Las muestras con 1, 3 y 5 h de síntesis, sin calcinar y calcinadas a 500 °C, fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X. Se determinó que con una hora de reacción y con calcinación a 500 °C, es posible obtener hematita, como puede observarse en la Figura 3.

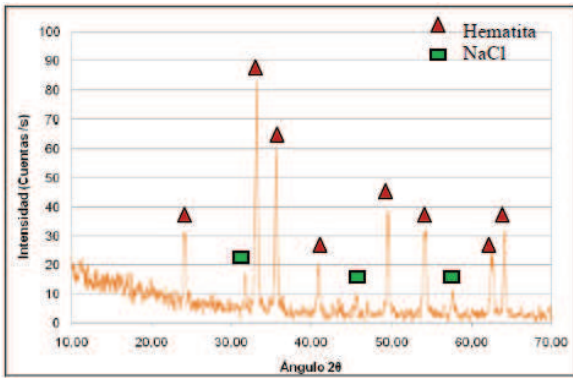


Figura 3. Diffractograma de la muestra calcinada a 500 °C durante 2 h, previa una hora de reacción.

3.2 Eliminación de subproductos generados en la síntesis mediante lavados consecutivos

3.2.1 Fases cristalinas de las muestras lavadas y sin lavar

Las muestras lavadas y sin lavar fueron analizadas por DRX para evaluar la eficiencia del lavado. En la Figura 4 se aprecian los difractogramas obtenidos. Los difractogramas de las especies sin lavar exhiben picos correspondientes al NaCl (patrón PDF 001-1053), picos que prácticamente están ausentes en los espectros de difracción de los polvos lavados; de hecho, esta afirmación se sustenta también en el siguiente análisis de la conductividad de la fase acuosa resultante de los lavados.

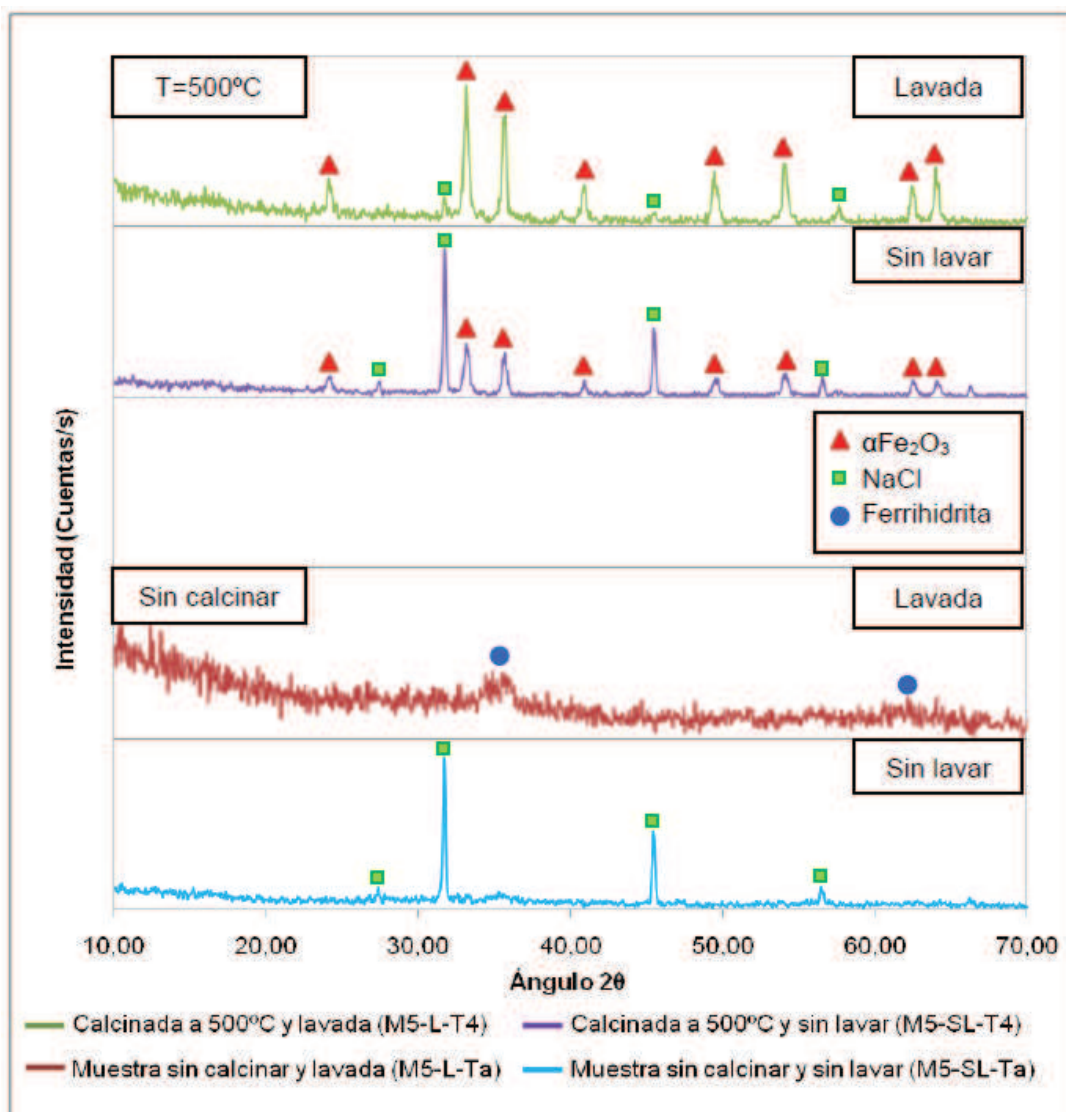


Figura 4. Diffractogramas de muestras lavadas y no lavadas, no calcinadas y calcinadas a 500 °C.

3.2.2 Conductividad del agua de los lavados

En la Figura 5 se representa la conductividad de la fase acuosa luego de cada lavado. Luego del primer lava-

do, la conductividad corresponde a 58,85 mS, valor muy por encima de los 4 μS de conductividad del agua destilada [13]. Al término del segundo lavado la conductividad registró 9,33 mS, 84 % menos NaCl con respecto al

primer lavado, y después del tercer lavado se alcanzaron 949 μS . Tres lavados sucesivos provocaron una disminución del 98 % de la sal en relación a su concentración inicial.

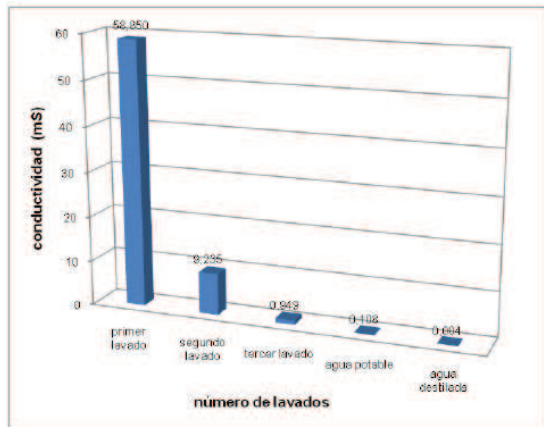


Figura 5. Conductividad eléctrica de la solución sobrenadante en función del número de lavados.

La bibliografía señala que no es posible eliminar el 100 % del NaCl puesto que, experimentalmente, se encuentra que una cierta cantidad de iones quedan adsorbidos en el producto final [14]. Por tal motivo, y tras eliminar el 98 % de los subproductos iniciales, se resolvió realizar únicamente tres lavados.

3.3 Influencia de la temperatura de calcinación

3.3.1 Fases cristalinas

En la Figura 6 se muestran los difractogramas obtenidos para muestras calcinadas a varias temperaturas. Al calentar a 350 °C no se obtienen cristales de hematita, puesto que el espectro de difracción revela que el material es amorfo. En cambio, los difractogramas de las muestras calcinadas a 400, 450 y 500 °C exhiben picos claros y bien definidos que concuerdan con el espectro estándar de la hematita; se observan, además, picos pertenecientes al cloruro de sodio.

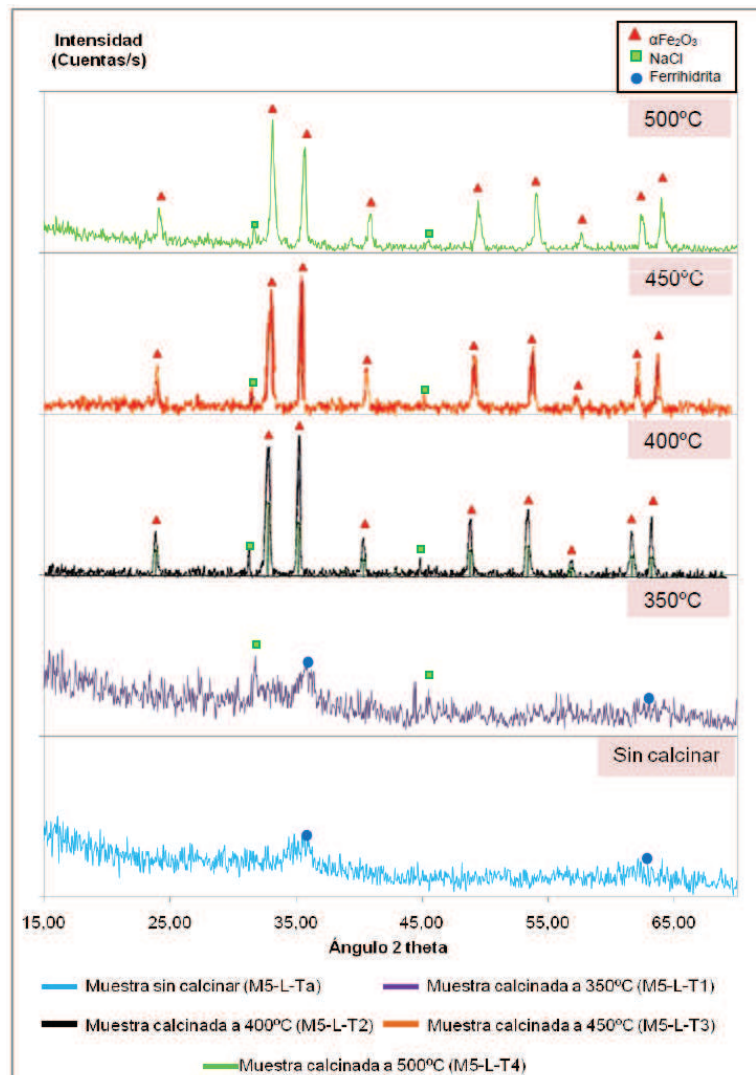


Figura 6. Difractogramas de muestras con 5 h de reacción, lavadas, no calcinada y calcinadas a temperaturas de 350, 400, 450 y 500 °C.

De manera que a temperaturas de calcinación superiores a 400 °C aparecen cristales de hematita. No obstante, es recomendable calcinar a 500 °C para garantizar la cristalización de todo el producto.

3.3.2 Identificación de grupos funcionales

En la Figura 7 se presentan los espectros de radiación infrarroja de las muestras calcinadas y sin calcinar.

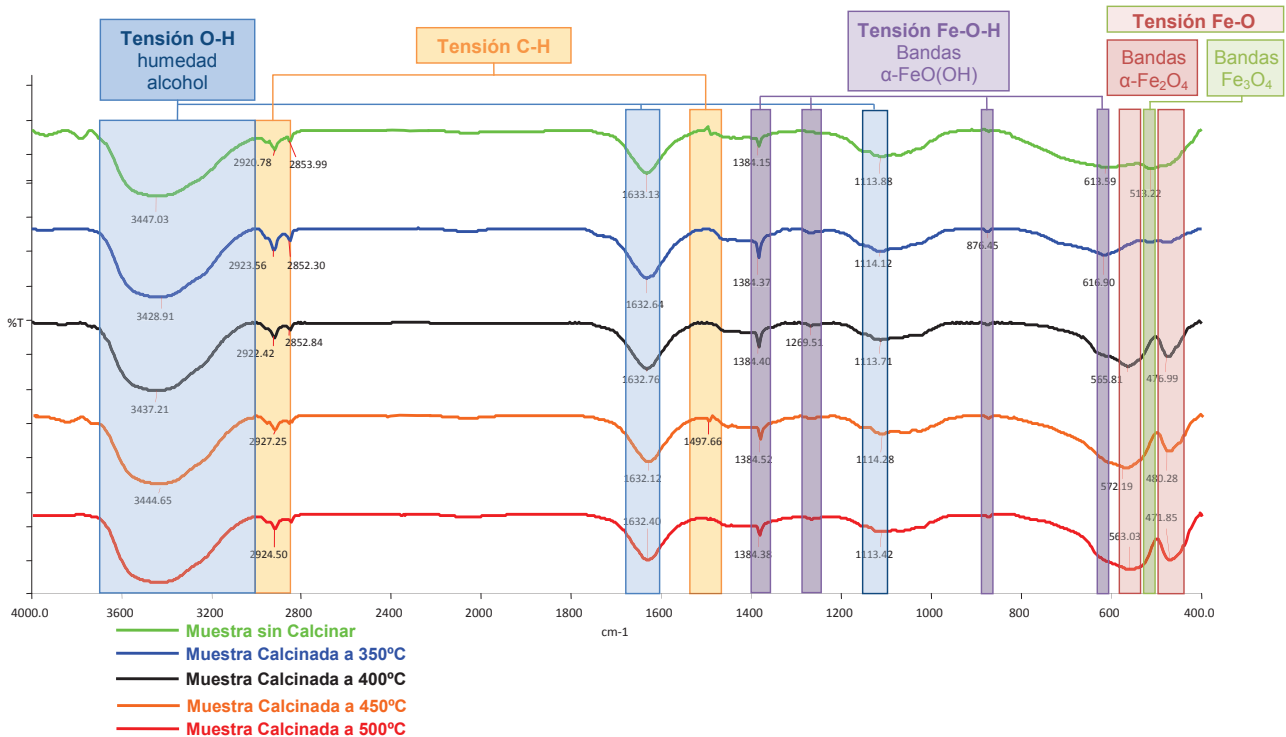


Figura 7. Espectros infrarrojos de las muestras a diferentes temperaturas de calcinación e identificación de los enlaces presentes.

En todas las muestras se encontraron bandas de 3700 a 3000 cm^{-1} y en 1630 cm^{-1} , correspondientes a enlaces del agua absorbida del ambiente por el KBr. Todos los espectros presentan bandas de 3000 a 2850 cm^{-1} , 1500 a 1100 cm^{-1} y 1150 a 1110 cm^{-1} , conjunto de enlaces correspondientes a trazas de alcohol isopropílico. El óxido no calcinado corresponde a una mezcla entre ferrihidrita (1384, 1260, 880 y 617 cm^{-1}) y magnetita (de 700 a 500 cm^{-1}) [16], [17] y [18]. Al calcinar a 350 °C se obtiene ferrihidrita y, con una temperatura de calcinación de 400 °C, logra obtenerse hematita (de 570 a 474 cm^{-1}).

Finalmente, se encuentra que los polvos calcinados a 450 y 500 °C corresponde a hematita [11], [8] y [19].

3.3.3 Análisis microestructural de muestras calcinadas

La Figura 8 presenta fotografías obtenidas por MEB de muestras con 5 horas de reacción, lavadas y calcinadas a 400, 450 y 500 °C.

La muestra calcinada a 400 °C (Figura 8.a) posee

aglomerados de tamaño en el orden de las micras. Para muestras calcinadas a 450 °C (Figura 8.b), los aglomerados presentan además un alto grado de cristalización, pues aparecen con bordes bien definidos. En los dos casos, los aglomerados están formados por partículas primarias cuyas dimensiones puede decirse que están en el orden de los nanómetros de acuerdo con la escala de la fotografía. Esto indica que pueden obtenerse nanopartículas de hematita con 5 horas de reacción y a 400 °C.

En la muestra calcinada a 500 °C (Figura 8.c-d), se observan granos cristalizados de 10 micras de tamaño aproximadamente. Además, al acercar las imágenes, se puede ver que los agregados están constituidos por partículas primarias semiesféricas cuyo tamaño, al parecer, está en el orden de los nanómetros.

Con el fin de medir el tamaño de las partículas primarias, se analizó la distribución de tamaño de partícula por dispersión de luz. Para ello, previamente se diseñó un procedimiento para desaglomerar y dispersar las partículas en un líquido, lo cual se describe a continuación.

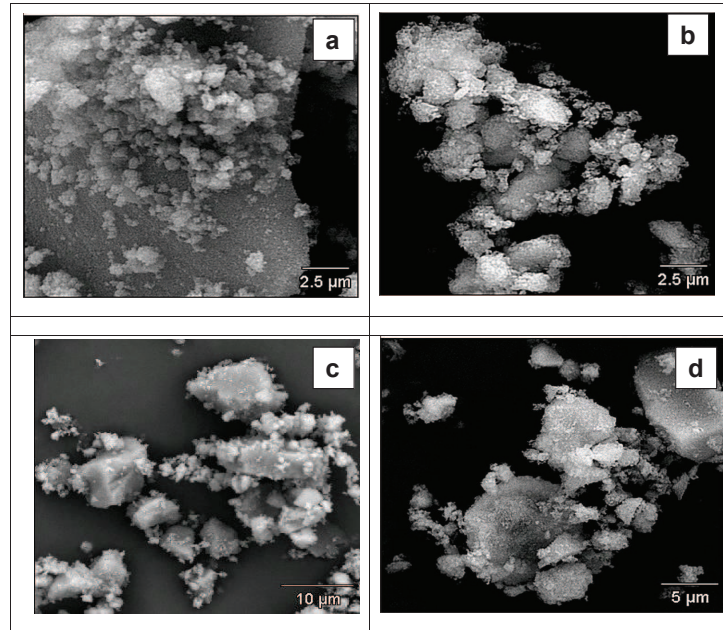


Figura 8. Microfotografías obtenidas por MEB de muestras con 5 h de reacción y lavadas: (a) calcinada a 400 °C, (b) calcinada a 450 °C, (c) y (d) calcinada a 500 °C.

3.4 Distribución del tamaño de partícula de los óxidos de hierro sintetizados

Todos los ensayos para determinar la distribución del tamaño de partícula por dispersión de luz, se realizaron con la muestra obtenida con 5 horas de reacción, lavada y calcinada a 500 °C durante 2 horas.

3.4.1 Análisis del potencial zeta

En suspensiones de partículas pequeñas, un alto valor del potencial zeta confiere estabilidad al sistema; en contraparte, si tal potencial es bajo, las partículas floculan [20] y [21].

La Figura 9 presenta la curva de potencial zeta del compuesto obtenido con 5 horas de reacción, lavado y calcinado a 500 °C por 2 horas. Allí se observa que el punto isoeléctrico está en pH 4.18. Para dispersar las partículas entre sí, la solución debe efectuarse a un pH tal que la carga en la doble capa permita que las repulsiones entre partículas se incrementen. En consecuencia, se debe trabajar a un pH lejos del punto isoeléctrico; por ello, los siguientes ensayos se hicieron con pH igual a 7 y a 12.

3.4.2 Análisis de la distribución de tamaño según el medio de dispersión

Se realizaron ensayos a pH 7, con agua y metanol como solventes. Se encontró que al emplear metanol, el diámetro medio de las partículas corresponde a 486,8 nm; por otro lado, en medio acuoso se registró 243,5 nm. Por lo tanto, el medio donde ocurrió mayor desagregación de

las partículas es agua.

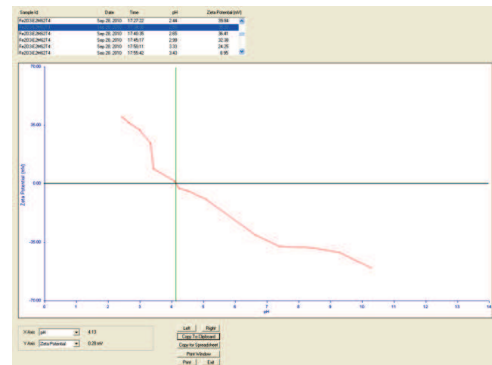


Figura 9. Potencial Zeta de la muestra con 5 horas de reacción, lavado y calcinado a 500 °C. La intersección de la curva con el eje potencial cero indica el punto isoeléctrico.

3.4.3 Análisis de la distribución de tamaño de acuerdo con el pH de la suspensión

Se efectuaron pruebas a pH 7 y 12 en medio acuoso. Al trabajar a pH 7, el diámetro medio de las partículas corresponde a 243,5 nm; mientras que a pH 12, se reportó 180,5 nm. En conclusión, con un pH básico las partículas se desaglomeran mejor que con pH neutro.

3.4.4 Análisis de la distribución de tamaño según el tiempo de sonicación

Se probaron con tiempos de 15 y 25 minutos de sonicación de la muestra, en medio acuoso y pH 12. Al apli-

car ultrasonido durante 15 minutos, el diámetro medio se registra en 163,2 nm, y con 25 minutos se obtiene 103,0 nm. De manera que aplicar ultrasonido por 25 minutos provocó mayor desaglomeración.

3.4.5 Análisis de la distribución de tamaño según el tiempo de decantación

Se ensayaron tres tiempos de decantación: 0, 24 y 96 horas con el material en medio acuoso, pH 12 y con 25 minutos de sonicación. Sin decantación se consigue un diámetro de 103,0 nm. Tras 24 horas, tal diámetro fue de 74,9 nm y, al término de 96 h, se obtienen 42,4 nm. No obstante, 96 horas constituye un tiempo de espera demasiado largo, por lo que 24 horas fue el tiempo de decantación elegido.

3.4.6 Análisis de la distribución de tamaño según la temperatura de calcinación

Finalmente, se analizaron suspensiones de muestras calcinadas a 350, 400, 450 y 500 °C y sin calcar, con 5 h de reacción y lavadas. Las condiciones del sistema fueron: medio acuoso, pH 12, sonicación por 25 minutos y 24 h de decantación. Para el producto no calcinado se obtuvo un diámetro medio de 572,9 nm. Para las muestras calcinadas, los valores de diámetro medio obtenidos fueron de: 183,4 nm; 140,4 nm, 79,3 nm y 74,9 nm para los óxidos calcinados a temperaturas de 350, 400, 450 y 500 °C, respectivamente. Es decir, al aumentar la temperatura de calcinación, las partículas primarias decrecen su tamaño.

La Figura 10 presenta la distribución de tamaño de partícula de uno de los mejores resultados obtenidos.

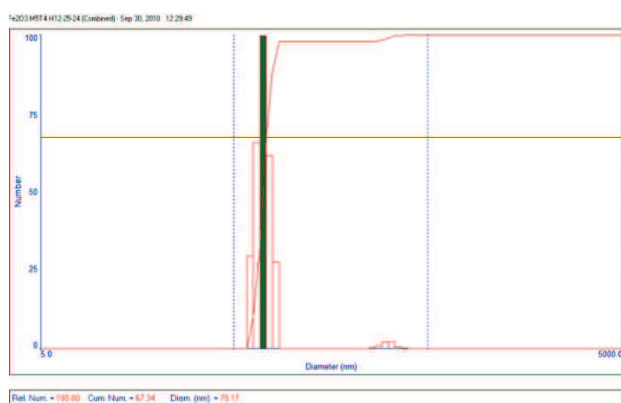


Figura 10. Distribución del tamaño de partícula de muestra sintetizada durante 5 horas, lavada y calcinada a 500 °C, dispersa en agua a pH 7, sonicada 25 minutos y con 24 horas de decantación.

4 Conclusiones

Se han sintetizado y caracterizado nanopartículas de hematita por el Método de Precipitación Controlada. El tiempo mínimo de reacción encontrado es de una hora.

No obstante, se desconoce si tras una hora de reacción las partículas tienen dimensiones nanométricas.

El proceso de tres lavados sucesivos con agua destilada, eliminó el 98 % de los subproductos generados en la síntesis respecto a su concentración inicial luego de la reacción.

El estudio sobre la influencia de la temperatura de calcinación, mostró que la muestra no calcinada corresponde a ferrihidrita en estado amorfo; y que bajo tratamiento térmico, esta estructura cambia a α -hematita cristalizada. A mayor temperatura de calcinación, más ferrihidrita se transforma a α -hematita. La mínima temperatura de calcinación encontrada para producir hematita cristalina es 450 °C; no obstante, se sugiere calcar a 500 °C para garantizar que toda la ferrihidrita se transforme a hematita.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido, mostraron que las partículas de α -hematita presentan morfología irregular, con aglomeración, y la presencia de partículas primarias nanométricas.

Los óxidos sintetizados presentan la mayor desaglomeración en agua, a pH 12, con 25 min de sonicación y con 24 h de decantación. Bajo estas condiciones, por análisis de dispersión de luz se encontraron partículas de hematita con diámetros medios de 74,9 nm.

Agradecimientos

Este trabajo fue realizado con financiamiento de la Escuela Politécnica Nacional a través del proyecto semilla PIS-09-11 del Departamento de Física de la EPN. Gracias al Centro de Investigaciones Aplicadas a Polímeros, al Departamento de Alimentos y Biotecnología y al Departamento de Materiales de la EPN, por todas las facilidades prestadas.

Referencias

- [1] Teja, A. y Koh, P. *Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles*, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 55(1-2), 22-45, 2009.
- [2] Pastor, J.M., Pérez-Landazábal, J.I., Gómez-Polo, C., Recarte, V., Larumbe, S. *Entropy change linked to the magnetic field induced Morin transition in Hematite nanoparticles*, Appl. Phys. Lett. 100, 063102 (2012).
- [3] Andrade, E., Aristizábal, H., y Rodríguez, J. *Síntesis de ZnO con morfología acicular por el método de precipitación controlada (MCP) y su uso como refuerzo de elastómeros*, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 45 (4), 45, 2006.
- [4] *Handbook of nanoscience, engineering, and technology*, edited by William A. Goddard, CRC Press, USA, 2003.

- [5] Herrera, F. *Estudio de la influencia del número de lavados y del tiempo de envejecimiento en la síntesis de nanopartículas de óxido de cinc por el método de precipitación controlada*, Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniera Química, EPN, Quito, Ecuador, p. 15, 19-26, 38-61, 2009.
- [6] Qian, H., Lin, G., Zhang, Y., Gunawan, P. y Xu, R. *A new approach to synthesis uniform metal oxide hollow nanospheres via controlled precipitation*. *Nanotechnology*, 18, p. 355602, 2007.
- [7] Cobo, J., Rodríguez, J., Scian, A., y Villaquirán, C. *Efecto del etanol y de la concentración inicial de precursor de aluminio en la obtención de α - Al_2O_3 por el método de precipitación controlada*, *Revista Académica Colombiana de Ciencias*, 29 (173), 26, 2005.
- [8] Liu, H., Li, P., Lu, B., Wei, Y. y Sun, Y. *Transformation of ferrihydrite in the presence or absence of trace Fe(II): The effect of preparation procedures of ferrihydrite*. *Journal of Solid State Chemistry*, 182 (7), pp. 1767-1771, 2009.
- [9] Rodríguez, J. *Síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación*, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 40 (3), 1, 2001.
- [10] Liu, H., Wei, Y., Li, P., Zhang, Y. y Sun, Y. *Catalytic synthesis of nanosized hematite particles in solution*, *Materials Chemistry and Physics*, 102 (1), pp. 1-6, 2007.
- [11] Kan-Sen, C. y Song-Juh, L. *Facile methods to synthesize nanosized iron oxide colloidal dispersion and its characterization*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 336 (1-3), pp. 23-28, 2009.
- [12] Takeno, N. *Atlas of Eh-pH diagrams*, *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*, Japón, pp. 102, 103, 2005.
- [13] Perry, R., Green, D., y Maloney, J. *Manual del Ingeniero Químico*, 7ma edición, Editorial McGraw Hill, 1, Madrid, España, pp. 18, 171, 197, 2001.
- [14] Schwertmann, U., y Cornell, R. *Iron Oxides in the Laboratory - Preparation and Characterization*, 2da Edición, Editorial John Wiley y Sons, Ltd., Weinheim, Alemania, pp. 60-65, 122-128, 2000.
- [15] Skoog, D., Holler, J. y Nieman, T. *Principios de análisis instrumental*, 5ta edición, Editorial McGraw-Hill, Madrid, España, pp. 409-415, 870-873, 2001.
- [16] Skoog, D., West, D. y Holler, J. *Química analítica*, 4ta edición, Editorial McGraw-Hill, México DF, México, pp. 38, 39, 410, 411, 1995.
- [17] Morcillo, M., Feliu, S., Simancas, J. y Bastidas, J. *Corrosion of rusted steel in aqueous solutions of tannic acid*, *Corrosion Engineering*, Mexico DF, México, pp. 1032-1039, 1992.
- [18] Eggleton, A. y Fitzpatrick, W. *New data and a revised structural model for ferrihydrite*, Editorial Clays and Clay Minerals, pp. 111-124. 1988.
- [19] Cornell, M. y Schwertmann, U. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*, 2da edición. Editorial Wiley & Sons, Munich, Alemania, pp. 29-31, 521. 2003.
- [20] Berg, J., Romoser, A., Banerjee, N., Zebda, R., y Sayes, C. *The relationship between pH and zeta potential of 30 nm metal oxide nanoparticle suspensions relevant to in vitro toxicological evaluations*, *Nanotoxicology*, 3 (4), pp. 276-283, 2009.
- [21] Nidhin, M., Indumathy, K., y Sreeram, K. *Synthesis of iron oxide nanoparticles of narrow size distribution on polysaccharide templates*, *Indian Academy of Sciences*, 31 (1), pp. 93-96, 2008.