

ESTUDIO FÍSICOQUÍMICO Y CINÉTICO DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA OXIDATIVA DEL HEXACIANOFEERRATO(II) DE AMONIO Y MAGNESIO

Lucrecia Medina Córdoba, María Inés Gómez

Instituto de Química Inorgánica, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia.
Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471, (T4000INI) San Miguel de
Tucumán, Argentina. lcordoba@fbqf.unt.edu.ar; mgomez@fbqf.unt.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Materiales que cristalizan con estructura AB_2O_4 , tipo espinela, actualmente son utilizados como pigmentos por presentar una gran variedad de tonalidades de colores [1]. Asimismo, estos óxidos tienen usos importantes debido a sus propiedades catalíticas, eléctricas y magnéticas [2-5].

La espinela presenta una fórmula general AB_2O_4 , donde A es el catión en un entorno tetraédrico y B en entorno octaédrico, en una estructura cúbica con grupo espacial $Fd\bar{3}m$ [7]. Estas estructuras cristalinas pueden alojar una gran variedad de cationes, efecto que es característico de las espinelas [8,9]. En la misma, dos formas cristalográficas son posibles: con distribución $A[B]_2O_4$ y la forma inversa con distribución $B[AB]O_4$. En ambos casos los paréntesis representan la posición octaédrica [10-12]. Otra distribución también es posible, con tipo de representación intermediaria de fórmula $(A_{i-1}B_i)[A_iB_{2-i}]O_4$; el paréntesis representa cationes en las posiciones pequeñas de los tetraedros y los corchetes en las posiciones octaédricas, e i es denominado grado de inversión, que varía de 0 para un ajuste normal, hasta 1 para el perfectamente inverso, constituyendo así una serie infinita de posibilidades.

En este trabajo se realizó la síntesis, caracterización fisicoquímica y estudio cinético de $Mg(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$ cuya termólisis conduce a la espinela $MgFe_2O_4$.

PARTE EXPERIMENTAL

El $Mg(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$ se preparó mezclando soluciones de $Na_4[Fe(CN)_6]10H_2O$, NH_4Cl y $MgCl_2$ [13,14]. Se procedió a su caracterización fisicoquímica mediante análisis químico cuantitativo de hierro, Mg(II) y amonio [15]; medidas de difracción de rayos-X de polvo (DRXP), espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), densidad y solubilidad.

Asimismo, se estudió la estabilidad del complejo en atmósfera de humedad relativa controlada, en un intervalo entre 10 y 90 % de humedad relativa.

Se realizó la termólisis oxidativa del $Mg(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$ en Analizador termogravimétrico SHIMADZU TG-50. El flujo de gas fue de 20 mL/min y la velocidad de calentamiento de 10°C /min. Se propuso un mecanismo posible de descomposición térmica.

El producto de la termólisis se caracterizó mediante: FTIR, DRXP y espectroscopia Raman. Se determinó: hierro y metal alcalinotérreo por métodos analíticos [15].

Las medidas de infrarrojo se realizaron con espectrofotómetro FTIR Perkin Elmer 1600 en un intervalo de 4000-400 cm^{-1} .

Para el estudio de DRXP se utilizó un difractómetro de mesa RIGAKU MINIFLEX, Modelo CN 2005, perteneciente a CEQUINOR (Centro de Química Inorgánica, CONICET-UNLP, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata).

Las medidas Raman se efectuaron en un Microscopio Raman confocal en un intervalo de 3500-50 cm^{-1} .

A partir de medidas de TGA a diferentes velocidades de calentamiento se estudió la cinética de la descomposición usando el método de Kissinger [16,17]. Se determinó: factor preexponencial (A), orden de reacción (n) y la energía de activación (Ea).

RESULTADOS

Mediante análisis químico cuantitativo, FTIR y TGA se determinó que el hexacianoferrato(II) de amonio y magnesio obtenido es anhidro.

La densidad se llevó a cabo por picnometría, empleando como solvente el cloroformo. El resultado fue 1,4257 g/L.

La solubilidad del $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ en agua se realizó a partir de la determinación volumétrica de Mg(II) en el sobrenadante de soluciones saturadas, resultando 9,584 mmol/L.

Los estudios de estabilidad en atmósferas de humedad controlada indican que la sal es estable.

La descomposición del complejo en oxígeno se produce en una sola etapa que finaliza a 600 °C, con una pérdida total de peso de 53,49% (pérdida de peso teórico = 55,89 % para la formación del óxido mixto MgFe_2O_4).

En el FTIR del residuo se observan dos bandas a 556 y 434 cm^{-1} , correspondientes a los modos vibracionales del óxido mixto.

Los datos de Raman evidencian los modos A_{1g} , E_g , $T_{2g}(1)$, $T_{2g}(2)$ $T_{2g}(3)$ correspondientes a la espinela.

De la aplicación del método de Kissinger se determinó que la $E_a=379.201$ kJ/mol y la cinética de reacción es de orden 2.

CONCLUSIONES

- ✓ Se comprobó que el hexacianoferrato obtenido tiene fórmula: $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ y es estable para porcentajes de humedad relativamente altos.
- ✓ Por DRXP se determinó que $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ pertenece a la sistema cúbico, parámetros de red: $a = b = c = 10,231$ Å.
- ✓ La termólisis oxidativa del complejo se produce en una etapa (pérdida de peso total 53,49% que corresponde a la formación de MgFe_2O_4).
- ✓ El perfil de DRXP se corresponde con la magnesioferrita MgFe_2O_4 , sistema cúbico, SG $\text{Fd}\bar{3}m$ (227), parámetros de celda: $a=b=c= 8,375$ Å.
- ✓ Del estudio cinético surge que la reacción es de segundo orden. La $E_a=379.201$ kJ/mol.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P. Escribano, J.B. Carda, E.Cordoncillo, Esmaltes y Pigmentos Cerámicos, Castellón, Faenza Editrice Iderica, 2001.
- [2] D.A. Payne, P.G. Clem, Journal Electroceram 3 (1999) 163.
- [3] A. Sirinivas, M.M. Kumar, S.V. Suryanarayana, Mater. Res. Bull. 34 (1999) 989.
- [4] K. Omata, T. Takada, S. Kasahara, M. Yamada, App. Catalysis. 146 (1996) 225.
- [5] W.S. Cho, M. Kakihana, J. Alloy Comp. 287 (1999) 87.
- [6] H. Camacho, A. García, L. Fuentes, Bol. Soc. Esp. Ceram. 44 (1) (2005) 13–19.
- [7] D. Poleti, D. Vasovic, L.J. Karanovic, Z. Brankovic, Jour. Solid State Chem. 112 (1994) 39.
- [8] T.F.W. Barth, E. Posnjak, The spinel structure: Example of variate atoms equipoints, J. Wash. Acad. Sci. 21 (1931) 255.
- [9] K.E. Sickafus, J.M. Wills, N.W. Grimes, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 3279.

XXXI Congreso Argentino de Química

25 al 28 de Octubre de 2016 Asociación Química Argentina

Sánchez de Bustamante 1749 – Ciudad de Buenos Aires – Argentina

The Journal of The Argentine Chemical Society Vol. 103 (1-2) January – December 2016 ISSN: 1852 -1207

Anales de la Asociación Química Argentina AAQAE 095 - 196

- [10] D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, Inorganic Chemistry, 2nd edition, 1994, pp. 762, Oxford.
- [11] P.N. Lisboa-Filho, L. Gama, C.O. Paiva-Santos, J.A. Varela, W.A. Ortiz, E. Longo, Mater. Chem. Phys. 65 (2000) 208.
- [12] P. Braun, A structure in Spinels, Nature 170 (1952) 1123.
- [13] L. Medina Córdoba, Tesis Magister. Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia (2011). ISBN: 978-987-1881-51-2.
- [14] H.E. Williams, "Cyanogen Compounds" (1948), Arnold, London.
- [15] J. Rodier, "Análisis de las aguas" (2005), Ediciones Omega S.A., Plató, 26-08006 Barcelona.
- [16] H.E. Kissinger, J.Res.Nat.Bur.Stand, 57, 4 (1956), 217-221.
- [17] L.Zhang, M. Huang, C. Zhou, A.J.Anal.Chem, 4, (2013), 749-755.