

OBTENCIÓN DE MAGNETITAS PURAS Y DOPADAS CON CERIO O TITANIO PARA EL DISEÑO DE HERRUMBRES PROTECTORAS

Pure and cerium-, titanium-doped magnetites for designing protective rusts

RESUMEN

La magnetita es uno de los óxidos de hierro más comunes en los aceros autoprotectores en su etapa inicial de exposición a medios naturales. La corrosión atmosférica disminuye en estos aceros a medida que aumenta su tiempo de exposición, ya que en su superficie se desarrolla una capa de herrumbre protectora. En este trabajo se estudió la incorporación del cerio y el titanio en 1, 3 y 5% en magnetitas obtenidas mediante síntesis hidrotermal. Para garantizar la calidad del óxido y estudiar el efecto protector que le confieren los dopantes, se empleó DRX, TEM, EM, resistividad y técnicas electroquímicas.

PALABRAS CLAVES: Herrumbres protectoras, Magnetita, Voltametría de óxidos de hierro

ABSTRACT

Magnetite is one of the most common iron oxides in nature. It is formed on weathering steels during its initial stage to atmosphere exposure. The rate of atmospheric corrosion decreases in these steels as the exposition time is increased, since the surface develops a layer of protective rust. In this paper, the results of the synthesis and characterization of pure and doped magnetites with 1, 3, 5% cerium and titanium are presented. To guarantee the quality of the oxide and study the protective effect that dopants gave to the oxide, XRD, TEM, MS, resistivity and electrochemistry techniques were used.

KEYWORDS: Iron oxide voltametry, Magnetite, Protective rusts.

1. INTRODUCCIÓN

Para disminuir los daños ocasionados por la corrosión atmosférica sobre estructuras metálicas de obras como puentes, torres, edificaciones, etc., hace ya más de tres décadas que se viene implementando el uso de ciertos aceros pertenecientes al grupo de los denominados de “alta resistencia y baja aleación”, que contienen pequeños porcentajes de elementos de aleación como cobre, cromo y níquel. Éstos aleantes actúan principalmente sobre la naturaleza de la herrumbre formada, tornándola impermeable y adherente y hacen que el acero se autoproteja de la corrosión subsiguiente [1]. Estos aceros son llamados autoprotectores.

Los aceros autoprotectores han mostrado un buen comportamiento en ambientes industriales y urbanos, pero cuando se exponen a atmósferas más corrosivas como las marinas, industriales o su combinación, su comportamiento deja mucho que desear. Debido a esto, se han investigaciones relacionadas con el uso de otros aleantes que les permitan producir una herrumbre de mejor calidad [2-5]. El método tradicional de desarrollar dichos aceros es el de obtenerlos por fundición, pero en el Grupo de Corrosión y Protección de la Universidad de Antioquia se ha desarrollado otra aproximación. La

metodología propuesta consiste en generar las herrumbres por vía sintética, permitiendo la incorporación de diferentes elementos a su estructura, para luego ser estudiadas y de acuerdo con sus propiedades, plantear la posibilidad de que dichos elementos sean incorporados como aleantes en los aceros.

La magnetita tiene fórmula Fe_3O_4 , $\text{Fe}^{2+}\text{O}\cdot\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3$ ó $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$, de color negro. Pertenece al grupo de la espinela (AB_2O_4), es cúbica, con parámetro $a_0 = 8,3963 \text{ \AA}$, es ferrimagnética y semiconductor [6]. Esta, junto con los otros óxidos de hierro, como constituyentes de la herrumbre de los aceros, han sido modificados mediante la incorporación de diferentes elementos como el aluminio, cobre, cromo y níquel [7-8], este proceso de dopaje, con el fin de mejorar las partículas de los óxidos formados sobre el acero, siendo el cerio y el titanio dos elementos recientemente empleados para este fin [5, 9].

En el presente trabajo, se estudió el efecto que sobre la magnetita tienen los iones titanio (Ti^{+4}) y cerio (Ce^{+4}), separadamente mediante síntesis hidrotermal, pero se hizo un análisis especial en el segundo ion. Para garantizar la calidad del óxido y el efecto protector que le confieren los dopantes a la magnetita sintética, se emplearon técnicas como, difracción de rayos X,

ANA CRISTINA ZAPATA

Ingeniera de Materiales.
Postulante a Maestría en Ingeniería
Profesora de Cátedra
Grupo de Corrosión y Protección
Universidad de Antioquia
eaczd931@udea.edu.co

FRANKLIN JARAMILLO

Ingeniero Químico, Ph.D.
Docente
Grupo de Corrosión y Protección
Universidad de Antioquia
franklinj@udea.edu.co

espectroscopia mössbauer, microscopía electrónica de transmisión y técnicas electroquímicas de voltametría de micropartículas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de Magnetitas

Para obtener aproximadamente 5 g de magnetita, se siguió el método de síntesis hidrotermal descrito por Schwertman, U. y Cornell, R.M [10]. La preparación de las magnetitas en presencia de Ce^{+4} o Ti^{+4} , se realizó por la disolución de sales de sulfato de cerio tetrahidratado, $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, o de cloruro de titanio, $TiCl_4$, en la solución de cloruro ferroso respectivamente. Las magnetitas se denominaron MTiX, si el dopante era el titanio o MCeX, si el dopante era el cerio, siendo X el porcentaje nominal de dopaje de cada elemento ([moles Ti o Ce]/[moles Ti o Ce + moles Fe]x100). La magnetita sin dopar se denominó MP.

2.2 Caracterización de Magnetitas

La caracterización por difracción de rayos X (DRX) fue realizada en un equipo Rigaku, modelo D-MAX-III/B, operado a 40kV y 20 mA, provisto de una fuente de radiación de cobre, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, con radiación monocromatizada de CuK_{α} . La muestra se corrió en un rango de 10 a 80° (2 theta) a 0,04°/min. Los difractogramas fueron analizados mediante el programa MAUD, el cual combina el método Rietveld con análisis por transformada de Fourier [11].

Los espectros Mössbauer (EM) fueron obtenidos en el modo de transmisión a temperatura ambiente (RT) con una fuente de ^{57}Co inmersa en matriz de Rh con una actividad inicial de 25mCi, en combinación con un contador proporcional. La calibración de la velocidad se obtuvo tomando el espectro de un patrón de Fe (II) (hierro alfa) y se prepararon absorbentes mezclando la muestra con azúcar pura para obtener una distribución de la muestra más homogénea. El ajuste de los espectros Mössbauer fue realizado utilizando el programa de MOSF.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se realizó en un Microscopio Electrónico de Transmisión Tecnai 20 TW, D345, FP 5020/10 Phillips. Con una resolución de 1,8 Å, la tensión de aceleración utilizada de 200,000 V. La membrana de soporte utilizada es de Formvar powders 15/95 resina polyvinil formaldehído (0,5% Formvar) disuelta en Dicloroetano (1,2 Erg 86 Merck).

Para la realización de los ensayos electroquímicos se empleó un electrodo de grafito impregnado con parafina (con un diámetro aproximado de 3mm) como electrodo de trabajo, platino y calomel saturado (SCE) como contra

electrodo y electrodo de referencia respectivamente. La punta del electrodo de trabajo se impregnó con las partículas de magnetitas mediante abrasión [12]. El electrolito empleado fue 0,5M de HCl para la voltametría de micropartículas. La solución fue desaireada previamente con nitrógeno durante 30 minutos.

Las curvas de voltametría de micropartícula fueron obtenidas mediante un potencioestato-galvanostato marca Autolab PGSTAT302. Se realizaron a partir del potencial de circuito abierto (PCA), con un barrido de 1000 mV en el sentido de la reducción y regresando hasta el PCA. La velocidad de barrido fue de 4 mV/s. Las curvas de voltametría fueron normalizadas para facilitar su análisis.

La resistividad de las magnetitas se determinó mediante el método de las cuatro puntas [13]. Para realizar las medidas se prepararon pastillas redondas de 1,3 cm de diámetro de magnetitas puras y dopadas. Se empleó una fuente de corriente marca Keithley serie 236 y un nanovoltímetro marca Keithley serie 181.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Las Figuras 1 a 3 muestran los difractogramas obtenidos de las magnetitas, puras y dopadas con cerio o titanio. Los valores de a y el tamaño del cristalito encontrado, se registran en la Tabla 1.

Se encontraron algunas variaciones en el tamaño de la celda, con la presencia de tanto de los iones titanio (Ti) como de cerio (Ce). En el caso del Ti, dicho valor aumentó. Se observó en los patrones de difracción que con el incremento del contenido de Ti, las posiciones de las líneas se desplazan ligeramente hacia valores 2 theta mayores. Este desplazamiento se ve reflejado en las variaciones de las dimensiones de la celda unitaria, cuyos tamaños obtenidos muestran un aumento progresivo del valor de a . Lo anterior, podría indicar la posible sustitución del hierro (tamaño iónico $Fe^{+3} = 0,64 \text{ \AA}$) por iones de titanio, los cuales presentan un tamaño mayor (tamaño iónico $Ti^{+4} = 0,68 \text{ \AA}$) provocando una ligera expansión de la celda unidad.

En las magnetitas que se sintetizaron en presencia de cerio se observa primero un leve incremento de valor en el parámetro a y después una disminución de este al aumentar el porcentaje nominal de cerio. Sin embargo, no es posible relacionar este hecho con las diferencias entre los radios iónicos del Fe^{+3} (0,63 Å) y el Ce^{+4} (1,01 Å), ya que de darse una inclusión de iones de cerio en la estructura se esperaría una ligera expansión. Una posible explicación está en el hecho de que el Ce promueve la formación de magnetitas con alto contenido de vacancias, las cuales disminuyen el tamaño de la celda [9]. Sin embargo la sustitución del Fe por Ce en la estructura no fue tan efectiva como en el caso del Ti, tal como se muestra mas adelante.

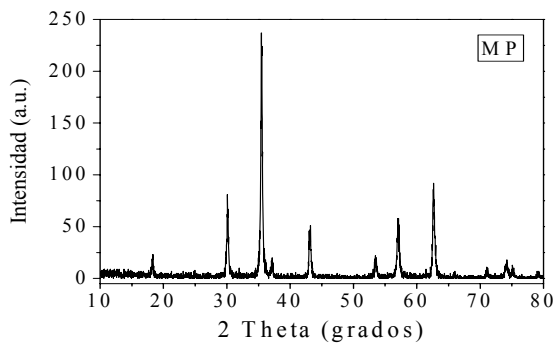


Figura 1. Difracción de la magnetita sin dopar.

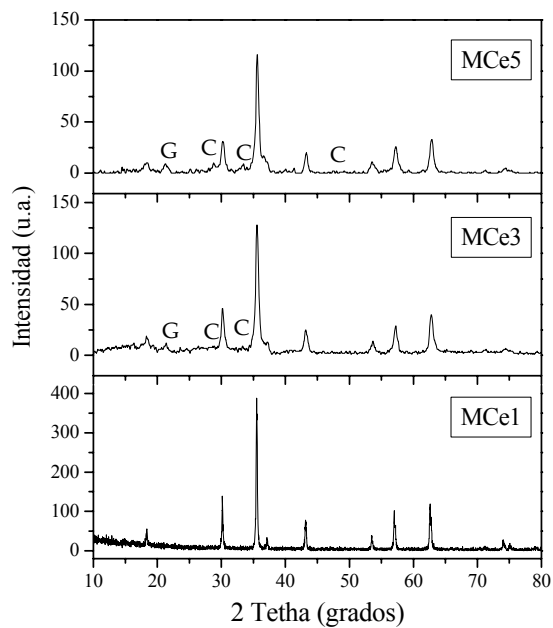


Figura 2. Difracción de Rayos X de las magnetitas dopadas con cerio al 1, 3 y 5% (MCE1, MCE3 y MCE5). G: goetita, C: óxido de cerio (CeO₂).

En el patrón de difracción de las magnetitas dopadas con titanio no se observó la presencia de otras fases diferentes a la magnetita. Pero en las muestras a las que se adicionó cerio, además de los máximos correspondientes a la fase espinela, se notan otros picos, algunos de ellos atribuidos a goetita. Los demás picos se asignaron al óxido de cerio (CeO₂), los cuales aumentan en intensidad conforme se incrementa el contenido de cerio.

Las Figuras 4 y 5 muestran los espectros mössbauer para las magnetitas pura y dopadas con cerio. Los parámetros hiperfinos de las magnetitas sintetizadas se registran en la Tabla 2. En todas las muestras el primer sexteto correspondiente a los iones Fe²⁺ de los sitios tetraédricos (A), el segundo para el Fe^{2.5} de los sitios octaédricos (B) y el tercero se atribuye a la goetita. Para las magnetitas MCE3 y MCE5 el doblete es asignado a una mezcla de lepidococita y goetita superparamagnética [14].

Schwertmann U. y Cornell R.M., [6] reportan para la magnetita pura, unos parámetros mössbauer de 49T y

46T, para el campo hiperfino del primer y segundo sexteto, respectivamente. De la misma manera el desvío isomérico, 0,15 mm s⁻¹ y 0,56 mm s⁻¹, respectivamente. Este valor es comparable con el obtenido en el presente trabajo, lo cual sugiere que el método de síntesis usado produce magnetitas de alta pureza.

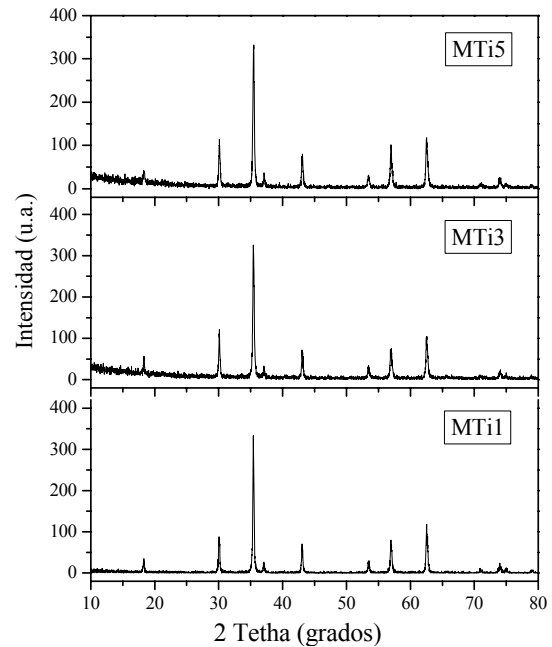


Figura 3. Difracción de Rayos X de las magnetitas dopadas con titanio al 1, 3 y 5% (MTi1, MTi3 y MTi5).

Muestra	<i>a</i> (Å)	Tamaño del Cristal (Å)
MP	8,384 ± 0,00045	681,1± 18,2447
MTi1	8,399± 0,00034	1313,5± 40,9283
MTi3	8,405± 0,00101	1005,1± 43,3811
MTi5	8,409± 0,00093	1060,8± 36,7190
MCE1	8,400± 0,00086	1150,9± 41,7540
MCE3	8,360± 0,00174	274,3± 4,77810
MCE5	8,381± 0,00131	256,4± 4,76463

Tabla 1. Parámetros de la celda, tamaño del cristal para cada una de las muestras.

En la Figuras 5, el ensanchamiento de los sitios octaédricos (B) sugiere la presencia del cerio en la magnetita, siendo mayor con el aumento del porcentaje de cerio, lo que sugiere una sustitución catiónica. Además en las muestras MCE3 y MCE5, se observa una fase diferente a la magnetita, la cual es concordante con los espectros de difracción de rayos x mostrados anteriormente y se presenta en forma de doblete.

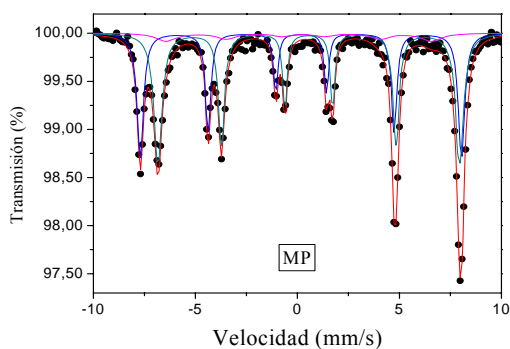


Figura 4. Espectros Mössbauer para la magnetita pura.

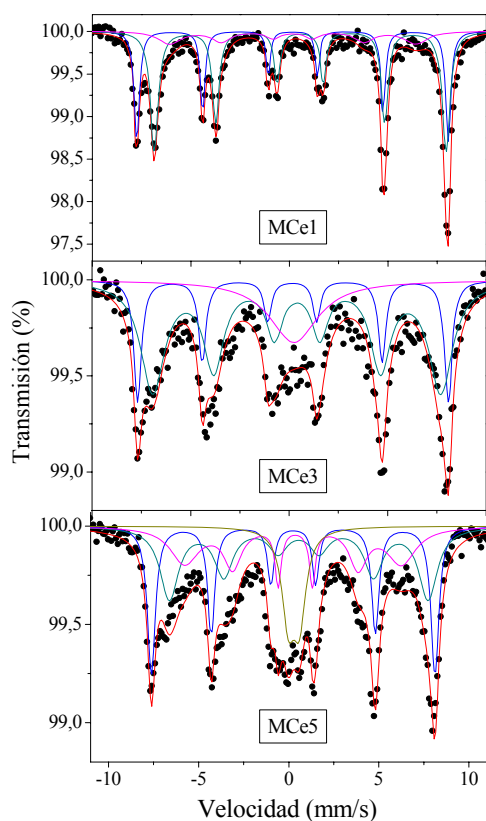


Figura 5. Espectros Mössbauer para magnetitas dopadas con cerio al 1%, 3 y 5%. El ajuste de los espectros corresponde a la línea roja.

Un análisis de la muestra MCE3 en el TEM, como se observa en Figura 6, revela claramente, que la fase presente en las muestras con cerio al 3% y 5% es goetita. Además se ve magnetita aglomerada debido a su carácter magnético.

En la Figura 7¹ se muestra las curvas de voltametría de micropartículas para las magnetitas pura y dopada con cerio. Las curvas fueron realizadas por triplicado y en todos los casos se observó el mismo comportamiento, lo que indica una buena reproducibilidad de la técnica. El

electrodo de grafito sin impregnación de magnetitas se presenta como el blanco de referencia (línea continua).

Mues.	Comp.	B_{hf} (T)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Área (%)
MP	Sexteto1	48,9	0,16	-0,55 E -02	35
	Sexteto2	45,7	0,55	0,64 E -02	62
	Sexteto3	38,7	-0,12	0,23 E -01	3
MCE1	Sexteto1	48,9	0,16	-0,30 E -02	34
	Sexteto2	45,8	0,55	0,36 E -02	49
	Sexteto3	16,6	0,13	0,36 E -02	17
MCE3	Sexteto1	48,8	0,17	0,42 E -01	21
	Sexteto2	45,3	0,39	-0,18 E -01	61
	Doblete	-	0,26	0,13	18
MCE5	Sexteto1	48,8	0,13	-0,69 E -02	28
	Sexteto2	44,5	0,44	0,41 E -02	32
	Sexteto3	37,3	0,19	-0,12	25
	Doblete	-	0,28	0,61	15

Tabla 2. Parámetros Mössbauer de las magnetitas sintetizadas puras y dopadas con cerio al 1%, 3% y 5%. B_{hf} : Campo hiperfino, δ : desvío isomérico y ΔE_Q : desdoblamiento cuadrupolar.

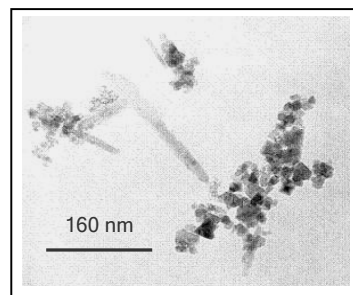


Figura 6. TEM de la magnetita dopada con cerio al 3%.

Para las magnetitas dopadas con cerio a medida que aumenta el porcentaje de dopaje, se observó un ensanchamiento del pico característico de la reducción de la magnetita, el cual es coherente con los resultados mostrados en el presente trabajo. La magnetita dopada con cerio al 1% (0,107 V) muestra un pico similar al de la magnetita pura (0,109 V). En las magnetitas dopadas con cerio al 3 y 5% el pico de reducción de la magnetita se desplaza levemente hacia la derecha; además se presenta un segundo pico para cada una de las muestras mencionadas, lo que indica la presencia de la reducción de una especie diferente, probablemente, un óxido diferente a la magnetita. Los picos de la magnetita dopada con cerio al 3% son 0,168 V y 0,132 V, correspondientes a la presencia de lepidocrocita y magnetita como se ha visto en trabajos previos en el grupo [16], además aún esta en estudio la presencia de estas fases en la magnetita. También, se observa el comienzo de un tercer pico de menor intensidad. Al dopar la magnetita con cerio al 5%, este pico se resuelve mejor y presenta un valor cercano a -0,028 V, esta reducción se puede asociar a la reducción de la goetita, la cual se ha hallado en espectroscopia Mössbauer en este

¹ Las voltametrías de micropartícula de las magnetitas dopadas con titanio se reportaron en un trabajo previo [15].

proyecto [17]. La goetita probablemente se ha favorecido por la presencia de cerio en las magnetitas [8].

El potencial de reducción de la magnetita pura encontrado es de 0,109 V, el cual es el doble del reportado por Encinas, P. et al [18] 0,050 V vs. SCE, en una solución 1M de HCl, con un electrodo de pasta de carbono impregnado con las micropartículas de magnetita como electrodo de trabajo. Esta diferencia se debe a la concentración del electrolito (1M de HCl) y a la diferencia en el electrodo de trabajo empleado por dichos autores.

En la Tabla 3 se presenta un resumen de los potenciales de reducción (con referencia a los electrodos de calomel saturado y estándar de hidrógeno (SHE)) y sus corrientes para las muestras sintetizadas.

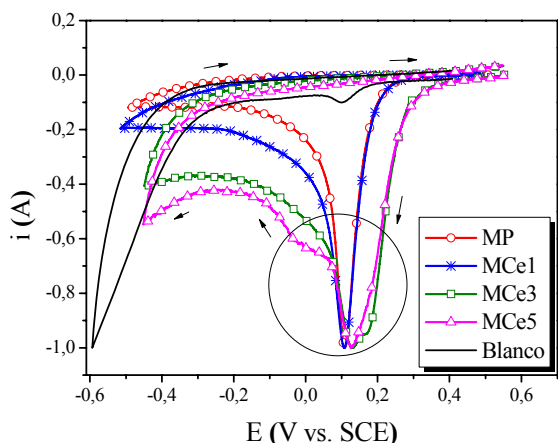


Figura 7. Curvas de voltametría de micropartícula en 0,5M de HCl de las magnetitas pura y dopadas con cerio al 1, 3 y 5%.

En la Tabla 4, se observan los valores de corriente, voltaje y resistividades calculadas para las muestras sintetizadas pura y dopadas con cerio y titanio al 1, 3 y 5%. La adición de cerio y titanio tuvo una incidencia importante en la conductividad de las magnetitas. Se observó un incremento importante de esta para las magnetitas dopadas con titanio al 1%, los valores de conductividad disminuyen gradualmente con el incremento del porcentaje de titanio en las muestras. Al igual que el titanio, el cerio aumenta aún más la conductividad de la magnetita, pero con la presencia de 3 y 5% de cerio la resistencia es mayor a 30 MΩ, haciéndola prácticamente aislante. Este incremento en la conductividad se debe probablemente a la incorporación efectiva de dopantes a bajos porcentajes (1%), cuando el porcentaje de dopante aumenta, se favorece la formación a otras fases tales como goetita y lepidocrocita, según lo observado por voltametría cíclica y espectroscopia mössbauer en trabajos previos realizados en el Grupo; estas fases son menos conductoras que la magnetita que posee hierro en estado de oxidación 3+ y 2+, por lo tanto se espera una caída en los valores de conductividad.

Muestra	Corriente (μA)	E _R (V vs. SCE)	E _R (V vs. SHE)
MP	-26,3	0,109	0,350
MCE1	-9,75	0,107	0,348
MCE3	-1,11	0,168	0,409
	-1,17	0,132	0,373
MCE5	-0,55	0,125	0,366
	-0,34	-0,028	0,213

Tabla 3. Potenciales de reducción (referencia a SCE y SHE) de las magnetitas pura y dopadas con cerio obtenidos mediante voltametría de micropartícula. E_R: Potencial de reducción.

Muestra	Corriente (μA)	Voltaje (mV)	Resistividad (Ω*cm)	Conductividad (S*cm-1)
MP	1	0,31	2,2 E+03	4,58 E-04
	1	6,535		
MTi1	100	16,25	2,53 E+02	3,94 E-03
	100	45,2		
MTi3	10	7,57	6,86 E+02	1,45 E-03
	10	7,5 6		
MTi5	10	7,62	7,62 E+02	1,31 E-03
	10	7,68		
MCE1	10	1,88	1,18 E+02	8,49 E-03
	10	0,64		
MCE3	La resistencia es mayor a 30 MW			
MCE5	La resistencia es mayor a 30 MW			

Tabla 4. Valores de corriente, voltaje y resistividades calculadas mediante el método de las cuatro puntas [19]. Las conductividades se calcularon utilizando el recíproco de la resistividad

3. CONCLUSIONES

La síntesis hidrotermal es un método adecuado para obtener magnetitas puras y dopadas y desde este punto de vista, se presenta como una posibilidad para obtener óxidos de hierro en condiciones similares a las que ocurren de forma natural. De acuerdo a lo obtenido por la difracción de rayos x, hay mayores indicios de la incorporación del Ti⁺⁴ a la estructura de la magnetita que del Ce⁺⁴.

La presencia de iones Ti aumentó el tamaño de la celda unitaria de la magnetita, puesto que el radio iónico del Ti es ligeramente mayor al del Fe.

Los análisis de morfología permiten concluir claramente la presencia de goetita presente en las muestras de magnetitas con cerio al 3% y 5%. Lo que confirmó lo obtenido por EM.

La adición del cerio y titanio en la magnetita afectó las propiedades eléctricas de la magnetita, viéndose favorecida la conductividad para pequeños porcentajes de Ti^{+4} .

El cerio (3 y 5%) aumentó notablemente el potencial de reducción de la magnetita pura, mientras que valores del 1% en cerio no incrementó dicho potencial. Con el aumento en el potencial de reducción, disminuye la afinidad electrónica de los materiales resultantes, haciéndolos menos susceptibles a la reducción. Este comportamiento podría beneficiar el carácter anticorrosivo de aceros autoprotectores que contengan cerio como aleante, debido a que el flujo de electrones desde la oxidación del hierro no se vería favorecido por esta capa interna de magnetita que tiene una reducción mas alta (mas difícilmente acepta electrones) a la magnetita sin dopante.

Finalmente, la presencia de cerio en la magnetita influyó en la resistividad de ésta, especialmente al 3 y 5%, haciendo que el comportamiento semiconductor de la magnetita pasara a aislante. Este aumento en la resistividad está de acuerdo con el incremento en el potencial de reducción para el 3 y 5%, debido a una disminución en la afinidad electrónica de los compuestos resultantes y por ende un aumento en el "band gap" del semiconductor para convertirlo en aislante.

Agradecimientos: Los autores agradecen al Centro de Excelencia en Nuevos Materiales -CENM-. Al Ph D. Jaime Osorio y Ms C. Oscar Arnache por las medidas de resistividad realizadas en el grupo de Estado sólido de la Universidad de Antioquia.

4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Yamashita. "Compositional gradient and ion selectivity in Cr-substituted goethite consisting the final stable protective rust layer in a weathering steel". 1996, 13th International Corrosion Congress Proceeding. Melbourne, Australia, pp. 20.
- [2] M. Yamashita, H. Nagano, T. Misawa, and H.E. Townsend, "Structure of rust formed on weathering steels by long – term exposure in the atmospheres of Japan and North America," *ISIJ International*, vol. 38, pp. 285-290, 1998.
- [3] Y-S. Choi, J-J. Shim, and J-G. Kim, "Effects of Cr, Cu, Ni and Ca on the corrosion behavior of low carbon steel in synthetic tap water," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 391, pp. 162-169, 2005.
- [4] Q.C. Zhang, J.S. Wu, J.J. Wang, W.L. Zheng, J.G. Chen, and A.B. Li, "Corrosion behaviour of weathering steel in marine atmosphere," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 77, pp. 603-608, 2002.
- [5] T. Nakayama, T. Ishikawa, and T.J. Cono, "Structure of titanium-doped goethite rust," *Corrosion Science*, vol.47, pp. 2521-2530, 2005.
- [6] U. Schwertman, and R.M. Cornell, *The Iron Oxides in the Laboratory, structure, properties, reactions occurrence and uses*. Alemania: Weinheim VCH, 1996, p 573.
- [7] Y. Li, H. Liao, and Y. Qian, "Hydrothermal synthesis of ultrafine α - Fe_2O_3 and Fe_3O_4 powders," *Materials Research Bulletin*, vol. 33, pp. 1841-844, 1998.
- [8] M. Mohapatra, B. Pandey, C. Upadhyay, S. Anand, R.P. Das, and H.C. Verna, "Effect of Ni doping on the properties of fine magnetite particle," *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 295, pp. 44-50, 2005.
- [9] L.C. Suárez, C. Barrero, y J. Minotas, "Estudio mediante difracción de rayos X de magnetitas sintéticas dopadas con aluminio y cerio," *Revista de la Facultad de Ingeniería*, vol. 29, pp. 58-65, 2003.
- [10] U. Schwertman, and R.M. Cornell, *The Iron Oxides in the Laboratory*. Alemania: Weinheim VCH, 1991, p. 137.
- [11] The MAUD program <http://www.ing.unitn.it/~maud/>
- [12] A.B. Alonso, M.L. Tascón, M.D. Vázquez, and P. Sánchez, "Electrochemical study of copper and iron compound in the solid state by using voltammetry of immobilized microparticles: application to copper ferrite characterization," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 566, pp. 433-441, 2004.
- [13] L. J. Van Der Pauw, "A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape," *Philips Research Report*, vol. 13, pp. 1-9, 1958.
- [14] M.G. Siles-Dotor, Bokhimi, A. Morales, M. Benaissa, and A. Cabral-Prieto, "Synthesis of nanostructured goethite and magnetite particles from the oxidation of $Fe(OH)_2$ in a high-oxygen-flow-rate medium," *NanoStructured Materials*, vol. 8, pp. 657-673, 1997.
- [15] A.C. Zapata, F. Jaramillo, y J. Minotas, "Comportamiento anticorrosivo de magnetitas puras y dopadas con cerio o titanio,". Presentado en el IX Congreso Nacional en Corrosión y Protección, Conferencia, Barranquilla, Colombia, 2007.
- [16] S. Peñaranda, J.A. Calderón, y J.G. Castaño, "Identificación de óxidos de hierro vía electroquímica," presentado en el III Seminario de Electroquímica Aplicada, Póster, Medellín, Colombia, 2006.
- [17] A.C. Zapata, F. Jaramillo, y J. Minotas, Proyecto de tesis de maestría en curso: "Síntesis y caracterización de magnetitas puras y dopadas con cerio o titanio", Grupo de Corrosión, Universidad de Antioquia, 2007.
- [18] P. Encinas, L. Lorenzo, M.L. Tascón, M.D. Vázquez, and P. Sánchez, "Electrochemical study of iron (II) and iron (III) compound mixtures in the solid state, Application to magnetite characterization," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 371, pp. 161-166, 1994.