



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E  
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

**“ PRECIPITACIÓN DE  
MATERIALES MAGNÉTICAMENTE  
SUAVES MEDIANTE DESPOJADO  
HIDROLÍTICO”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN  
CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN INGENIERIA  
METALÚRGICA**

**P R E S E N T A:**

**YEMI A. ZEPEDA MENDOZA**



**DIRECTOR DE TESIS  
Dra. ELIA G. PALACIOS BEAS**

**MÉXICO D.F.**

**2005**



**INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL**  
**COORDINACION GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACION**

*ACTA DE REVISION DE TESIS*

En la Ciudad de México, D. F. siendo las 12:00 horas del día 27 del mes de JUNIO 2005 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada Por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESIQIE para examinar la tesis de grado titulada: "PRECIPITACIÓN DE MATERIALES MAGNÉTICAMENTE SUAVES MEDIANTE DESPOJADO HIDROLÍTICO"

Presentada por el alumno:

ZEPEDA MENDOZA YEMI ANTONIA  
Apellido paterno materno nombre(s)  
Con registro: B 

|   |   |   |   |   |   |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 2 | 1 | 3 | 7 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|

Aspirante al grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN INGENIERIA METALURGICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA

Director de Tesis

DRA. ELIA GUADALUPE PALACIOS BEAS DR. CARLOS SÓMEZ YÁÑEZ

DR. JOSÉ FEDERICO CHÁVEZ ALCALA DR. JORGE ROBERTO VARGAS GARCÍA

DR. HÉCTOR JAVIER DORANTES ROSALES DRA. LUCÍA TELLEZ JURADO

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

DR. ROBERTO LIMAS BALLESTEROS



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
COORDINACIÓN GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

**CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS**

En la ciudad de México, D.F., el día 30 del mes de Junio del año 2005 el (la) que suscribe Yemi Antonia Zepeda Mendoza, alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Metalúrgica con número de registro: BO21376, adscrito a la sección de Estudios de Posgrado e Investigación E.S.I.Q.I.E. manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección de la Dra. Elia Guadalupe Palacios Beas y ceden los derechos del trabajo titulado “Precipitación de Materiales Magnéticamente Suaves Mediante Despojado Hidrolítico” al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección: yemizm@hotmail.com . Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

\_\_\_\_\_  
I.Q.I. Yemi Antonia Zepeda Mendoza

---

---

## ÍNDICE

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Agradecimientos</b>  | i         |
| <b>Índice</b>   | iii       |
| <b>Lista de Tablas</b>  | v         |
| <b>Lista de Figuras</b>   | vi        |
| <b>Resumen</b>  | ix        |
| <b>Abstract</b>   | x         |
| <br>  |           |
| <b>I INTRODUCCIÓN</b>   | <b>11</b> |
| <b>II. ANTECEDENTES</b>   |           |
| <b>2.1</b> Ferritas   | 14        |
| <b>2.2</b> Ferritas Spinel  | 16        |
| <b>2.2.1</b> Estructura Cristalina  | 16        |
| <b>2.3</b> Propiedades Magnéticas   | 22        |
| <b>2.4</b> Usos y Aplicaciones de las Ferritas  | 22        |
| <b>2.5</b> Fabricación de Ferritas Spinel   | 23        |
| <b>2.6</b> Métodos Alternativos   | 26        |
| <b>2.7</b> Proceso de Despojamiento Hidrolítico   | 28        |
| <b>2.8</b> Medio de reacción para el Despojamiento Hidrolítico  | 32        |
| <b>2.9</b> Extracción Por Solventes   | 34        |
| <b>2.10</b> Ácido Neodecanoico  | 35        |
| <b>2.10.1</b> Aplicaciones del Ácido Neodecanoico   | 36        |
| <br>  |           |
| <b>III DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>  |           |
| <b>3.1</b> Material y equipo  | 38        |
| <b>3.2</b> Condiciones experimentales   | 41        |
| <b>3.3</b> Procedimiento experimental   | 41        |
| <b>3.4</b> Extracción Por Solventes   | 42        |
| <b>3.5</b> Técnica de Despojamiento Hidrolítico   | 47        |
| 3.5.1 Condiciones Experimentales  | 47        |
| <b>3.6</b> Caracterización  | 48        |
| <br>  |           |
| <b>IV ANÁLISIS DE RESULTADOS</b>  |           |
| <b>4.1</b> Preparación de soluciones Orgánicas  | 49        |
| <b>4.2</b> Espectroscopia de Infrarrojo   | 50        |
| <b>4.2.1</b> Soluciones Carboxiladas de un Metal  | 51        |
| <b>4.2.2</b> Mezcla de Soluciones Carboxiladas  | 55        |
| <b>4.2.3</b> Infrarrojo para Mezclas de soluciones carboxiladas antes y después del Despojamiento Hidrolítico | 56        |
| <b>4.3</b> Despojamiento Hidrolítico de las Mezclas Fe/Ni/Zn  | 61        |
| <b>4.3.1</b> Análisis Químico   | 62        |

---

---

|              |  |    |
|--------------|--|----|
| <b>4.3.2</b> | Difracción de Rayos X                                  | 63 |
| <b>4.3.3</b> | Análisis de la Técnica del Magnetómetro                | 65 |
| <b>4.3.4</b> | Caracterización del Microscopio Electrónico de Barrido | 71 |
| <b>4.4</b>   | Despojado Hidrolítico de las Mezclas Fe/Mn/Zn          | 74 |
| <b>4.4.1</b> | Análisis Químico                                       | 74 |
| <b>4.4.2</b> | Difracción de Rayos X                                  | 75 |
| <b>4.4.3</b> | Análisis de la Técnica del Magnetómetro                | 75 |
| <b>4.4.4</b> | Caracterización del Microscopio Electrónico de Barrido | 81 |
| <b>V</b>     | <b>CONCLUSIONES</b>                                    | 84 |
|              | <b>REFERENCIAS</b>                                     | 85 |

---

---

## **LISTA DE TABLAS**

|                |  |    |
|----------------|--|----|
| <b>2.1</b>     | Clase de Ferritas Magnéticas                               | 15 |
| <b>2.2</b>     | Relaciones Existentes entre las Espinelas y los Minerales  | 17 |
| <b>2.10.1</b>  | Propiedades del Ácido Neodecanoico                         | 37 |
| <b>3.1</b>     | Reactivos Utilizados                                       | 39 |
| <b>3.2</b>     | Preparación de Soluciones Carboxiladas                     | 40 |
| <b>3.6</b>     | Equipos Utilizados para Caracterización                    | 48 |
| <b>4.1</b>     | Mejores Condiciones de Extracción                          | 50 |
| <b>4.3.1</b>   | Composición de las mezclas Ni/Zn/Fe                        | 62 |
| <b>4.3.3.1</b> | Respuesta Magnética de los polvos producidos a 200°C       | 65 |
| <b>4.3.3.2</b> | Respuesta Magnética de los polvos producidos a 170 y 185°C | 66 |
| <b>4.3.4.1</b> | Morfología de los Polvos Obtenidos                         | 72 |
| <b>4.4.1</b>   | Composición de las Mezclas Mn/Zn/Fe                        | 74 |
| <b>4.4.3.1</b> | Respuesta Magnética de los polvos producidos a 200°C       | 76 |
| <b>4.4.3.2</b> | Respuesta Magnética de los polvos producidos a 185°C       | 76 |
| <b>4.4.4.1</b> | Morfología de los Polvos Obtenidos                         | 83 |

---

---

## LISTA DE FIGURAS

|                |   |    |
|----------------|---|----|
| <b>2.1</b>     | Estructura Cristalina de la Espinela ( $AB_2O_4$ )  | 17 |
| <b>2.2.2.1</b> | Cambio en el momento magnético de ferritas $Zn_xM_{1-x}Fe_2O_4$ por la presencia de Zn. M = Mn, Co, Ni, Mg  | 20 |
| <b>2.2.2.2</b> | Curva de Histéresis típica de un material magnéticamente suave  | 22 |
| <b>2.4.1</b>   | Proceso de Cerámica Tradicional para fabricación de ferritas  | 24 |
| <b>3.3.1</b>   | Diseño Experimental   | 41 |
| <b>3.4.1</b>   | Desarrollo Experimental por Extracción Directa  | 42 |
| <b>3.4.2</b>   | Desarrollo Experimental por Intercambio con Calcio  | 45 |
| <b>4.2.1.1</b> | Espectro de Infrarrojo del Ácido Neodecanoico al 33% en Keroseno  | 51 |
| <b>4.2.1.2</b> | Espectro de Infrarrojo de Hierro  | 52 |
| <b>4.2.1.3</b> | Espectro de Infrarrojo de Zinc  | 53 |
| <b>4.2.1.4</b> | Espectro de Infrarrojo de Níquel  | 54 |
| <b>4.2.1.5</b> | Espectro de Infrarrojo de Manganeseo  | 54 |
| <b>4.2.2.1</b> | Espectros Mezcla Y con Relación Molar 0.5/0.5/2, el segundo espectro es a la relación 0.75/0.25/2, por último el espectro 0.25/0.75/2, de Ni/Zn/Fe  | 55 |
| <b>4.2.2.2</b> | Espectros Mezcla Z1 con Relación Molar 0.5/0.5/2, el segundo espectro es a la relación 0.75/0.25/2, por último el espectro 0.25/0.75/2, de Mn/Zn/Fe | 56 |
| <b>4.2.3.1</b> | Espectros de Mezcla de Fe-Ni el color rojo para antes y Azul para después del Despojado Hidrolítico   | 57 |
| <b>4.2.3.2</b> | Espectros de Mezcla de Fe-Mn el color rojo para antes y azul para DDH   | 58 |
| <b>4.2.3.3</b> | Espectros de Mezcla de Fe-Zn el color azul para antes y rojo para después del Despojado Hidrolítico   | 59 |
| <b>4.2.3.4</b> | Mezcla Y7 Azul antes y Rojo después del despojado hidrolítico   | 60 |
| <b>4.2.3.5</b> | Mezcla Z7 Rojo antes y Azul después del despojado hidrolítico   | 61 |

|                |  |    |
|----------------|--|----|
| <b>4.3.2.1</b> | Espectro DRX de polvos precipitados T =170 °C, Ni/Zn/Fe 0.75/0.25/2                                | 63 |
| <b>4.3.2.2</b> | Espectro DRX de precipitados obtenidos T =185 °C, Ni/Zn/Fe 0.5/0.5/2                               | 64 |
| <b>4.3.2.3</b> | Espectro DRX de precipitados obtenidos T =200 °C, Ni/Zn/Fe 0.5/0.5/2                               | 64 |
| <b>4.3.3.1</b> | Magnetización vs Coercitividad de la mezcla Hierro-Zinc a 200°C y 2000 Oe                          | 67 |
| <b>4.3.3.2</b> | Magnetización vs Coercitividad de la mezcla Hierro-Zinc a 200°C y 2000 Oe                          | 67 |
| <b>4.3.3.3</b> | Magnetización vs Coercitividad de la mezcla Hierro-Níquel-Zinc a 200°C                             | 68 |
| <b>4.3.3.4</b> | Magnetización vs Coercitividad de la mezcla Hierro-Níquel-Zinc a 185°C                             | 68 |
| <b>4.3.3.5</b> | Efecto de la Variación de la densidad de flujo con respecto la relación molar de Zinc              | 69 |
| <b>4.3.3.6</b> | Efecto de la Variación de la densidad de flujo con respecto la relación molar de Zinc entre Níquel | 70 |
| <b>4.3.3.7</b> | Efecto de la relación de zinc/níquel final con respecto la relación molar de Zinc/Níquel           | 70 |
| <b>4.3.4.1</b> | Micrografía de precipitados Ni/Zn/Fe = 0.75/0.25/2. T = 170°C(500 aumentos)                        | 72 |
| <b>4.3.4.2</b> | Micrografía de precipitados Ni/Zn/Fe = 0.75/0.25/2. T = 185°C(500 aumentos)                        | 72 |
| <b>4.3.4.3</b> | Micrografía de precipitados Ni/Zn/Fe = 0.75/0.25/2 a T = 200 °C a 3,000 aumentos                   | 73 |
| <b>4.4.2.1</b> | Espectro DRX de polvos precipitados T =200°C, Ni/Zn/Fe 0.75/0.25/2                                 | 76 |
| <b>4.4.3.1</b> | Magnetización vs Coercitividad de la mezcla Hierro-Manganeso a 200°C                               | 78 |
| <b>4.4.3.2</b> | Magnetización vs Coercitividad de la mezcla Hierro-Manganeso-Zinc a 200°C                          | 79 |
| <b>4.4.3.3</b> | Magnetización vs Coercitividad de la mezcla Hierro-Manganeso-Zinc a 185°C                          | 80 |



---

---

|                |   |    |
|----------------|---|----|
| <b>4.4.3.4</b> | Efecto de la Variación de la densidad de flujo con respecto la relación molar de Zinc para las mezclas Mn/Zn/Fe   | 80 |
| <b>4.4.3.5</b> | Efecto de la Variación de la densidad de flujo con respecto la relación molar de Hierro para las mezclas Mn/Zn/Fe | 81 |
| <b>4.4.3.6</b> | Efecto de la relación molar Zn/Mn inicial entre la relación molar de Zn/Mn final                                  | 81 |
| <b>4.4.3.7</b> | Efecto de la relación molar Zn/Mn final vs Magnetización.   | 82 |
| <b>4.4.4.1</b> | Micrografía de precipitados Mn/Zn/Fe = 0.75/0.25/2. (a) T = 200°C (5,000 aumentos). B) T = 185°C (1000 aumentos). | 83 |

---

---

## AGRADECIMIENTOS

El apoyo otorgado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**) para la realización de esta tesis.

Al Departamento de Ingeniería Metalúrgica (**DIM**), la Academia de Metalurgia Extractiva y al **CEPROMIM**, por todo el apoyo prestado para la realización de este trabajo.

Al apoyo económico brindado por el **Grupo de Análisis de Integridad de Ductos**.

Al **Instituto Politécnico Nacional** y a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (**E.S.I.Q.I.E**) por brindarnos la oportunidad de realizar una meta más, además por el apoyo económico brindado.

Al apoyo otorgado y brindado por **Programa Integral de Formación de Investigadores**.

Al Instituto de Física de la UNAM, al Dr. Xim Bokhimi, en especial al **Sr. Antonio Morales** por todo el apoyo otorgado en análisis del Magnetometro y DRX pero en especial por sus sugerencias y amistad.

---

---

Enormemente a la Directora de Tesis la **Dra. Elia G. Palacios Beas** por sus conocimientos, su confianza, su apoyo, su paciencia y su amistad, que me motivo siempre a continuar.

**Leticia Pérez Nicolás** por tu gran amistad, apoyo, observaciones y sugerencias, que fortalecieron el contenido de este trabajo.

A nuestros amigos **Guillermo Mauricio, Erika, Malena, Israel, Claudia R. Claudia N., Moisés y Miguel** por saber que siempre puedo contar con ellos.

Con todo mi amor y cariño a mi **PADRES Y HERMANAS**, que me brindaron su apoyo incondicional en los momentos más difíciles y que siempre me dieron la confianza de seguir adelante para lograr un sueño más, a pesar de los obstáculos que se presentaron a lo largo del camino.

A todas aquellas personas que directa o indirectamente cooperaron para la realización de este trabajo.

A **Héctor (AMOR)**, por apoyarme y comprenderme, por ser mi soporte y mi balance en todo momento. Por caminar junto conmigo en una meta más.

---

---

## R RESUMEN

Las ferritas  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  y  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  se consideran materiales muy importantes desde el punto de vista magnético y continúan llenando las necesidades de la industria electrónica en constante crecimiento. En la industria, estos compuestos se generan por procesos de difusión sólida a alta temperatura. Como una alternativa para su producción, en el presente trabajo se analiza el método de despojado hidrolítico, que involucra la hidrólisis de complejos carboxilados metálicos para la obtención de óxidos de alta pureza.

El estudio se llevó a cabo a partir de reactivos grado analítico de los metales involucrados. Las soluciones carboxiladas se prepararon por técnicas estándar de extracción por solventes. La reacción se llevó a cabo variando temperatura (170-200°C) y relación molar de los metales involucrados en cada sistema. Se determinó la susceptibilidad magnética de los precipitados, que se caracterizaron mediante Espectroscopia de Absorción atómica, Difracción de Rayos X y Microscopia Electrónica de Barrido. Adicionalmente, las soluciones orgánicas se analizaron antes y después de la reacción mediante espectroscopía de Infrarrojo.

Se encontró que  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  precipita en todos los casos, con presencia de hematita a temperaturas bajas. Además de favorecer la formación de la fase espinel, la temperatura favorece la obtención de precipitados homogéneos de tamaño fino. Las curvas de histéresis son las esperadas para materiales magnéticamente suaves. La respuesta magnética de los productos se incrementa a medida que la relación Zn/Ni aumenta, lo que concuerda con la teoría de sustitución de níquel en la red cristalina.

En cuanto al sistema Mn/Zn/Fe, la baja precipitación de manganeso obtenida se debe al carácter multivalente del metal. A pesar de ello, los productos son magnéticos y la presencia de la fase espinel se confirma por difracción de rayos X; ahí, el porcentaje de hematita es más elevado que en sistema Ni/Zn, que se explica por la alta concentración de hierro en los productos.

En cuanto a las soluciones carboxiladas, en sus espectros IR se encontró que las bandas correspondientes a la ligadura CO-Me son específicas para cada metal y que éstas desaparecen en las mezclas, dando paso a la aparición de dos bandas que confirman la presencia de complejos mixtos en las soluciones carboxiladas. Estos resultados, junto con los obtenidos de la caracterización de los polvos precipitados, indican que la precipitación de óxidos mixtos está fuertemente influenciada por las especies carboxiladas formadas antes de la reacción de hidrólisis.

---

---

## ABSTRACT

The ferrites  $Mn_{1-x}Zn_xFeO_4$  and  $Ni_{1-x}Zn_xFeO_4$  consider very important materials from the magnetic point of view and continue filling the necessities of the electronic industry in constant growth. In the industry, these compounds are generated by processes of solid diffusion to high temperature. Like an alternative for its production, in the present work the undressed method of hydrolytic is analyzed, that involves hydrolysis of metallic carboxilados complexes for the oxide obtaining of high purity.

The study was carried out from reagents analytical degree of involved metals. The carboxiladas solutions were prepared by techniques standard of extraction by reliable. The reaction was carried out varying temperature (170-200°C) and relation to molar of metals involved in each system. The magnetic susceptibility of the precipitated ones was determined, that were characterized by means of Espectroscopia de atomic Absorpcion, X-rays Diffraction and Electronic Microscopia of Sweeping. Additionally, the organic solutions were analyzed before and after the reaction by means of spectroscopy of Infrared.

One was that  $Ni_{1-x}Zn_xFeO_4$  precipitates in all the cases, with presence of hematite to low temperatures. Besides to favor the formation of the phase spinel, the hasty temperature favors the obtaining of homogenous of fine size. The hysteresis curves are the hoped ones for magnetically smooth materials. The magnetic answer of products is increased as the Zn/Ni relation increases, which agrees with the theory of nickel substitution in the crystalline network.

As far as the system Mn/Zn/Fe, the low obtained manganese precipitation it must to the multivalente character of the metal. In spite of it, the products are magnetic and the presence of the phase espinel is confirmed by x-rays diffraction; there, the percentage of hematite more is elevated than in Ni/Zn system, that is explained by the high iron concentration in products.

As far as the carboxiladas solutions, in its phantoms IR was that the bands corresponding to the tie CO-Me are specific for each metal and that these disappear in the mixtures, giving passage to the appearance of two bands that confirm the presence of mixed complexes in the carboxiladas solutions. These results, along with the obtained ones from the characterization of hasty dusts, indicate that the mixed oxide precipitation strongly is influenced by the formed carboxiladas species before the hydrolysis reaction.

---

---

# CAPITULO I

## INTRODUCCIÓN

En el campo de la metalurgia extractiva no ferrosa, los procesos hidrometalúrgicos son muy utilizados para la recuperación de metales de transición a partir de menas que, en general, contienen bajos porcentajes de hierro. Este metal se lixivia junto con el metal de interés, por lo que se requiere de una etapa de purificación de los licores de lixiviación anterior a la etapa de recuperación del metal de interés. En el caso del proceso para la obtención de zinc electrolítico, el hierro contaminante se elimina mediante la precipitación de jarositas, que no pueden ser utilizadas posteriormente debido a su complejidad, por lo que se almacenan, generando problemas ecológicos y financieros. La eliminación del hierro de los licores no es total, por lo que el hierro remanente en la solución llega hasta las celdas electrolíticas ocasionando problemas de proceso.<sup>(1,2,3)</sup>

En la hidrometalurgia actual la extracción por solventes se muestra como una técnica efectiva para separar, concentrar o refinar metales de interés contenidos en una solución. Una vez que los metales son extraídos de una fase acuosa a una fase orgánica por la formación de la sal metálica del ácido orgánico, son despojados en una segunda fase acuosa.

---

---

Una vez que los metales son extraídos de una fase acuosa a una fase orgánica por la formación de la sal metálica del ácido orgánico. Luego son despojados en una segunda fase acuosa. En el proceso de despojado hidrolítico, el uso de una fase orgánica como medio de reacción, en lugar de un simple medio de transferencia, los óxidos o hidróxidos metálicos son precipitados directamente en las soluciones de ácido carboxílico cargadas de metal, por reacción con agua a temperaturas en el rango de 130-200°C.

El proceso de despojo hidrolítico<sup>(6)</sup> ha generado gran interés debido a su aplicación potencial tanto en el campo de metalurgia extractiva como en la producción de óxidos como pigmentos, catalizadores, y materiales cerámicos como las ferritas. El hecho de que la hidrólisis se lleve a cabo en un medio orgánico permite que se obtengan productos de alta pureza. Las condiciones de operación del proceso, tales como concentración de las especies organo-metálicas, cantidad de agua adicionada y temperatura de reacción, rigen la formación y naturaleza de los sólidos precipitados, permitiendo controlar su composición, tamaño y morfología.

El desarrollo de ferritas en la forma de materiales cerámicos sinterizados ha permitido el uso de estos óxidos de alta resistividad eléctrica como materiales magnéticos en aplicaciones de alta frecuencia. Desde entonces a la fecha se han realizado enormes esfuerzos en investigación y desarrollo para mejorar los materiales de ferrita de manera que satisfagan las crecientes necesidades cualitativas y cuantitativas de los consumidores.<sup>(7,8)</sup>

Las ferritas magnéticamente suaves tienen muchas aplicaciones importantes porque de ellas se obtienen propiedades magnéticas de grandes frecuencias combinadas con muy grandes resistividades alcanzando desde los 10<sup>2</sup> ohm-cm hasta los 10<sup>14</sup> ohm-cm.

Algunos de las aplicaciones de mayor crecimiento de las ferritas cúbicas (espinel y granate) son en las áreas de materiales para transformadores,

---

---

supresores para frecuencias de radio, y en general para interferencias electromagnéticas y aplicaciones de alta frecuencia.

Por lo anterior, la implementación de un procesamiento que incluya una etapa de carga de solventes y otra de despojado hidrolítico de la solución orgánica cargada, permitirá por un lado solucionar el problema de hierro en el proceso de producción de zinc electrolítico y por otro lado obtener óxidos de alta pureza, que pueden ser utilizados como pigmentos, catalizadores o medios magnetizables, entre otros, eliminando así la necesidad de almacenar desechos.

En este trabajo se llevó a cabo **un estudio del proceso de despojado hidrolítico de soluciones carboxiladas preparadas por extracción por solventes para formar ferritas magnéticamente suaves** (tipo espínelas), partiendo de reactivos grado analítico de metales tales como: Fe, Ni, Zn, y Mn.



---

---

# CAPÍTULO II

## ANTECEDENTES

El avance de la tecnología en la industria eléctrica y electrónica plantea la necesidad de elaborar materiales magnéticos que posean las propiedades que demanda cada aplicación en particular.

Las ferritas se consideran materiales muy importantes desde el punto de vista magnético y continúan llenando las necesidades de la industria electrónica en constante crecimiento. Las ventajas de las ferritas sobre los metales para aplicaciones electrónicas se fundamentan en su elevada resistividad, fácil mecanización, compactación, estabilidad química y bajos costos(ref). Las ferritas de mayor importancia técnica se derivan cristalográficamente de tres compuestos naturales: espinela, granate y magnetoplumbita(REF). Las ferritas tipo espinel son óxidos mixtos de fórmula general  $Me(II)Fe_2O_4$ , donde Me representa un metal divalente o una combinación de ellos (i.e. ferritas mixtas). En la industria, estos compuestos se generan por procesos de difusión sólida a alta temperatura. A nivel de investigación, se reportan numerosos estudios para la síntesis de ferritas tipo espinela, la mayoría de los cuales se enfocan a disminuir el alto consumo de energía y la introducción de impurezas en el producto final, principales desventajas del método tradicional.

---

---

Como una alternativa para la producción de ferritas tipo espinel comercialmente importantes, en el presente trabajo se analiza el método de despojado hidrolítico, que consiste en una hidrólisis de carboxilatos metálicos a temperaturas moderadas (130-200°C).

## 2.1 FERRITAS

De acuerdo con la tradición, el poder de la piedra imán de atraer al hierro fue descubierto aproximadamente en el año 600 a. C. Este evento fue el primero en que se reconoció un material cerámico con propiedades magnéticas(ref). La piedra imán, también conocida como magnetita, tiene la fórmula  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Los óxidos magnéticos que involucran al  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como constituyente principal son llamados **ferritas**.

La investigación científica sobre ferritas empezó en la primera mitad del siglo XX; los trabajos de dos científicos japoneses, Yogoro y Takeshi<sup>(28)</sup>, tomaron la iniciativa en la investigación seria orientada a la aplicación industrial de las ferritas. Sus investigaciones llevaron a la creación de ferritas de cobre y ferritas de cobalto desde 1932, dando lugar a la primera aplicación comercial de ferritas.

Subsecuentemente, J. L. Snoek y sus colegas en la empresa N. V. Philips publicaron investigaciones en ferritas<sup>(29)</sup> y L. Neel en Francia publicó su teoría sobre el ferrimagnetismo<sup>(30)</sup>. Estas publicaciones pusieron a las ferritas en las corrientes principales de la investigación mundial sobre materiales magnéticos, estableciendo a las ferritas como un material magnético básico, posición que mantienen hasta hoy en día.

Las ferritas se consideran materiales muy importantes desde el punto de vista magnético y continúan llenando las necesidades de la industria electrónica en constante crecimiento. Las ventajas de las ferritas sobre los metales para aplicaciones electrónicas se fundamentan en su elevada

resistividad, fácil mecanización, compactación, estabilidad química y bajos costos<sup>(33)</sup>.

Las ferritas comerciales son materiales cerámicos policristalinos cuyo principal constituyente es óxido férrico. De acuerdo con sus propiedades magnéticas, se dividen en dos grandes grupos:

- a) **FERRITAS DURAS O FERROMAGNÉTICAS.** Con estructura cristalina hexagonal, baja resistividad<sup>(33)</sup>, alta remanencia<sup>(36)</sup> y alta fuerza coercitiva (mayor a 10,000 A/m)<sup>(54)</sup>.
- b) **FERRITAS SUAVES O FERRIMAGNÉTICAS,** con estructura cristalina cúbica, baja remanencia<sup>(36)</sup>, baja fuerza coercitiva (menor a 1000 A/m)<sup>(54)</sup>, alta resistividad<sup>(33)</sup> y permeabilidad<sup>(35,39,54)</sup>.

De acuerdo a su estructura cristalina, los tres tipos más comunes de materiales magnéticos, todos ellos óxidos cerámicos, se anotan en la tabla 2.1 <sup>(32)</sup>.

**Tabla 2.1 CLASES DE FERRITAS MAGNÉTICAS**

| Clase                         | Composición  | Comentarios   |
|-------------------------------|--|---|
| Ferritas tipo espinela        | $MFe_2O_3$ o $MO \cdot Fe_2O_3$<br>M = Metal divalente de transición (Ni, Co, Fe, Mn, Zn). | Imanes suaves de núcleos de transformador, inductores, memorias magnéticas, etc.    |
| Ferritas tipo granate         | $M_3Fe_5O_{12}$ o $3M_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$<br>M = Metal trivalente de tierra rara (Y, Gd). | Imanes suaves capaces de funcionar en alta frecuencia (aplicaciones en microondas). |
| Ferritas tipo magnetoplumbita | $MFe_{12}O_{19}$ o $MO \cdot 6Fe_2O_3$<br>M = Metal divalente del grupo IIA (Ba, Ca, Sr).  | Aplicaciones en imanes duros o permanentes.   |

---

---

## 2.2 FERRITAS ESPINEL

Las ferritas espinel son materiales ferrimagnéticos, en los cuales existe un arreglo antiparalelo entre los espines de los cationes en el cristal. El término “ferri” se adoptó<sup>(30)</sup> debido a este arreglo, opuesto al ferromagnetismo, en donde los espines se alinean en una sola dirección.

Para muchas aplicaciones, las ferritas mixtas tienen más propiedades deseables que las ferritas simples; así, las ferritas de importancia comercial contienen dos o más de los siguientes metales divalentes: Zn, Mn, Mg y Fe<sup>(33,34)</sup>. Las ferritas de níquel-zinc, junto con las de manganeso-zinc, son las más extensamente usadas <sup>(34-41)</sup>.

### 2.2.1 ESTRUCTURA CRISTALINA

Las espinelas son un grupo de minerales que incluye uno de los más importantes minerales de hierro (magnetita), un mineral importante de cromo (cromita), uno de magnesio y aluminio (espinel) y uno de manganeso y zinc (franklinita), entre otros(REF). Su formula general es **AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>** <sup>(34,36,53)</sup>. Hay sustitución casi completa de los elementos divalentes (magnesio, hierro ferroso, zinc y manganeso) en las posiciones **A**, pero solo sustitución limitada de los elementos trivalentes (aluminio, hierro férrico y cromo) en las posiciones **B**. En la tabla 2.6.1 se muestra la relación existente entre los principales miembros del grupo<sup>(42)</sup>. En las numerosas soluciones sólidas de estos minerales, hay una gran diferencia en el color y en el peso específico, dependiendo de su composición química. Además, el hábito cristalino depende de la geometría, de la estructura y de la naturaleza del enlace, que es notablemente constante para todos.

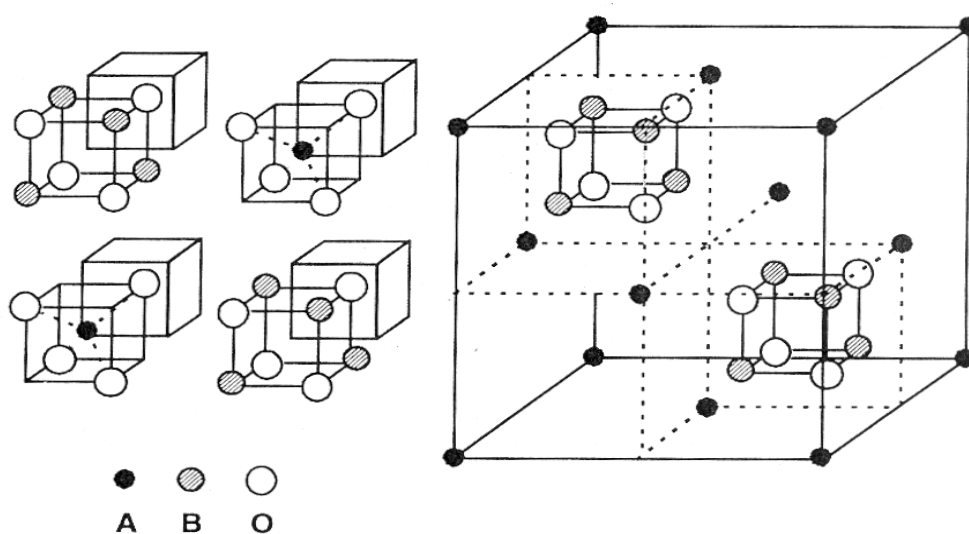
La estructura de espinela normal consta de un arreglo compacto (cúbico centrado en las caras) de iones de oxígeno con sitios intersticiales parcialmente ocupados por los cationes metálicos. Los sitios coordinados

de manera tetraédrica se denominan sitios **A** y los coordinados de manera octaédrica se denominan sitios **B**.

**Tabla 2.2 RELACIONES EXISTENTES ENTRE LAS ESPINELAS MINERALES**

|    | <b>A</b>  | <b>B = Al</b>                    |                  | <b>B = Fe</b>                    | <b>B = Cr</b>    |                                  |
|----|-----------|----------------------------------|------------------|----------------------------------|------------------|----------------------------------|
| Mg | Espinel   | MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | Magnesio-ferrita | MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | Magnesio-cromita | MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
| Fe | Hercinita | FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | Magnetita        | FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | Cromita          | FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
| Zn | Gahnita   | ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | Franklinita      | ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |                  |                                  |
| Mn | Galaxita  | MnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | Jacobsita        | MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |                  |                                  |

La celda unitaria (figura 2.6.1) contiene 8 unidades fórmula, con 64 sitios **A** y 32 sitios **B**, de los cuales solo 8 sitios tetraédricos y 16 octaédricos se encuentran ocupados, formando subredes cúbicas; los átomos de oxígeno tienen un número de coordinación de 4, formado por 3 cationes **B** y un catión **A**. Los iones trivalentes están rodeados por 6 átomos de oxígeno y se localizan en las posiciones octaédricas; los cationes divalentes, localizados en los sitios tetraédricos, están rodeados simétricamente por 4 átomos de oxígeno<sup>(42-44)</sup>.



**FIG. 2.1 ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA ESPINELA (AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).**

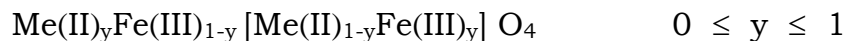
---

---

De acuerdo a su estructura cristalina, las ferritas espinel se dividen en dos grandes grupos:

- a) **NORMAL**. Los iones divalentes presentan una fuerte tendencia a ocupar los sitios tetraédricos, como en la espinel natural. Este es el caso de solo dos ferritas simples: la de zinc ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) y la de cadmio ( $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ )<sup>(20)</sup>.
- b) **INVERSA**. La mitad de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  se encuentran en las posiciones tetraédricas y la otra mitad, junto con todos los iones divalentes, se localizan en las posiciones octaédricas. Las ferritas de níquel y manganeso ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  respectivamente) poseen esta estructura<sup>(46)</sup>.

Esta clasificación es muy limitada, puesto que las ferritas espinel pueden formar cristales mixtos, en los cuales la estructura no es enteramente normal ni mixta. De acuerdo a esto, una fórmula general para las ferritas espinel puede representarse como<sup>(20)</sup>:



Donde los cationes dentro de paréntesis cuadrados se localizan en sitios **B** y los que se encuentran fuera de ellos en sitios **A**. Los casos límite representan las estructuras de espinel normal ( $y = 1$ ) e inversa ( $y = 0$ ).

## 2.2.2 PROPIEDADES MAGNÉTICAS

El magnetismo en los sólidos es una consecuencia del momento angular de los electrones desapareados (orbital y de espín)<sup>(47)</sup>. En el caso de los metales de la primera serie de transición y sus iones, los momentos angulares producidos por movimiento orbital tienden a cancelarse unos a otros, por lo que su momento magnético está determinado por el número de electrones  $3d$  desapareados<sup>(46,47,54)</sup>:

Momento magnético = momento angular de espín =  $[n^*(n+2)]^{1/2}$

Donde  $n$  = número de electrones  $3d$  desapareados.

---

Las interacciones intensas, de naturaleza cuántica, existentes en iones magnéticos generan manifestaciones de orden magnético en ausencia de campos externos<sup>(36,43,44,50-54)</sup>. La mas corriente es el ferromagnetismo, en el que todos los iones se orientan en la misma dirección y sentido, lo que resulta en una imanación espontánea del sólido; otra forma de orden magnético es el ferrimagnetismo, en el que parte de los iones en una red cristalina se orientan en un sentido y el resto en el opuesto<sup>(30)</sup>.

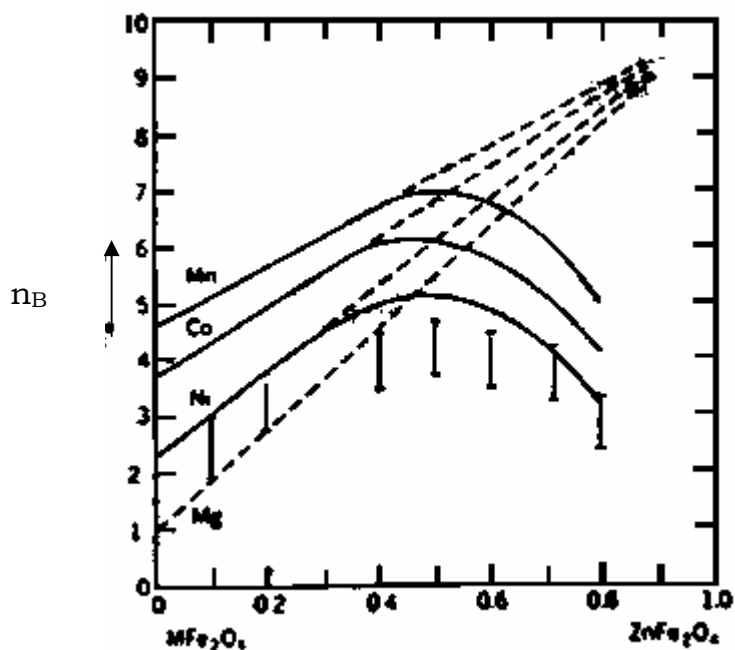
De esta forma, en las ferritas la distribución de los cationes metálicos en los sitios intersticiales determina su momento magnético; los espines de los iones desapareados en cada uno de los sitios (**A** y **B**) se alinean en forma paralela, con dirección opuesta (antiparalela) al otro sitio intersticial<sup>(30,36,43,44)</sup>:



Como se menciona en la sección anterior, en las ferritas espínel de estructura inversa, los iones  $\text{Fe}^{3+}$  están repartidos al 50% entre sitios tetraédricos y octaédricos (**A** y **B** respectivamente), lo que resulta en una anulación de su contribución magnética; entonces, si los cationes divalentes (en sitios **B**) tienen electrones desapareados, sus espines se alinean paralelos a los  $\text{Fe}^{3+}$  vecinos, por lo que el momento magnético neto de la ferrita está originado por los iones divalentes<sup>(30,35,45,48,49,48,50-55)</sup>.

Dado que el momento magnético de estos compuestos depende de los electrones  $3d$  de los cationes metálicos y del sitio intersticial donde se localicen, es posible modificar su respuesta magnética neta por sustitución química sistemática. En las ferritas espínel  $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , el ión  $\text{Zn}^{2+}$  tiene una tendencia fuerte a ocupar sitios **A**, desplazando a los iones  $\text{Fe}^{3+}$  hacia los sitios **B**. Así, a medida que la proporción de Zn ( $x$ ) se incrementa, se reduce el momento magnético en los sitios **A** ( $\text{Zn}^{2+}$  no posee electrones  $3d$  desapareados) y se incrementa el correspondiente a los sitios **B**, resultando en un aumento del momento magnético neto de la ferrita<sup>(20)</sup>.

El incremento en la magnetización continúa hasta alrededor de  $x = 0.5$ ; para valores superiores, la magnetización disminuye debido al debilitamiento de las interacciones de naturaleza cuántica en el material, ocasionado por el constituyente no magnético<sup>(34,57,60)</sup>. Esto se ilustra en la figura 2.2<sup>(34)</sup>.



**FIG. 2.2.2.1** CAMBIO EN EL MOMENTO MAGNÉTICO DE FERRITAS  $Zn_xM_{1-x}Fe_2O_4$  POR LA PRESENCIA DE ZN. M = MN, CO, NI, MG.

Entonces, la posibilidad de obtener propiedades magnéticas específicas para aplicaciones individuales, mediante modificaciones en la composición, es una de las ventajas principales de los compuestos ferrimagnéticos, en comparación con sus contrapartes ferromagnéticos.

Es importante hacer una distinción entre las propiedades intrínsecas del material y las relacionadas con la microestructura. Las propiedades intrínsecas son variadas e incluyen la saturación magnética, la anisotropía magnética, la movilidad de los dominios y la conductividad eléctrica; estas propiedades dependen fuertemente de la composición del cerámico, la estructura electrónica de los iones magnéticos y la simetría de los cristales



---

---

en la red<sup>(50)</sup>. Las propiedades relacionadas con la microestructura del producto, permeabilidad y fuerza coercitiva principalmente, dependen en gran medida del tamaño de grano, la porosidad y las inclusiones (segundas fases)<sup>(48, 50,52)</sup>.

Las propiedades magnéticas de las ferritas espinel pueden explicarse más fácilmente en términos del comportamiento de sus dominios magnéticos<sup>(34,71)</sup>. Un material magnéticamente suave tiene dominios que pueden crecer y rotar fácilmente. Cuando se aplica un campo magnético, los dominios con la orientación más cercana a la del campo aplicado crecen a expensas de sus vecinos y rotan para alinearse en la dirección apropiada; estos dominios siguen creciendo hasta que todos se orientan en la dirección del campo aplicado (i.e., se alcanza la saturación magnética). Pero, a diferencia de los materiales magnéticamente duros, cuando el campo magnético se retira, los dominios se desorientan muy fácilmente, por lo que su magnetización remanente es pequeña. El ciclo de histéresis característico de estos materiales se presenta en la figura 2.3<sup>(20)</sup>, cuyas propiedades más importantes son las siguientes<sup>(47)</sup>:

1. Alta permeabilidad ( $\mu$ ), lo que permite alcanzar niveles altos de saturación magnética ( $B_m$ ).
2. Baja fuerza coercitiva ( $H_c$ ), de tal forma que solo se requiera aplicar un campo débil para desmagnetizar o revertir la dirección del flujo magnético en el material.
3. Baja remanencia ( $B_r$ ), por lo que el magnetismo del material es bajo en ausencia del campo.
4. Área de histéresis pequeña, lo implica que la pérdida de energía por ciclo sea mínima.

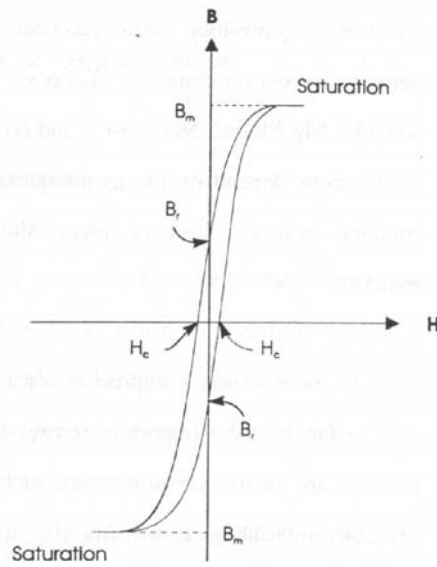


Figure 2.13 Typical hysteresis Loop of a soft magnetic material.

**FIG. 2.2.2.2 CURVA DE HISTÉRESIS TÍPICA DE UN MATERIAL MAGNÉTICAMENTE SUAVE**

**2.3 USOS Y APLICACIONES DE LAS FERRITAS**

Las ferritas suaves tienen muchas aplicaciones importantes debido a sus propiedades magnéticas a altas frecuencias y a sus altas resistividades, que van desde 10<sup>2</sup> hasta 10<sup>14</sup> ohm-cm<sup>(37)</sup>.

Las ferritas de Mn-Zn y Ni-Zn son las que presentan las mayores permeabilidades y las menores pérdidas de energía, por lo que la producción a nivel industrial, así como la investigación de sus propiedades y métodos de procesamiento, está enfocada a ellas. Las primeras son ferritas de alta permeabilidad, cuya aplicación se limita a bajas frecuencias debido a efectos de relajación, mientras que las segundas, a pesar de que presentan propiedades más pobres (mayores pérdidas por histéresis), tienen pérdidas en frecuencia menores debido a su mayor resistividad (41,45).

Puesto que la principal diferencia entre las ferritas de Ni-Zn y las de Mn-Zn, es que las primeras tienen las más altas resistividades, se espera que a

---

---

medida que la frecuencia de medición aumenta la diferencia en permeabilidad deje de ser efectiva.<sup>(41)</sup> En la práctica, las ferritas de Mn-Zn se usan hasta 2 MHz, que representa la transición entre el predominio de las pérdidas por histéresis y por corrientes parásitas, siendo éstas últimas menores en las ferritas de Ni-Zn. De esta forma, ambas familias de materiales (Mn-Zn y Ni-Zn) se complementan, por lo que su aplicación es viable en un amplio intervalo de frecuencias, desde frecuencias de audio hasta varios cientos de megahertz <sup>(46)</sup>.

Entre las demás aplicaciones que tienen las ferritas, merecen señalarse la preparación de electrodos sinterizados resistentes a la corrosión, la preparación de polvos de tonners magnéticos para máquinas fotocopiadoras, adsorbentes de gases<sup>[55]</sup> y obtención de pigmentos para la producción y elaboración de pinturas. Así por ejemplo, la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) es utilizada como pigmento negro, dependiendo el tono del color, del tamaño de partícula y del grado de oxidación.<sup>[56]</sup>

Algunas de las áreas en crecimiento de las ferritas son en la fabricación de materiales para transformadores, supresores para frecuencias de radio, y en general para la supresión de interferencias electromagnéticas. <sup>(35,38,39,57)</sup>

Una de las aplicaciones más desarrolladas en los últimos tiempos y en continuo perfeccionamiento, es la eliminación de metales pesados en sistemas acuosos contaminados. En la segunda mitad de la década de 1970, la universidad de Kyoto en colaboración con la Nipon Electric Co. estableció estas aplicaciones con elevada eficacia. Los polvos de las ferritas complejas obtenidas conteniendo diversidad de metales pesados y poco lixiviables, han sido utilizados como material para absorción de ondas electromagnéticas. <sup>[58]</sup>

## **2.4 FABRICACIÓN DE FERRITAS ESPINEL**

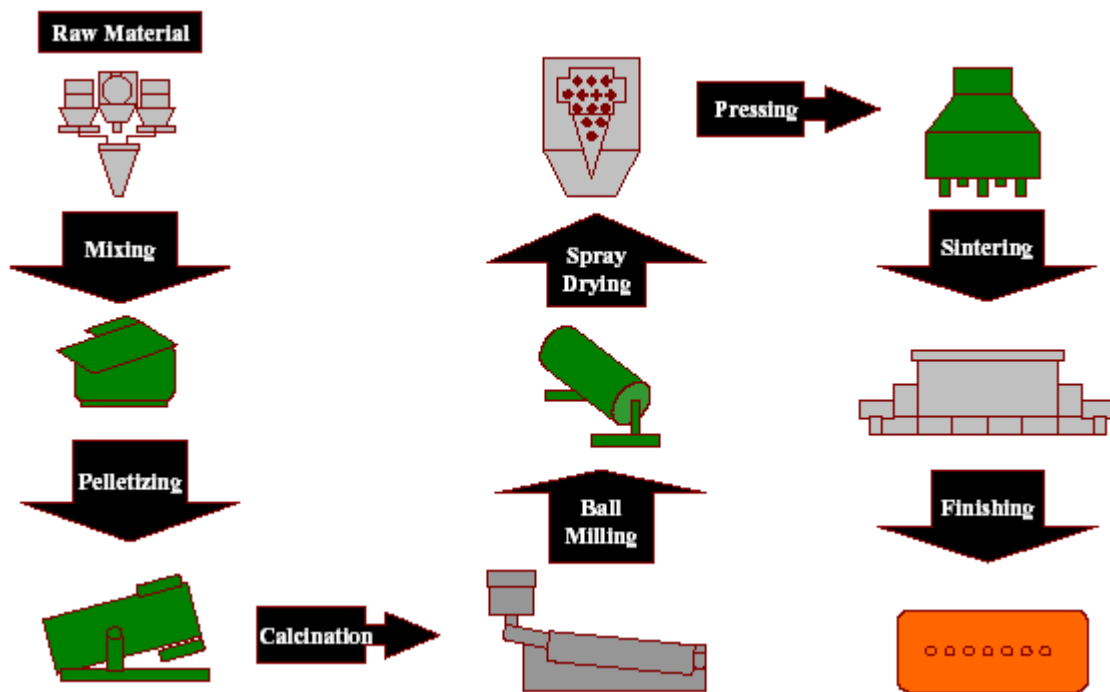
Las piezas de ferritas son materiales cerámicos formados por soluciones sólidas de óxidos metálicos con tamaño de grano pequeño, moldeadas a

---

---

presión y sometidas a un proceso térmico de sinterización en el que adquieren cohesión, dureza y alta densidad.

A nivel industrial, las ferritas se preparan por el método de cerámica tradicional o metalurgia de polvos,<sup>(59)</sup> en el que están involucrados procesos de mezclado, molienda, calcinado, plastificado, prensado o moldeado y sinterizado. Una breve descripción del proceso es el siguiente:



**FIGURA 2.4.1 PROCESO DE CERÁMICA TRADICIONAL PARA ELABORACIÓN DE FERRITAS**

Fig de Acme

**PREMEZCLADO DE MATERIAS PRIMAS:** Las materias primas (óxidos de metal o carbonatos) son pesados de acuerdo a una composición predeterminada, tomando en cuenta diversos factores tales como cantidad de impurezas tolerables, contenido de humedad, etc, dependiendo de la naturaleza de las materias primas y de la aplicación final de las ferritas.

---

---

La mezcla por vía húmeda es la técnica preferente para ferritas de alta calidad. La mezcla física se granulada o se comprime en forma de bloques bloques.

**CALCINADO.** El material granulado o en bloques se calcina ( $T = 900-1100^{\circ}\text{C}$ ) durante alrededor de 20 horas. Esta es la etapa de reacción, donde la estructura espinel se produce por difusión sólida.

**REDUCCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA.** El calcinado se muele en un molino de bolas en presencia de lubricantes orgánicos y aglomerantes para producir un polvo fluido. El tiempo de residencia, que puede ser hasta de 12 horas, está determinado por la velocidad del molino, la relación de carga, la viscosidad de la mezcla, tamaño y densidad de las bolas, etc.

**SECADO Y PRENSADO.** Por lo general se lleva a cabo por atomizado (spray drying, aunque también se utilizan otros métodos (secado en tambor, en plancha, etc). Los gránulos esféricos se prensan en formas variadas (cilindros, ), de acuerdo a los requerimientos de uso.

**SINTERIZACIÓN** En esta etapa, los óxidos no reaccionados son convertidos a ferritas, al mismo tiempo que se desarrolla la microestructura del cerámico. Es la más compleja de las operaciones unitarias empleadas en la fabricación de ferritas suaves. Ligeras variaciones en el tratamiento influyen fuertemente en las propiedades físicas del producto final. Temperaturas de  $1200^{\circ}\text{C}$  y superiores son necesarias en el horno de sinterización. Dependiendo de la composición y tipo de ferrita, la sinterización se lleva a cabo en varias etapas, utilizando atmósferas enriquecidas o deficientes en oxígeno. Las ferritas de Ni-Zn generalmente son sinterizadas enteramente en aire.

El proceso es largo y requiere de una inmensa cantidad de energía (alrededor de 10 KW/h por Kg de producto), Además tiene varias desventajas, tal como la limitación en el control estequiométrico, un limitado grado de homogenización química, posible introducción de

---

---

impurezas en la molienda, relativamente partículas ásperas y propensas a producir grandes porosidades en el cuerpo prensado debido al pobre empaquetamiento.

## **2.5 MÉTODOS ALTERNATIVOS**

Existen otros métodos que permiten obtener ferritas con ciertas propiedades magnéticas, principalmente relacionadas con un tamaño de grano menor, algunos de estos métodos son:

**TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO**,<sup>(60)</sup> en los que se parte comúnmente de los hidróxidos precipitados de los cationes deseados y se les somete a calentamiento y presión en medio básico por un intervalo de tiempo, dándose la formación de la ferrita con tamaño de partícula muy reducido.

**MÉTODOS POR VÍA HÚMEDA POR COMPLEJACIÓN**<sup>(61)</sup> que comprende los métodos de **PRECURSORES CITRATO** <sup>(62)</sup> , **SOL-GEL**<sup>(63)</sup> y el de **SOL-GEL AUTO-COMBUSTIÓN**,<sup>(64)</sup> en los que están involucrados procesos de complejación de los cationes presentes en una solución, a las cuales, una vez lograda cierta fase precursora, se le procesa térmicamente para obtener de ellos la ferrita deseada o la mezcla de óxidos deseada con tamaños de grano muy reducido.

**LOS MÉTODOS POR VÍA HÚMEDA POR COPRECIPITACIÓN**,<sup>(65)</sup> en los que se precipitan carbonatos, oxalatos u otras sales no solubles de los cationes en el estado de oxidación adecuado para la formación del precipitado deseado. El anión debe descomponerse térmicamente y permitir la formación de óxidos mezclados.

Una vez formado el precursor de la mezcla de óxidos, obtenido por cualquiera de estos métodos, se somete a procesos de calcinación, mezclado, dopado, prensado o moldeado y sinterizado para obtener la ferrita deseada con tamaño de partícula apropiado.

---

---

**COPRECIPITACIÓN**; es comúnmente referenciada al campo de ferritas usado no solamente para la preparación de ferritas suaves sino también para ferritas duras.

**TÉCNICAS DE PROCESAMIENTO QUÍMICO** Varias técnicas que pueden ser usadas para producir reactivos en polvos para soluciones han sido reportadas. En general las técnicas pueden ser clasificadas como:

- a) *Vaporización del solvente*; donde el soluto es separado de la solución por eliminación del solvente como fase vapor.
- b) *Combustión de la solución*, en el cual la solución es quemada para formar partículas sólidas.

El método empleado para la fabricación de Ferritas Espinelas para este trabajo es el de **DESPOJADO HIDROLÍTICO** el cual como ya se menciono, tiene muchas ventajas baja temperatura, un proceso limpio, reduce etapas y además en menor tiempo comparando con el método tradicional.

## **2.6 PROCESO DE DESPOJADO HIDROLÍTICO.**

Los ácidos carboxílicos son líquidos intercambiadores catiónicos, usados en la tecnología convencional de extracción por solventes como medio de transferencia entre dos fases acuosas; los metales son extraídos de una fase acuosa a una fase orgánica (etapa de extracción) por la formación de la sal metálica del ácido orgánico, para posteriormente ser trasferidos (etapa de despojo) a una segunda fase acuosa.

El proceso de despojado hidrolítico involucra el uso de una fase orgánica como medio de reacción, en lugar de un simple medio de transferencia; óxidos o hidróxidos metálicos son precipitados directamente de las soluciones de ácido carboxílico cargadas de metal, por reacción con agua a temperaturas en el intervalo de 130-200 °C. La reacción de hidrólisis que se lleva a cabo no es reversible.<sup>(6)</sup>

---

---

El proceso de despojo hidrolítico ha generado gran interés debido a su aplicación potencial en el campo de la metalurgia extractiva y en la producción de óxidos metálicos de interés comercial, como pigmentos y materiales magnéticos.

## **2.7 LA APLICACIÓN DEL DESPOJADO HIDROLÍTICO EN PROCESOS HIDROMETALÚRGICOS.**

En los últimos años se han hecho grandes progresos en la aplicación de métodos hidrolíticos para la precipitación de hierro. El avance más importante fue la introducción del proceso Jarosita, donde el hierro puede ser precipitado de soluciones de sulfato ácido en forma cristalina, fácilmente filtrable(**ref**). Este proceso ha sido adoptado en particular por un gran número de plantas electrolíticas de zinc, lo que ha permitido un incremento muy importante en la recuperación global del zinc que puede ser obtenido por la ruta electrolítica. Más recientemente, se han desarrollado los procesos Gohetita y Hematita, ambos con el mismo objetivo que el proceso Jarosita. Los tres procesos pueden obtener su objetivo primario, i.e. la remoción de hierro de licores de lixiviación ácida, de una manera técnicamente exitosa. Sin embargo, la complejidad de los precipitados generados no permite, por razones tanto de proceso como financieras, ningún tratamiento posterior, por lo que el problema es el disponer de los residuos de hierro generados por esos procesos en una forma aceptable ecológicamente.

Hasta ahora, estas dificultades son más evidentes en la industria electrolítica, pero problemas similares se presentan en otros procesos hidrometalúrgicos, particularmente los designados al tratamiento de sulfatos concentrados por lixiviación ácida.

La solución obvia a esta situación es implementar un método para precipitar el hierro como un sólido descontaminado, preferentemente un óxido, el cual pueda ser utilizado posteriormente. Sin embargo, juzgando



---

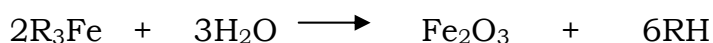
---

por los resultados de la cantidad considerable de investigaciones y esfuerzo gastado en los últimos años, esta meta no parece ser alcanzable si la precipitación del hierro se realiza desde una fase acuosa. Incluso si la solución de hierro es altamente purificada previa a la precipitación, la contaminación del precipitado con el anión presente en la solución es prácticamente inevitable.<sup>(6)</sup>

A pesar del hecho de que el ion férrico puede ser removido fácilmente de soluciones acuosas por medio de la extracción por solventes, por ejemplo con ácidos orgánicos, o aminas en el caso de soluciones cloradas, son muy pocas las aplicaciones de este proceso para la extracción de hierro en uso comercial. Una de las razones de esto es que la extracción por solventes como práctica común no resuelve el problema fundamental del hierro, tan solo lo transfiere de una solución acuosa a otra.

La técnica de despojamiento hidrolítico ofrece una alternativa de acercamiento al problema del hierro, que promete la solución de las dificultades asociadas con la precipitación desde la fase acuosa. A causa de la fuerte afinidad de los ácidos carboxílicos por el metal, la fase orgánica puede ser purificada a cualquier grado que se desee por técnicas estándar de extracción por solventes previas al despojamiento(ref). De ahí que no haya iones inorgánicos en el sistema, excepto hierro, resultando un proceso de óxidos puros, descontaminados de aniones o cationes inorgánicos. Este es el principal avance del despojamiento hidrolítico comparado con la precipitación hidrolítica convencional desde una fase acuosa.

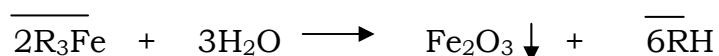
Aunque el despojamiento hidrolítico ofrece ventajas potenciales considerables sobre los procesos utilizados para solucionar el problema de contaminación por hierro, el principal problema económico es la carga del hierro en la solución de ácido carboxílico en primer lugar. Dado que la extracción ocurre por un mecanismo de intercambio catiónico:



---

donde la barra sobre las especies indica que se encuentran en la fase orgánica y R representa el radical carboxílico. Entonces por este simple procedimiento, el hierro es precipitado directamente de la fase orgánica como un óxido y el ácido carboxílico es regenerado a la forma ácida para recircular a la extracción., los protones producidos durante la reacción tienen que ser neutralizados para fin de cargar totalmente el metal en la fase orgánica. Para un producto de bajo valor como el hierro, la neutralización directa con un álcali a menudo no será viable económicamente. Sin embargo si se presentara más de un metal en la carga de la fase orgánica el valor agregado se incrementaría notablemente en el hierro como es el caso de obtener ferritas espinelas, que se aplicaran en la industria eléctrica y electrónica, como núcleos de transformador, inductores y dispositivos de memoria, pigmentos, catalizadores, óxidos magnéticos en equipos de telecomunicaciones., etc.

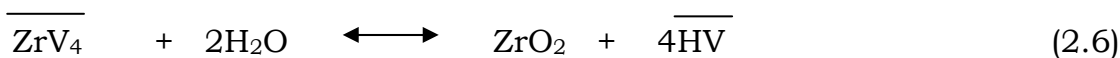
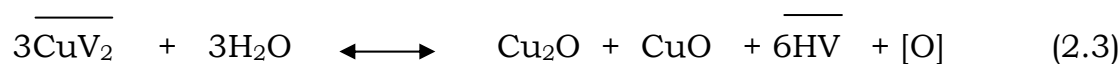
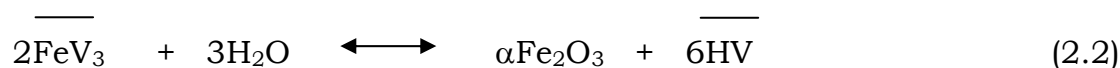
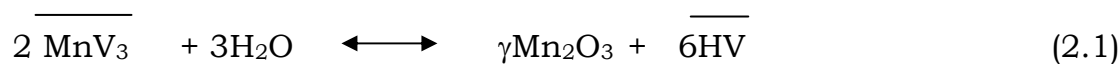
Una ventaja secundaria del proceso es que reduce el número de operaciones unitarias requeridas para producir un producto sólido vía extracción por solventes, debido a que las etapas del despojado convencional son eliminadas. La reacción que se lleva a cabo puede representarse como:



donde la barra sobre las especies indica que se encuentran en la fase orgánica y R representa el radical carboxílico. Entonces por este simple procedimiento, el hierro es precipitado directamente de la fase orgánica como un óxido y el ácido carboxílico es regenerado a la forma ácida para recircular a la extracción.

En cuanto a la recuperación de otros metales, el despojo hidrolítico se ha aplicado a soluciones que contienen a un solo metal tal como

Fe(III)<sup>(6,13,14,15,16,17,18,19,20)</sup> Ti(IV), Al (III), Cu(II), Ni (II) y Zn(II) <sup>(6,13,15,19)</sup> Co(II), Mg(II) y Sr(II) <sup>(15,19)</sup> y Zr (IV)<sup>(22)</sup>. Las soluciones de Mn(II), Fe (III), Cu(II), Mg(II), Ni(II) y Zr(IV) originan precipitados de óxido de manganeso, hematita, mezclas de óxidos de cobre, hidróxido de manganeso, hidróxido de níquel y zirconia tetragonal respectivamente; las reacciones del despojado hidrolítico pueden representarse en forma simplificada como:



Las ecuaciones anteriores solo ilustran las características básicas del proceso, dado que los metales en solución orgánica pueden existir en una serie de especies complejas, además de que el ácido carboxílico tiende a dimerizarse en diluyentes no polares. <sup>(20)</sup>.

En todos los trabajos experimentales que se han hecho, los ácidos que se han utilizado han sido los ácidos versáticos (comerciales en la Unión Europea).

---

---

Una característica importante del despojado hidrolítico es que el o los metales precipitan directamente de las soluciones carboxiladas por reacción con agua pura, por lo que no existen otros iones inorgánicos en el sistema, excepto los de interés, resultando del proceso un óxido puro, descontaminado de aniones o cationes inorgánicos. Este es el principal avance del despojado hidrolítico comparado con la precipitación hidrolítica convencional de una fase acuosa.

Una ventaja secundaria del proceso es que reduce el número de operaciones unitarias requeridas para producir un producto sólido vía extracción por solventes, debido a que las etapas del despojado convencional son eliminadas. Será necesario el uso de equipo presurizado debido a la temperatura elevada requerida.

Aunque el despojado hidrolítico ofrece ventajas potenciales considerables sobre los procesos usados para la disminución del hierro, el principal problema económico es la carga del hierro en la solución de ácido carboxílico en primer lugar. Porque la extracción ocurre por mecanismo de intercambio catiónico, los protones producidos durante la reacción tienen que ser neutralizados para fin de cargar totalmente el metal en la fase orgánica. Para un producto de bajo valor como el hierro, la neutralización directa con un álcali a menudo no será viable económicamente. Sin embargo si se presentara más de un metal en la carga de la fase orgánica el valor agregado se incrementaría notablemente en el hierro como es el caso de obtener ferritas espinelas, que se aplicaran en la industria eléctrica y electrónica, como núcleos de transformador, inductores y dispositivos de memoria, pigmentos, catalizadores, óxidos magnéticos en equipos de telecomunicaciones., etc.

## **2.8 MEDIO DE REACCIÓN PARA EL DESPOJADO HIDROLÍTICO**

A las temperaturas requeridas para el proceso, la estabilidad térmica es un requisito primario del ácido orgánico utilizado. Los ácidos carboxílicos

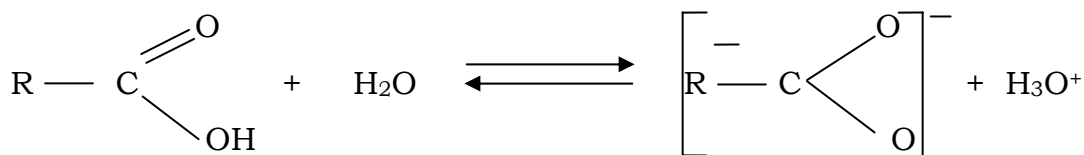
---

---

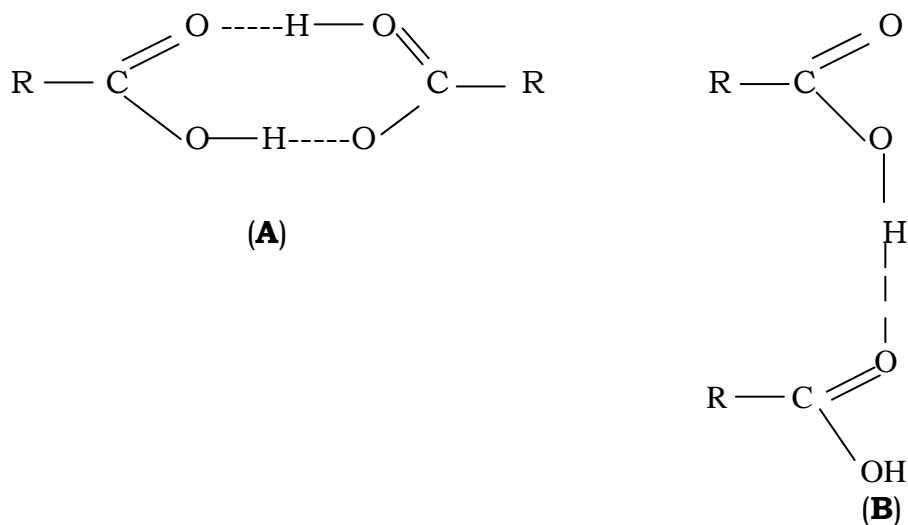
alifáticos terciarios han sido mostrados como extractantes adecuados para el proceso, ya que tienen la acidez y estabilidad térmica requeridas.

Los ácidos monocarboxílicos saturados son una serie homóloga con la fórmula general de  $C_nH_{2n+1}COOH$ ; con la excepción de un número pequeño de ácidos del miembro sobre el impar  $C_{31}$ , la serie de ácidos de cadena recta como fórmico ( $C_1$ ) al octatriacontanoico conocido como ( $C_{38}$ ). Existiendo naturalmente los ácidos carboxílicos generalmente se encadenan directamente, los ácidos insustituídos contienen un número igual de átomos de carbono; unas pocas cadenas ramificadas, ali-cíclicos aromáticos hidróxidos y ácidos keto que también se han descubierto naturalmente en sustancias grasas. <sup>(23)</sup> Los miembros más bajos de la serie de ácidos carboxílicos saturados son líquidos a temperaturas ordinarias y soluble en agua; ascendiendo la serie, los miembros individuales siguen en aumento más viscoso e hidrófobico y pasando finalmente al estado cristalino.

Los ácidos carboxílicos tienen dos formas de resonancia las cuales dan iones equivalentes:



La longitud del enlace C—O es idéntico (c.1.26Å) en los iones carboxilato y en los calores de combustión muestra la energía de resonancia puede ser 117kJ/mol.<sup>(24)</sup> Los ácidos tienden a dimerizarse por el enlace de hidrogeno o de los grupos carboxilo de forma cíclico o abierta uno u otro como se muestra en la figura 2.4.1



**Figura 2.8.1** ESTRUCTURAS DIMÉRICAS DE LOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS (A) FORMA CÍCLICA (B) FORMA ABIERTA

En solución acuosa, los ácidos carboxílicos tienden a dimerizarse en la forma abierta; la forma cíclica es observada en los estados sólido y vapor o en solventes no ionizables.<sup>(24)</sup> Los ácidos monocarboxílicos son monobásicos, con solo un átomo de hidrógeno en el grupo carbonilo que puede ser reemplazable por un ión metálico. Los ácidos que normalmente encuentran uso en procesos de extracción por solventes son aquéllos con una longitud de cadena de seis a trece carbonos; los ácidos más bajos poseen alta solubilidad acuosa, mientras los ácidos más altos tienden a ser bastante viscoso debido a sus altos pesos moleculares, y tiene una capacidad de carga limitada.<sup>(25)</sup>

## 2.9 EXTRACCIÓN POR SOLVENTES

Un problema que se presenta en la industria metalúrgica de manera muy frecuente es la separación de uno o más componentes de una solución líquida. Los procedimientos más usados para este efecto son la evaporación, la cristalización o la destilación, basados en la diferencia de solubilidades o volatilidades de los constituyentes. Cuando los constituyentes de la mezcla líquida a separar presentan volatilidades muy próximas, solubilidades del mismo orden en cierto intervalo de

---

---

temperaturas, ó cuando se trata de soluciones muy diluidas en donde los procesos usuales resultan muy costosos debido a los grandes volúmenes de líquido, se tiene otra alternativa para realizar esta separación: la adición de un solvente selectivo que sea inmisible o parcialmente miscible con la solución <sup>(9)</sup>.

Esta alternativa recibe el nombre de extracción por solventes o separación líquido-líquido. El método se basa en la distribución de un componente en particular entre dos fases inmiscibles, una fase acuosa y una fase orgánica. Pergot, Berthelot y Jusfleisch fueron los primeros en proponer una ley que gobernara la distribución de un metal entre dos fases en 1842<sup>(10)</sup>.

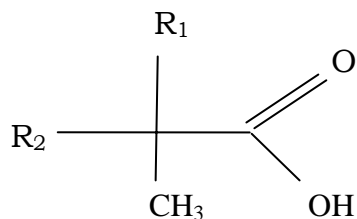
La extracción por solventes es ahora parte esencial en la recuperación de muchos metales a partir de licores de lixiviación, actuando normalmente como concentradora de iones metálicos y filtro químico para separar los iones metálicos de sus impurezas y viceversa <sup>(11)</sup>.

Así se trata toda una gama de metales comerciales, tales como zinc, hierro, níquel, cobalto, cobre, elementos de las tierras raras, uranio, metales situados al final de la tabla periódica y, recientemente, oro y plata.

En un sistema dado, la extracción por solventes se hace posible por una transferencia selectiva de una especie iónica contenida en una solución acuosa a una fase orgánica, esta última reaccionará con el metal formando un complejo químico, posteriormente la fase orgánica que contiene ahora a los iones metálicos se pondrá en contacto con otra solución acuosa que funciona como despojante de iones formando así

## **2.10 ACIDO NEODECANOICO**

El ácido Neodecanoico es también conocido como ácido Versatic 10. El ácido Versatic es sintético, altamente ramificado C-10, es un ácido ternario. La estructura puede ser representada como:



Donde  $R_1$  y  $R_2$  son grupo alquilo. Conteniendo un total de 10 átomos de carbono. El producto el blanco como el agua es líquido a temperatura ambiente y tiene fuerte olor.

### **2.10.1 APLICACIONES DEL ÁCIDO NEODECANOICO**

El ácido Versatic es la clave intermediaria en la manufactura de productos el cual muestra excelente estabilidad hidrolítica y resistencia al ataque de una gran variedad de agentes químicos. Esto es debido un obstáculo estérico creado por el grupo Versatic altamente ramificado combinado con la estructura de naturaleza ternaria de un átomo de alfa-carbono. Este es especialmente demostrado en comparación con los equivalentes lineales secundarios C-10.

Típicamente, el ácido Versatic 10 es usado como ácido o como éster, cloruro de ácido o derivado de sal metálica. El cloruro de ácido es producido por reacción como por ejemplo, fosgeno o  $PCl_3$  y es usado en la producción de peróxidos para la producción de polímeros. Sal metálica, ejemplo Cobalto, Cobre o Zinc, las sales del Versatic 10 son usadas en aplicaciones como adhesivos, secadores de pinturas, estabilizadores de PVC, catalizadores de procesos químicos, catalizadores de cura de poliéster, preservativos de madera y aditivos de combustible. Adicionalmente, el ácido Versatic 10 es muy efectivo como agente de extracción de metales, y puede ser usado en la producción de estereotipo de lubricante sintético. <sup>(27)</sup>



**Tabla 2.10.1 Propiedades del Ácido Neodecanoico<sup>(26)</sup>**

| <b>PROPIEDADES<br/>TÍPICAS</b> | <b>MÉTODO DE PRUEBA</b>      | <b>UNIDADES</b>   | <b>VALOR<br/>TÍPICO</b> |
|--------------------------------|------------------------------|-------------------|-------------------------|
| Valor del ácido                | ASTM D 1980/98<br>Modificado | MgKOH/g           | 324                     |
| Color Pt-Co                    | ASTM D 1209/00               | -----             | 7                       |
| Contenido de Agua              | ASTM E 1064/00               | %peso             | 0.02                    |
| Densidad a 20°C                | ASTM D 4052/96               | g/cm <sup>3</sup> | 0.911                   |
| Punto de destello, COC         | ASTM D 92/01                 | °C                | 122                     |
| Rango de ebullición            | ASTM D 1078/01               | °C                | 243-253                 |
| Punto de fluidez               | ASTM D 97/96 <sup>a</sup>    | °C                | -39                     |
| Viscosidad @20°C               | ASTM D 445/01                | cSt               | 40                      |
| Peso molecular                 | Calculado                    |                   | 173.9                   |

---

---

# **CAPITULO III**

## **DESARROLLO**

### **EXPERIMENTAL**

El alcance de este trabajo es proponer una metodología sencilla para obtener ferritas espinelas a partir del método de despojado hidrolítico el cual permitirá reducir costos, etapas, y además de obtener mayor pureza. En este capítulo, se describirán en forma general los diferentes métodos empleados en la preparación de muestras, así como las diferentes técnicas de caracterización de los materiales obtenidos.

#### **3.1 MATERIAL Y EQUIPO**

En el desarrollo de este trabajo se utilizó cristalería grado A (material volumétrico) y estándar de laboratorio. Todas las pruebas se realizaron utilizando agua desionizada, tanto en la preparación de las soluciones como en los análisis químicos. Los reactivos utilizados se enlistan en la tabla 3.1, especificando marca y pureza.

Para la medición de soluciones orgánicas se utilizaron pipetas automáticas Boeco de rango 0.1 a 1 y 0.5 a 5 y 10 cm<sup>3</sup>.

Para la determinación de los pesos de las muestras se utilizó una balanza analítica digital Scientech SA120 con una precisión de diezmilésimas después del punto decimal.

En la medición del pH se ocupó un potenciómetro Conductronic pH120, equipado con una parrilla de agitación magnética para las soluciones reguladoras. Para los experimentos de extracción por solventes se utilizó un Wrist Action Shaker (Agitador mecánico tipo muñeca) Burrell modelo 75. Además de una parrilla de agitación y temperatura PMC. Para el sellado de tubos se utilizó oxígeno y butano; para la obtención de los polvos un horno Eléctrico Furnatrol 133 Thermolyne modelo F-A1730, además de una centrifuga modelo 1L GP para la mejor separación de los polvos y en el caso de secado de ellos un horno eléctrico L-C Oven modelo 3511. Se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer modelo 2380 para el análisis químico de todas las soluciones. Para la caracterización por Infrarrojo se utilizó el equipo Perkin Elmer 2000 FT-IR, para Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) el 6300, para el de Difracción de Rayos X fue Bruker AXS D8 Advance, para el análisis de respuesta magnética, un magnetómetro VSM Controller Modelo 4500.

**Tabla 3.1 REACTIVOS UTILIZADOS**

| REACTIVO           | FÓRMULA                               | PUREZA (%)        | MARCA       |
|--------------------|---------------------------------------|-------------------|-------------|
| Cloruro férrico    | FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O | 97                | J.T. Baker  |
| Sulfato de Zinc    | ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O | 100               | J.T. Baker  |
| Sulfato Niqueloso  | NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O | 98 -102           | Alyt        |
| Cloruro Manganoso  | MnCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O | 99.6              | Fermont     |
| Oxido de Calcio    | CaO                                   | 100               | Alyt        |
| Ácido Neodecanoico |                                       |                   | Exxon Mobil |
| Keroseno           | -----                                 | Pasa Prueba       | J.T.Baker   |
| Ácido Clorhídrico  | HCl                                   | 37                | Fermont     |
| Ácido Sulfúrico    | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>        | 95.98             | Reasol      |
| Hidróxido de sodio | NaOH                                  | Químicamente puro | Reasol      |

|                           |                                    |          |                       |
|---------------------------|------------------------------------|----------|-----------------------|
| Acetona                   | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO | 99.7     | Fermont               |
| Soluciones amortiguadoras | pH 4, 7, 10                        | Estándar | Radiometer Copenhagen |

### 3.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES

Las variables analizadas fueron concentración inicial de los metales en fase acuosa, concentración de ácido Neodecanoico en fase orgánica, pH de equilibrio de extracción. Los niveles para cada una de ellas fueron los siguientes:

**TABLA 3.2. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES CARBOXILADAS**

| SOLUCIÓN | MÉTODO DE PREPARACIÓN                | COLOR               | CONDICIONES  |
|----------|--------------------------------------|---------------------|--|
| Ca       | DISOLUCIÓN DIRECTA                   | Blanco              | [CaO] <sub>aq</sub> = 50 gl <sup>-1</sup><br>T = 50 a 60°C   |
| Fe(III), | EXTRACCIÓN POR INTERCAMBIO CATIÓNICO | Café rojizo oscuro  | [Fe] <sub>aq</sub> = 0.30 M<br>O/A (v/v) = 1/1<br>Ca/Fe (mol/mol) = 1.5<br>[Neodecanoico] <sub>org</sub> = 33%<br>pH = 3.3 |
| Ni       | EXTRACCIÓN DIRECTA                   | Verde Esmeralda     | [Ni] <sub>aq</sub> = 1 M<br>[Neodecanoico] <sub>org</sub> = 33%<br>O/A (v/v) = 1/1<br>pH = 6.8                             |
| Zn       | EXTRACCIÓN DIRECTA                   | Blanco Transparente | [Zn] <sub>aq</sub> = 0.7647 M<br>[Neodecanoico] <sub>org</sub> = 33%<br>O/A (v/v) = 1/1<br>pH = 6.4                        |
| Mn       | EXTRACCIÓN DIRECTA                   | Café Oscuro         | [Mn] <sub>aq</sub> = 0.5 M<br>[Neodecanoico] <sub>org</sub> = 33%<br>O/A (v/v) = 1/1<br>pH = 7.8                           |

---

---

### 3.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo el proceso de despojamiento hidrolítico es necesario obtener previamente las soluciones orgánicas cargadas con el metal de interés. A continuación se muestra el diseño experimental que se llevo a cabo.



---

---

### 3.4 EXTRACCIÓN POR SOLVENTES

Se utilizaron dos métodos para cargar el metal y estas fueron extracción directa y extracción por intercambio con calcio. A continuación se presenta una breve descripción de ambas técnicas.

**EXTRACCIÓN DIRECTA** Se prepararon por separado las soluciones acuosas de Níquel, Zinc y Manganeso (fig 3.4.1 (a)). Por otro lado se prepara la fase orgánica posteriormente se pusieron en contacto cada fase acuosa con la fase orgánica (ácido Neodecanoico diluido al 33% en Keroseno), se mide el pH y se lleva al valor requerido, utilizando HCl o NaOH. Posteriormente son colocados en el agitador mecánico tipo muñeca durante 20 minutos, con una velocidad a nivel 5 para efectuar la extracción de los metales (Figura 3.4.1 (b), (c) y (d)).



**FIGURA 3.4.1 FASE ORGÁNICA Y FASES ACUOSAS**



**(b) Zinc**



**(c) Níquel**



**(d) Manganeso**

**FIGURA 3.4. 1. EXTRACCIÓN DE LOS METALES**

---

---

Una vez terminada la extracción, se mide y controla nuevamente el pH; para realizar la separación de fases, las muestras se colocan en embudos de separación (Figura 3.4.1 (e)). Cada fase se colecta en un frasco con tapa, cuidando que la separación sea precisa. Para el análisis químico de la fase acuosa se pasa cuidadosamente a un matraz volumétrico de 100 cm<sup>3</sup>, mientras que todos los orgánicos son colectados para llevar a cabo la técnica de despojado hidrolítico; además de un análisis a través del equipo de infrarrojo.

Una vez concluido el procedimiento de extracción, se tienen las fases tanto orgánicas (fig 3.4.1 (f)) como acuosas, de donde se toman alícuotas para realizar las diluciones pertinentes para que la concentración de los metales se encuentre dentro del rango de lectura del espectrofotómetro de absorción atómica, (Figura 3.4.1 (g)).



**(e)** A LA IZQUIERDA TENEMOS A LA FASE ORGÁNICA/ACUOSA MANGANESO, EN EL CENTRO AL ZINC Y LADO DERECHO AL NÍQUEL



**(f)**



(g)

**EXTRACCIÓN POR INTERCAMBIO CON CALCIO** Se preparan las soluciones por separado la fase acuosa de hierro (III), y la fase orgánica esta última se disuelve en la correspondiente relación de óxido de calcio Ca/Fe (mol/mol) = 1.5<sup>(20)</sup>, en ácido Neodecanoico al 33% en Keroseno a temperatura de 50-60°C con agitación constante hasta disolución total. El óxido de calcio se adicionó a través de un tamiz en forma lenta, para evitar aglomeración dentro del medio.

Una vez preparadas las fases, se ponen en contacto en un embudo de separación y se agita vigorosamente durante 2 minutos; (como se muestra en la fig.3.4.2 (a)) se separan las fases, la fase acuosa se filtra y se pone en un frasco para posterior análisis químico, la fase orgánica se pone en un vaso de precipitados grande donde previamente tendrá un volumen de agua tres veces mayor al volumen la fase orgánica original, esto es para lavar la fase orgánica. Siguiendo con agitación continua se disminuye el pH desde  $\approx 9.0$  hasta  $\approx 3.3$ <sup>[8]</sup> utilizando ácido clorhídrico concentrado, para que el calcio remanente en la solución abandone la fase orgánica. Nuevamente se coloca en embudo de separación las fases, pero ahora se elimina la fase acuosa; y la fase orgánica se sigue enjuagando con agua para eliminar el calcio presente, posteriormente se hace pasar por filtros Whatman GFC y 1PS para eliminar residuos de calcio y el agua remanente respectivamente.(fig 3.4.2 (b))





**Fig. 3.4.2. (b) DESPUÉS DE LA EXTRACCIÓN**



**Fig. 3.4.2. (b) Fase Orgánica Cargada**

### **3.5 TÉCNICA DE DESPOJADO HIDROLÍTICO**

Las soluciones carboxiladas de los metales mencionados se sometieron al proceso de despojado hidrolítico bajo las siguientes condiciones experimentales:

#### **3.5.1 CONDICIONES EXPERIMENTALES**

Las variables analizadas fueron relación orgánico-agua, Relación molar de los metales mencionados, y temperatura de operación. Los niveles para cada una de ellas fueron los siguientes:

Relación Orgánico-Agua = 10/1 mL

---

---

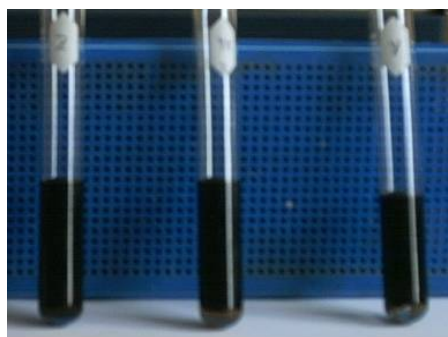
Temperatura = 170, 185 y 200°C

Relación Molar: =

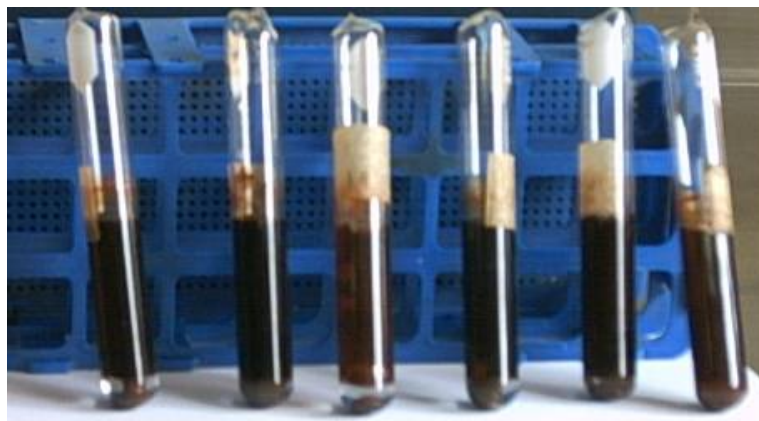
0.5/0.5/2      **Ni/Zn/Fe**  
0.75/0.25/2  
0.25/0.75/2

0.5/0.5/2      **Mn/Zn/Fe**  
0.75/0.25/2  
0.25/0.75/2

Una vez que se ha realizado la carga de los metales en el orgánico se procede a realizar el despojamiento hidrolítico el cual consiste en hacer una mezcla de tres metales Hierro/Níquel/Zinc y Manganeso/Hierro/Zinc previamente calculada, se ponen en contacto con agua en tubos de cultivo sin labio; (fig 3.5. A) los tubos se sellan con flama de oxígeno-butano para obtener un sistema cerrado; las cápsulas se colocan en un baño de arena para mantener la temperatura homogénea dentro del horno durante el tiempo requerido. Una vez alcanzada la temperatura de operación, está se mantiene durante 3 horas. Una vez fríos los tubos Fig 3.5 B), se procede a abrirlos y llevarlos a la centrifuga (fig. 3.5 C) para posteriormente filtrar los polvos obtenidos usando un filtro Whatman No. 542 lavando con acetona hasta que el enjuague se obtenga claro; finalmente, los precipitados se secan a 60 °C en el horno eléctrico (fig.3.4 D) por mínimo de 3 horas para evaporar al máximo los líquidos remanentes y así tener el polvo limpio para su caracterización (fig. 3.5 F).



**(Fig 3.5.A) ANTES DEL DESPOJADO HIDROLÍTICO**



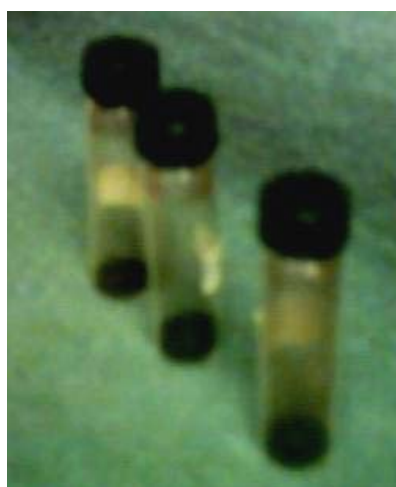
**(Fig 3.5 B) DESPUÉS DEL DESPOJADO HIDROLÍTICO**



**(Fig. 3.5 C) CENTRIFUGA**



**(Fig. 3.5 D) HORNO ELÉCTRICO**



**(Fig. 3.5 F) POLVOS OBTENIDOS**

Posteriormente se hizo un análisis de los polvos para verificar si la relación molar planteada fuera la correcta, por lo que se tomo la cantidad de 0.02g de cada muestra y se disolvió en 20 ml. de ácido clorhídrico concentrado a temperatura de ebullición del ácido por instantes a modo que se viera la disolución del polvo previamente tapado con un vidrio de reloj. Una vez realizado esto se espera a que enfríe para llevarlo a matraces de 100 cm<sup>3</sup>, enjuagando y llevándolos a aforo cuidando de ser precisos, para su posterior análisis químico en Absorción Atómica.

### 3.6 CARACTERIZACIÓN

Después de haber obtenido el compuesto precipitado, se procedió con su caracterización, para lo que se utilizaron básicamente las técnicas de Difracción de Rayos-X (DRX), Microscopía Electrónica de barrido (MEB), Absorción Atómica (AA), y el Magnetómetro.

Por lo que la siguiente tabla presenta los equipos y condiciones empleadas.

| <b>EQUIPO</b>                                 | <b>MODELO</b>               | <b>CONDICIONES</b>   | <b>PROCEDENCIA</b>   |
|---|-----------------------------|--|--|
| <b>DIFRACCIÓN DE RAYOS X</b>                  |                             | CoK $\alpha$ a 40KV y 30 mA; y 20 a 120° de 2 $\theta$ .                             | Departamento de Fisica del Instituto Politécnico Nacional                  |
| <b>DIFRACCIÓN DE RAYOS X</b>                  | Bruker AXS D8 Advance       | CuK $\alpha$ a 40KV y 30 mA de 2 hasta 110° de 2 $\theta$                            | Departamento del Fisica de la Universidad Nacional Autónoma de México      |
| <b>MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO</b>     | JEOL 6300                   | Aumentos (500, 1000, 2000, 3000 y 5000), WD fue 39mm y 15mm; LD 10 mm; y 15 y 20 KV. | Departamento de Ingeniería Metalúrgica del Instituto Politécnico Nacional. |
| <b>ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA</b> | Perkin-Elmer modelo 2380    | Zn rango 0-3<br>Ni rango 1, 5,10<br>Mn rango1, 5,10<br>Fe 1, 5, 10                   | Departamento de Ingeniería Metalúrgica del Instituto Politécnico Nacional  |
| <b>MAGNETÓMETRO</b>                           | VSM Controller Modelo 4500. | Campo magnético de -5000 a 5000 Oerts y magnetización de -2.0 a 2.0 Emu;             | Departamento del Fisica de la Universidad Nacional Autónoma México         |
| <b>ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO</b>           | Perkin Elmer 2000 FT- IR    | De 4000 a 400 cm <sup>-1</sup>   | Departamento de Ingeniería Metalúrgica del Instituto Politécnico Nacional  |

---

---

# CAPITULO IV

## ANÁLISIS DE

## RESULTADOS

### 4.1 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES ORGÁNICAS

Para llevar a cabo la experimentación planteada se partió de previamente de la extracción por solventes de cada uno de los metales como son: Hierro, Níquel, Zinc y Manganeso; a través de las dos técnicas de extracción directa y extracción por intercambio calcio, para cargar las soluciones orgánicas, a todos los parámetros previamente determinados los cuales fueron: pH, relación de fases orgánico-acuoso, concentración del fase acuosa para cada una de las sales empleadas.

A través de literatura se determino el pH a emplear para cada uno de los metales mencionados excepto el de Zinc y Manganeso que se realizó un barrido de extracciones variando pH para conocer la mejor extracción de los metales, encontrando las mejores condiciones de extracción de entre 90 y 96% para zinc y para manganeso de 65 a 76%, por lo que se determino utilizar los pH propuestos; los cuales se obtuvieron buenas

---

---

extracciones, como se muestra en la tabla 4.1 a partir de ahí nos lleva hacia la precipitación de los metales.

**Tabla 4.1 MEJORES CONDICIONES DE EXTRACCIÓN**

| <b>METAL</b> | <b>CONCENTRACIÓN<br/>GMOL·L<sup>-1</sup></b> | <b>PH</b> | <b>COLORACIÓN</b>  | <b>EXTRACCIÓN<br/>%</b> |
|--------------|--|-----------|--------------------|-------------------------|
| Fe           | 0.3  | 3.3       | Café-Rojizo        | 99.996                  |
| Zn           | 0.7647                                       | 6.4       | Transparente       | 99.36                   |
| Ni           | 1  | 6.8       | Verde<br>Esmeralda | 70.02                   |
| Mn           | 0.5  | 7.8       | Café -Obscuro      | 76.51                   |

Después de separar las fases orgánica-acuosa, se procedió a realizar un análisis previo a la fase orgánica a través de la técnica de Espectroscopia de Infrarrojo (IR), lo cual consistió en llevar a la fase orgánica tal y como se separo de la fase acuosa al análisis de IR antes de ser mezclados los orgánicos de cada metal para determinar en que posición se encuentran y que características presentan sus bandas, una vez identificadas, se procede a mezclarlos, por lo que también se lleva al IR para observar que cambios presentaron. Además de realizar un análisis después de llevar acabo la técnica de despojado observando su comportamiento y comparación de antes y después del proceso.

## **4.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO**

Una vez obtenidas las soluciones carboxiladas cargadas con cada metal se procedió a hacerles un análisis de espectroscopia de Infrarrojo para saber que metal estaba presente en la fase orgánica tanto en mezcla como en un solo metal, esto para conocer su espectro y poder definir como se

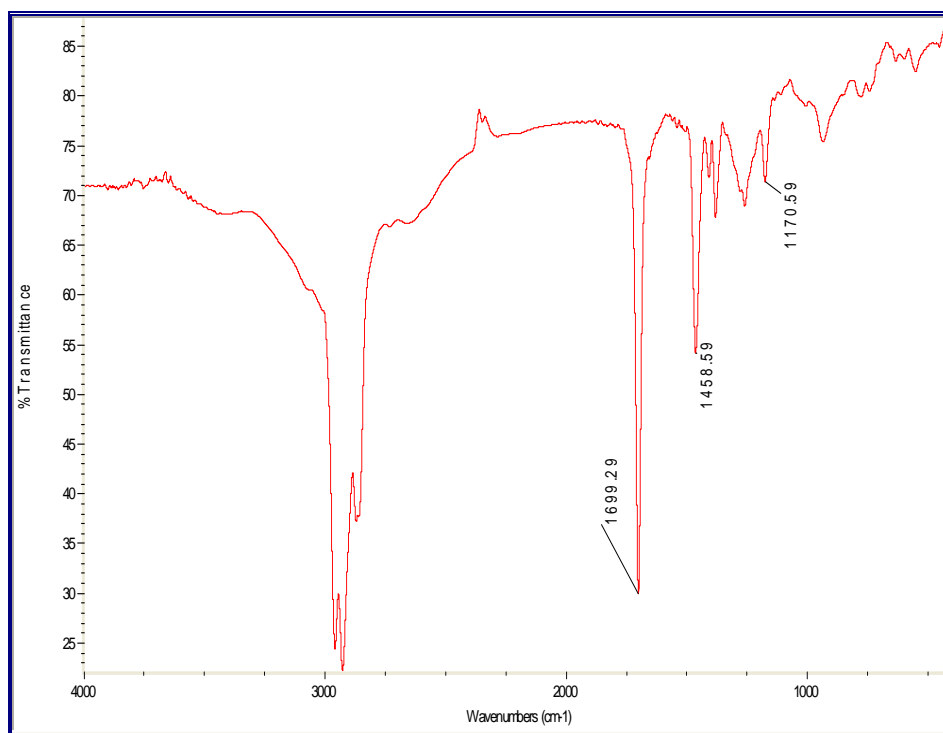
---

---

presentaban cada uno de ellos al realizar la mezcla de dos metales como Hierro-Zinc, Hierro-Níquel, Hierro-Manganeso y posteriormente las mezclas de los tres metales Hierro-Níquel-Zinc, y Manganeso-Zinc-Hierro.

#### **4.2.1.- SOLUCIONES CARBOXILADAS DE UN SOLO METAL**

En primer lugar se realizó el análisis del espectro del ácido Neodecanoico al 33% en Keroseno, a temperatura ambiente, el cual se muestra en la figura 4.2.1.1. Donde se observa la presencia de una fuerte banda a  $1699\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración de  $\nu\text{C=O}$  y una banda de intensidad media a  $1458\text{ cm}^{-1}$  correspondiendo a un OH y un pico débil  $1170\text{ cm}^{-1}$  atribuyéndolo a un enlace C-O.



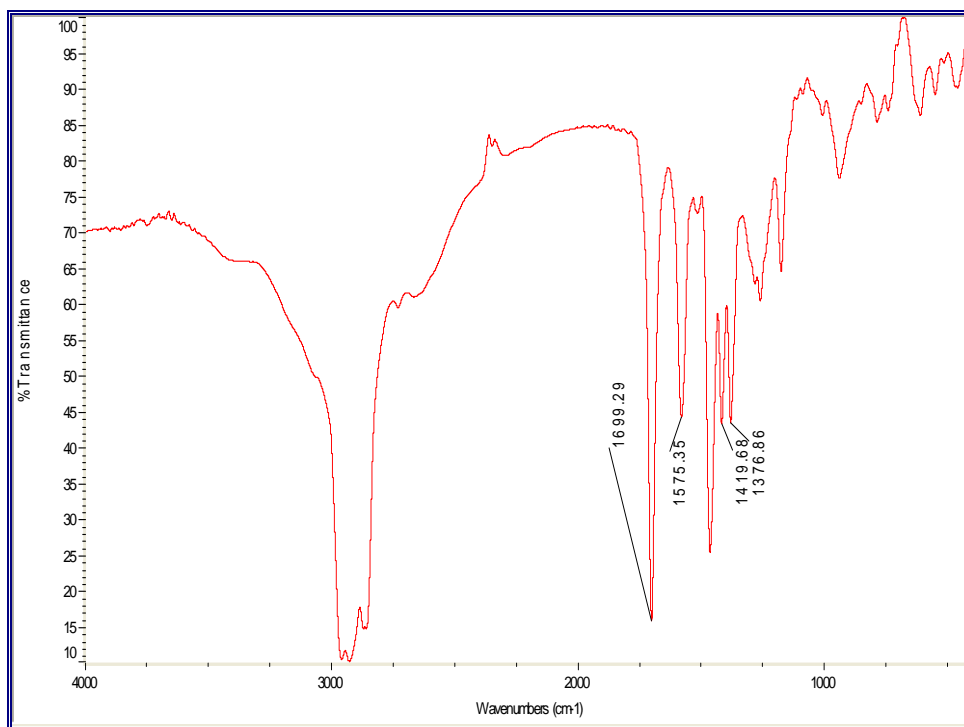
**Fig. 4.2.1.1.-ESPECTRO DE INFRARROJO DEL ÁCIDO NEODECANOICO AL 33% EN KEROSENO**

Posteriormente continuamos con cada uno de los espectros de los metales para conocer como se comportan. Por lo que iniciamos con el espectro de Hierro (figura 4.2.1.2.) las cuales sus bandas características son tres; la primera es una banda intensa se localiza en  $1575\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a

---

---

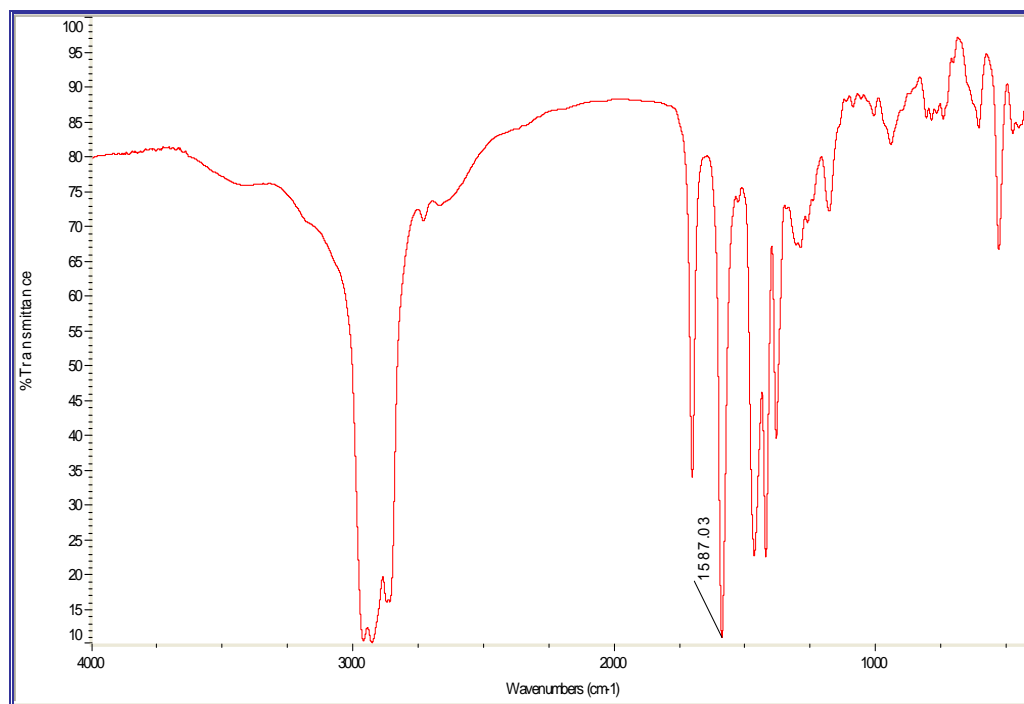
una banda del carboxilato de hierro asimétrico ( $\nu\text{CO asim}$ ), la segunda es una banda débil a  $1419\text{ cm}^{-1}$  también corresponde al carboxilato de hierro pero ahora al simétrico ( $\nu\text{COsim}$ ) y por último se tiene a la banda a  $1376\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente; es decir, teniendo predominancia a enlaces bidentados por la presencia de estos dos primeros picos; que tienden a estar hacia a la izquierda, lo cual nos indica que tiene un par de picos que se presentan siempre juntos eso nos podría mostrar que cada vez que se encuentre así, es decir en forma de un conejito sabremos que tenemos al hierro presente en la solución carboxilada.



**Fig. 4.2.1.2.-ESPECTRO DEL INFRARROJO DE HIERRO**

Enseguida continuamos con el espectro de Zinc el cual muestra una banda muy intensa en  $1587\text{ cm}^{-1}$  alrededor, donde de acuerdo a literatura corresponde al  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Me}$  conteniendo como metal al zinc. Por lo que para fines prácticos podremos considerar esta banda la característica para Zinc. Podemos observar este pico intenso en la figura 4.2.1.3.

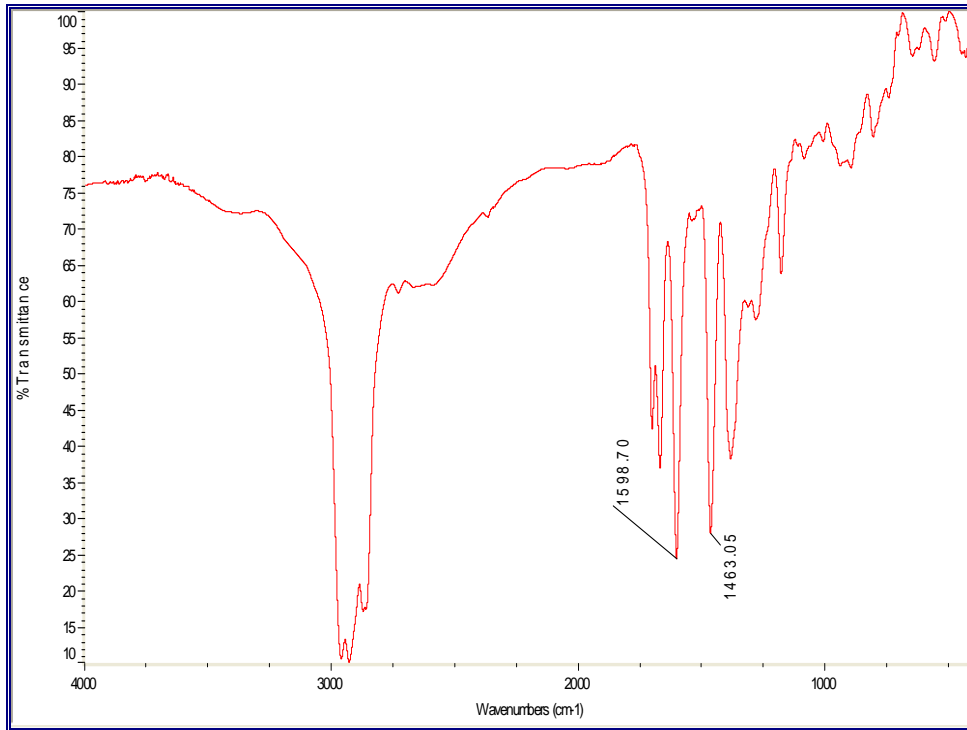




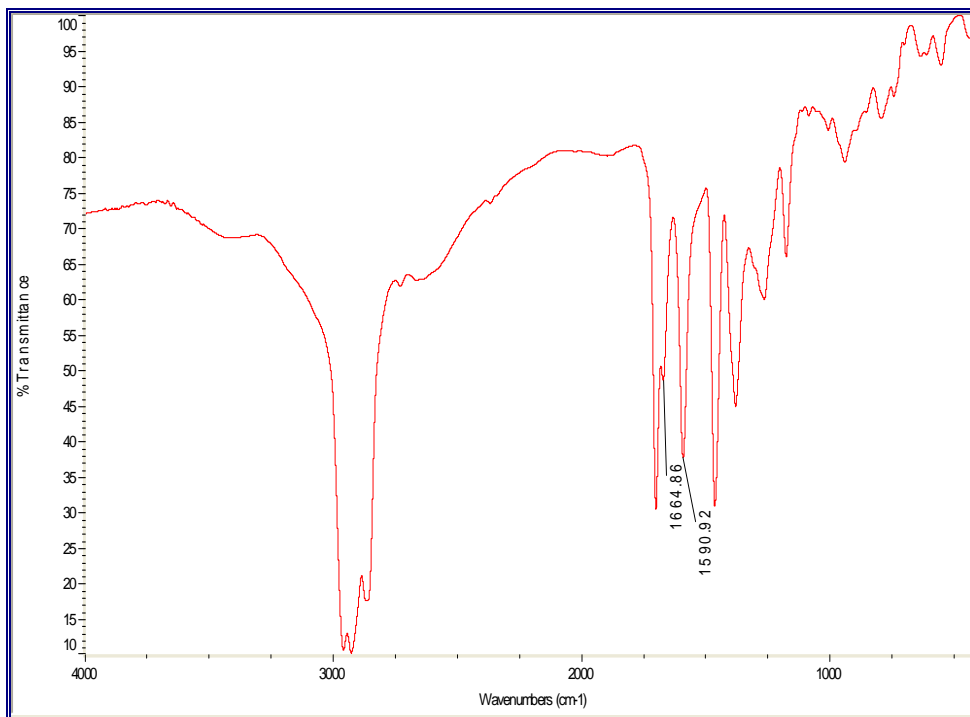
**Fig. 4.2.1.3.-ESPECTRO DEL INFRARROJO DE ZINC**

En la figura 4.2.1.4 se muestra el espectro de Infrarrojo de Níquel a concentración de 0.80M en solución con Ácido Neodecanoico donde presenta dos bandas que podría asumirse que se trata del carboxilato de Níquel en  $1598\text{ cm}^{-1}$  presentando una banda intensa y en  $1463\text{ cm}^{-1}$  que también podría decirse que es intensa, correspondiendo a una vibración de un grupo  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Me}$ .

Para el espectro de la figura 4.2.1.5 el cual corresponde al espectro de Manganeso con concentración de 0.31M en solución con el Ácido Neodecanoico presentando dos bandas importantes, una intensa a  $1590\text{ cm}^{-1}$  y la otra banda muy débil en forma de hombro a  $1664\text{ cm}^{-1}$ , correspondiendo a una vibración del carboxilato solvatado del manganeso, donde si se comparan con el espectro de Níquel podrían confundirse observando que son muy parecidas en su longitud de onda, pero se tiene una ventaja enorme con estos dos espectros y es que no los vamos a tener juntos como mezcla para fines de nuestro trabajo.



**Fig. 4.2.1.4.-ESPECTRO DEL INFRARROJO DE NIQUEL**

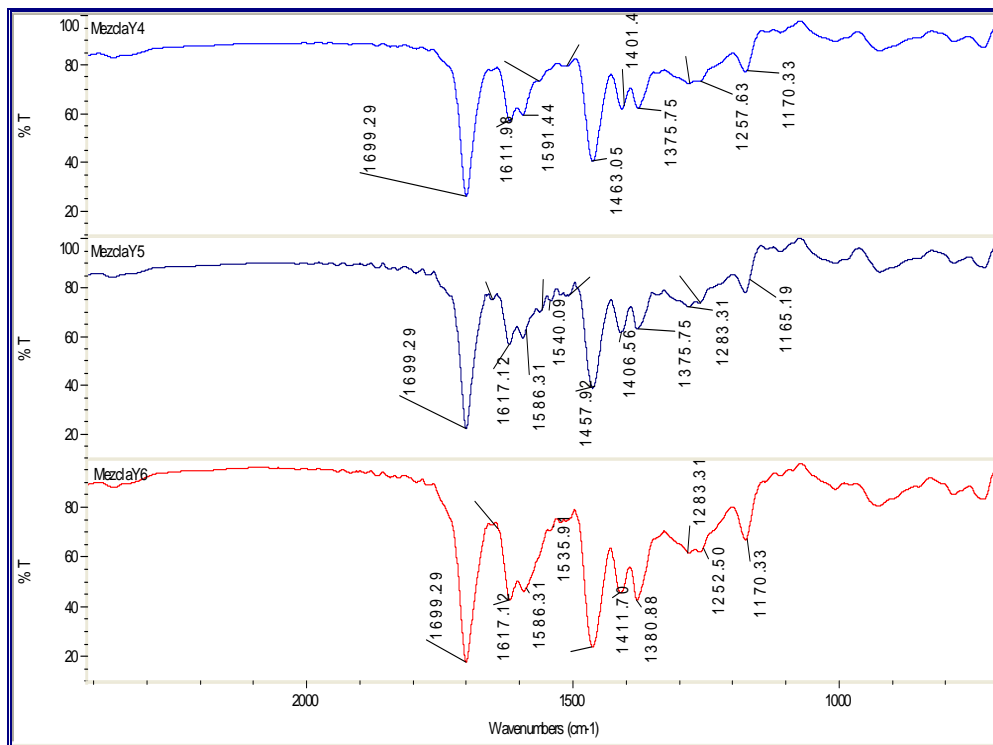


**Fig. 4.2.5.-ESPECTRO DEL INFRARROJO DE MANGANESO**

#### 4.2.2.- MEZCLA DE SOLUCIONES CARBOXILADAS

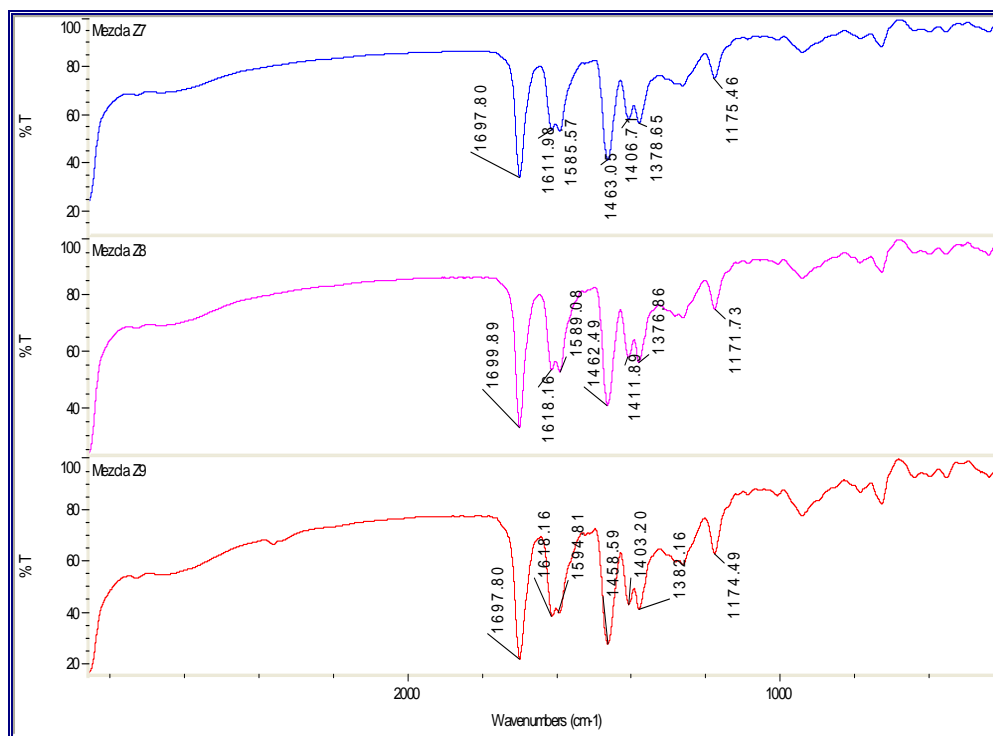
Se realizó la mezcla de tres metales conociendo previamente la relación molar a temperatura ambiente por lo que se corrió un espectro donde contiene la combinación de las mezclas de Hierro/Níquel/Zinc a las tres relaciones molares empleadas, es decir, relación proporcional con respecto al metal, bastante de un metal y lo mínimo del otro y por último cambiando la relación del metal y siempre manteniendo constante al hierro en las tres relaciones molares.

Lo que llama más la atención en la figura 4.2.2.1 es que el pico a  $1592\text{ cm}^{-1}$  pertenece al carboxilato de Níquel pero el pico a  $1624\text{ cm}^{-1}$  con un poco de corrimiento  $\pm 5$  talvez pertenezca al una mezcla de ambos picos Hierro-Zinc o Hierro-Níquel por lo que más adelante se mostraran y explicaran los espectros de mezclas de dos metales.



**Figura 4.2.2.1-PRIMER ESPECTRO REPRESENTA A LA RELACIÓN MOLAR 0.5Ni/0.5Zn/2Fe Y ESPECTRO DE COLOR OSCURO 0.75Ni/0.25Zn/2Fe, Y POR ULTIMO EL ESPECTRO DE COLOR ROJO 0.25Ni/0.75Zn/2Fe**

En la figura 4.2.2.2 se muestra el espectro de las tres relaciones molares pero ahora en lugar de Níquel tenemos al Manganeso 0.5Mn/0.5Zn/2Fe, 0.75Mn/0.25Zn/2Fe y finalmente 0.25Mn/0.75Zn/2Fe en el orden del que se mencionan se refieren los espectros en la figura. Como se observa presenta los mismos picos, sin importar la relación molar que presente, solo observando un ligero corrimiento de los picos sin importancia.



**FIGURA 4.2.2.2.-PRIMER ESPECTRO MEZCLA Z1 CON RELACIÓN MOLAR 0.5Mn/0.5Zn/2Fe, EL SEGUNDO ESPECTRO ES A LA RELACIÓN 0.75Mn/0.25Zn/2Fe, POR ÚLTIMO EL ESPECTRO 0.25Mn/0.75Zn/2Fe**

### 4.2.3 INFRARROJO PARA MEZCLAS DE SOLUCIONES CARBOXILADAS ANTES Y DESPUES DEL DESPOJADO HIDROLÍTICO

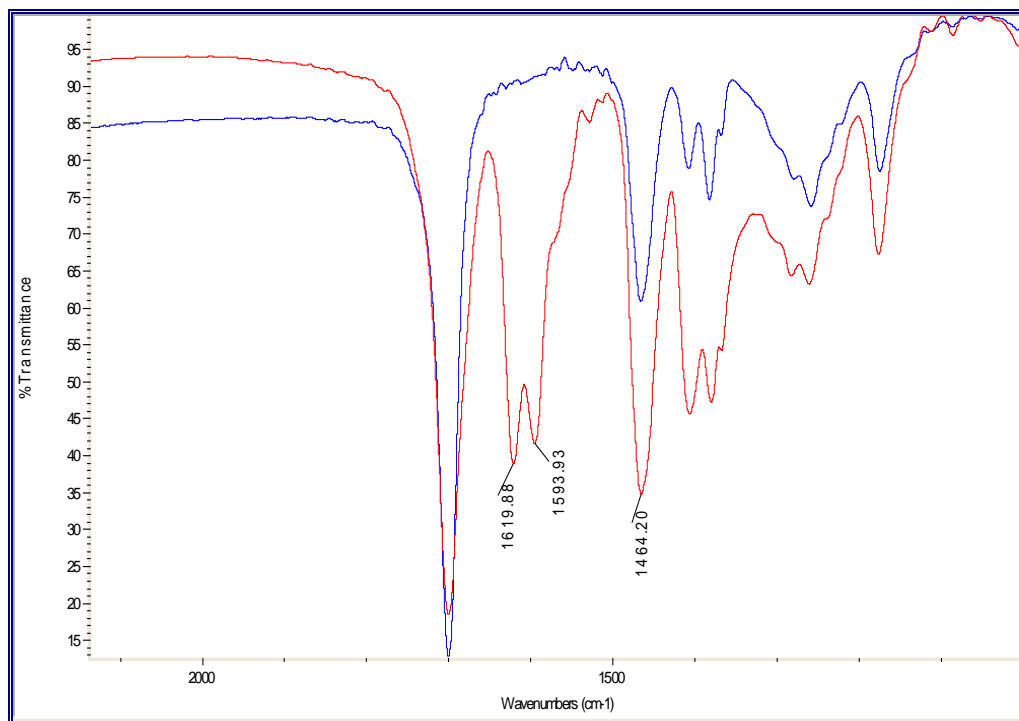
En la figura 4.2.3.1 se observa una comparación entre espectros es decir en el momento de ser mezclados y después del despojado hidrolítico por lo que el espectro de color rojo es para la mezcla de dos metales Hierro y Níquel estando en relación 1/2 antes de que se realice el método de

---

---

despojado hidrolítico y el espectro de color azul es para después de la técnica.

Observamos que el pico del ácido Neodecanoico ubicado en  $1699\text{ cm}^{-1}$  se presenta con mayor intensidad después del despojado hidrolítico (DDH) es decir se ve liberado de la fase orgánica al precipitar los polvos. Y el resto de los picos sobre todo el de níquel el cual se encontraba localizado en la banda de  $1593\text{ cm}^{-1}$  se aprecia un consumo total, y para el caso de la banda a  $1619\text{ cm}^{-1}$  que pertenece a una mezcla de ambos metales también fueron agotados.



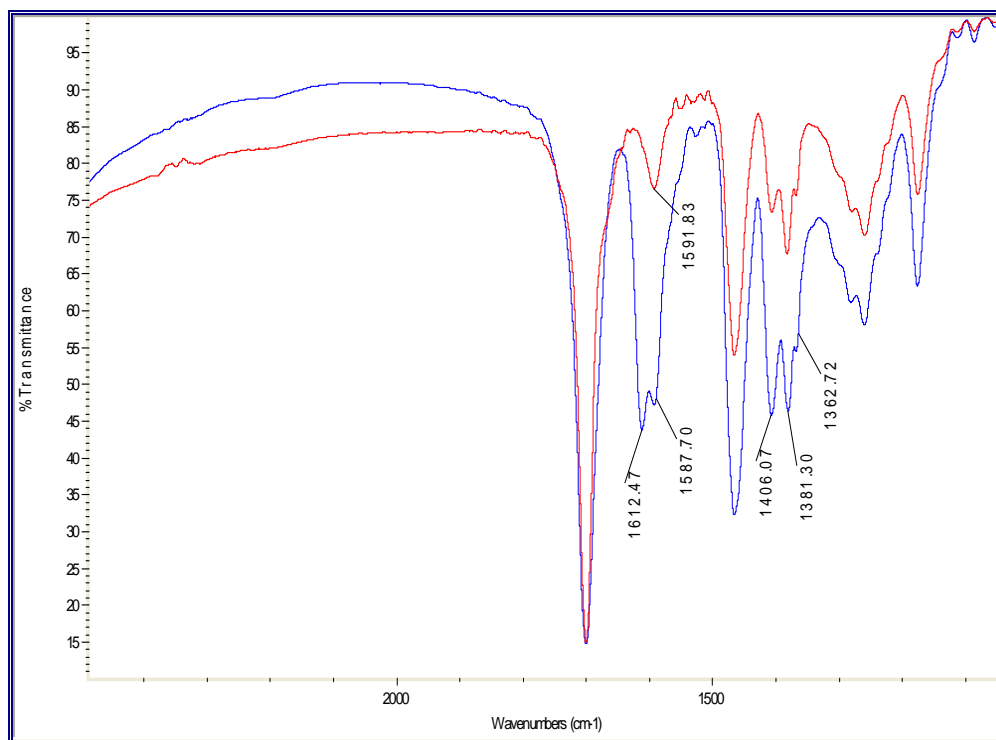
**Fig.4.2.3.1 ESPECTROS DE MEZCLA DE FE-NI EL COLOR ROJO PARA ANTES Y AZUL PARA DESPUÉS DEL DESPOJADO HIDROLÍTICO**

En el espectro de la figura 4.2.3.2 se muestra como el de color rojo es la mezcla de los dos metales en relación 1/2 Mn/Fe mostrando sus dos bandas características de Manganeso a  $1613\text{ cm}^{-1}$  y a  $1588\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al de manganeso y además a otros dos cuya banda se encuentra a  $1410\text{ cm}^{-1}$  y  $1378\text{ cm}^{-1}$  el cual correspondería al hierro.

---

---

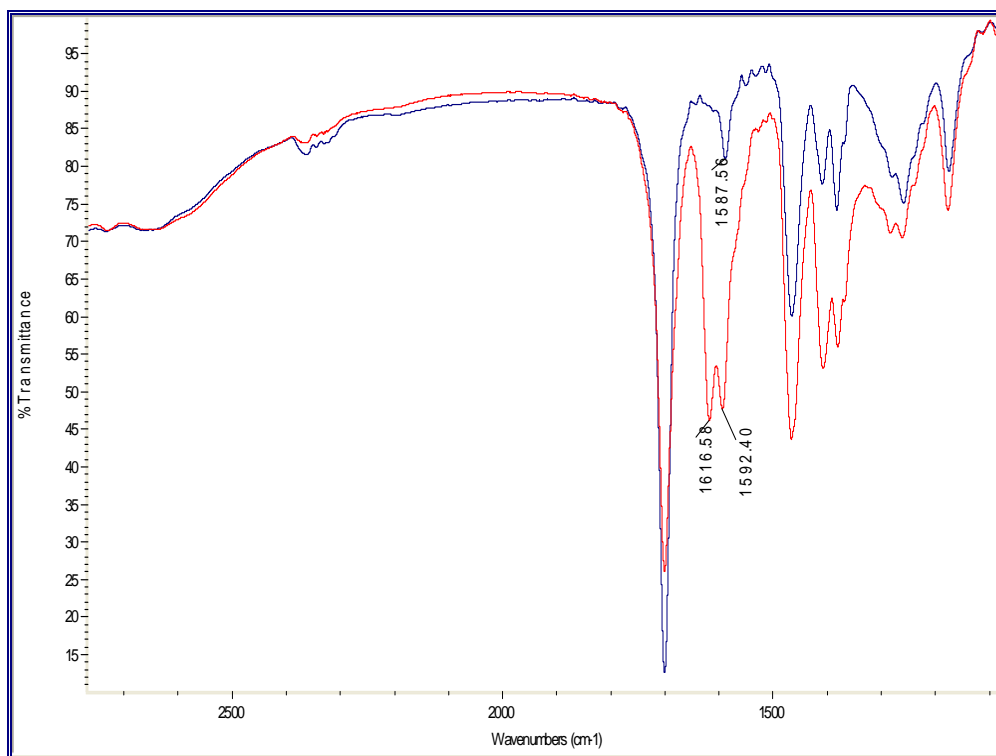
Por otro lado se encuentra el espectro de color azul el cual pertenece al después de aplicar la técnica de despojado hidrolítico y se observa que solo se tiene al pico de  $1595\text{ cm}^{-1}$  que pertenece al carboxilato de manganeso pero ahora con intensidad débil y lo mismo sucede para las bandas características del hierro que se ven consumidas aunque no totalmente como en el espectro anterior del Hierro-Níquel.



**Fig.4.2.3.2 ESPECTROS DE MEZCLA DE FE-MN EL COLOR ROJO PARA ANTES Y AZUL PARA DDH.**

En el Espectro de la figura 4.2.3.3 se muestra a la mezcla de Hierro-Zinc en relación 2/1 a temperatura ambiente el espectro de color azul pertenece a la mezcla antes de realizar el proceso y se observa dos bandas con intensidad media en  $1616\text{ cm}^{-1}$  y  $1592\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al zinc y dos bandas en forma de conejo que son las del carboxilato de hierro en  $1406\text{ cm}^{-1}$  y  $1380\text{ cm}^{-1}$  Con respecto al espectro de color rojo corresponde al de después del despojado hidrolítico (DDH) el cual se observa que desaparece una banda quedando tan solo una banda débil a  $1586\text{ cm}^{-1}$  variando un poco en su corrimiento pero perteneciendo al del carboxilato de zinc, como

podemos observar, la mezcla se forman varios picos con intensidad bastante apreciable, por lo que al observar el espectro después del despojado hidrolítico se consumen varios picos, además de liberar el pico del ácido Neodecanoico, es decir haciéndose más intenso; por otro lado en donde existían dos picos de intensidad considerable solo se encuentra un pico y con un corrimiento mínimo de  $1592\text{ cm}^{-1}$  a  $1584\text{ cm}^{-1}$  y el resto de los picos disminuyendo en intensidad. Lo que nos indica que existe el consumo de los metales en el despojado hidrolítico, formándose tal vez los polvos que necesitamos, ferritas espinelas.



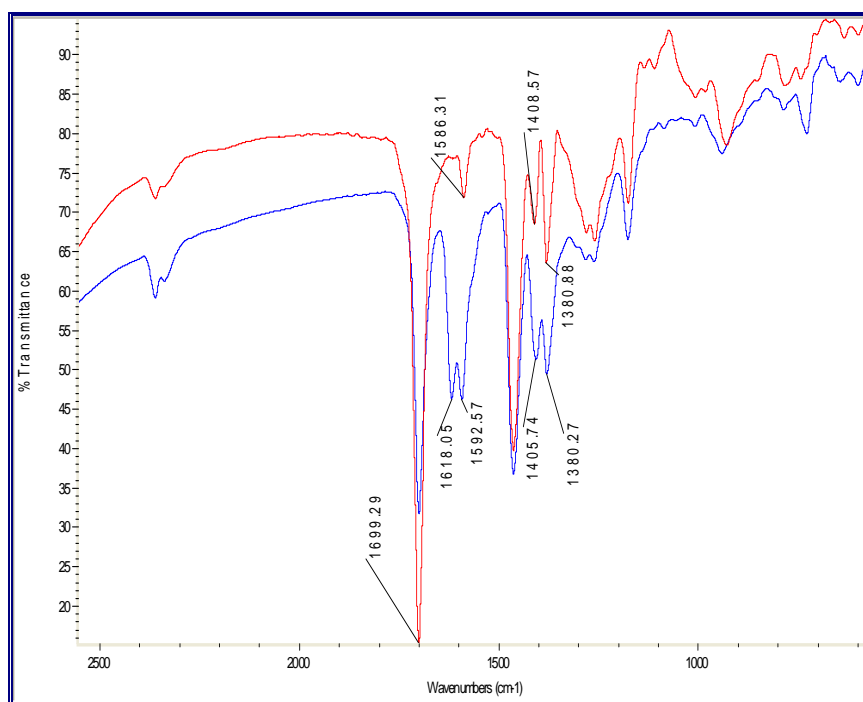
**Figura. 4.2.3.3.-ESPECTROS DE MEZCLA DE FE-ZN EL COLOR AZUL PARA ANTES Y ROJO PARA DESPUÉS DEL DESPOJADO HIDROLÍTICO**

En el espectro se escogió aleatoriamente a la mezcla **Y7** (figura 4.2.3.4) que corresponde a la relación molar  $0.5\text{Ni}/0.263\text{Zn}/2\text{Fe}$  observamos que el espectro de color azul se refiere a antes despojado hidrolítico y el espectro rojo es del después del despojado hidrolítico y observamos que se consumen casi en su totalidad a los dos picos que aparecen a  $1622\text{ cm}^{-1}$  y al de  $1596\text{ cm}^{-1}$  solo quedando el de  $1591\text{ cm}^{-1}$  que pertenece al Níquel, es

---

---

decir que los ácidos carboxílicos tiende al jalar a un metal en los enlace bidentados y monodentados por eso solo se puede identificar a dos de los picos ya que solo tiene dos sitios donde pueden ser ubicados y no muestra el tercero pero de que se encuentran juntos estando ahí, ocultando su banda que se encuentra posicionada atrás del más intenso.



**Figura 4.2.3.4.-MEZCLA Y7 AZUL ANTES Y ROJO DEPUÉS DEL DESPOJADO HIDROLÍTICO**

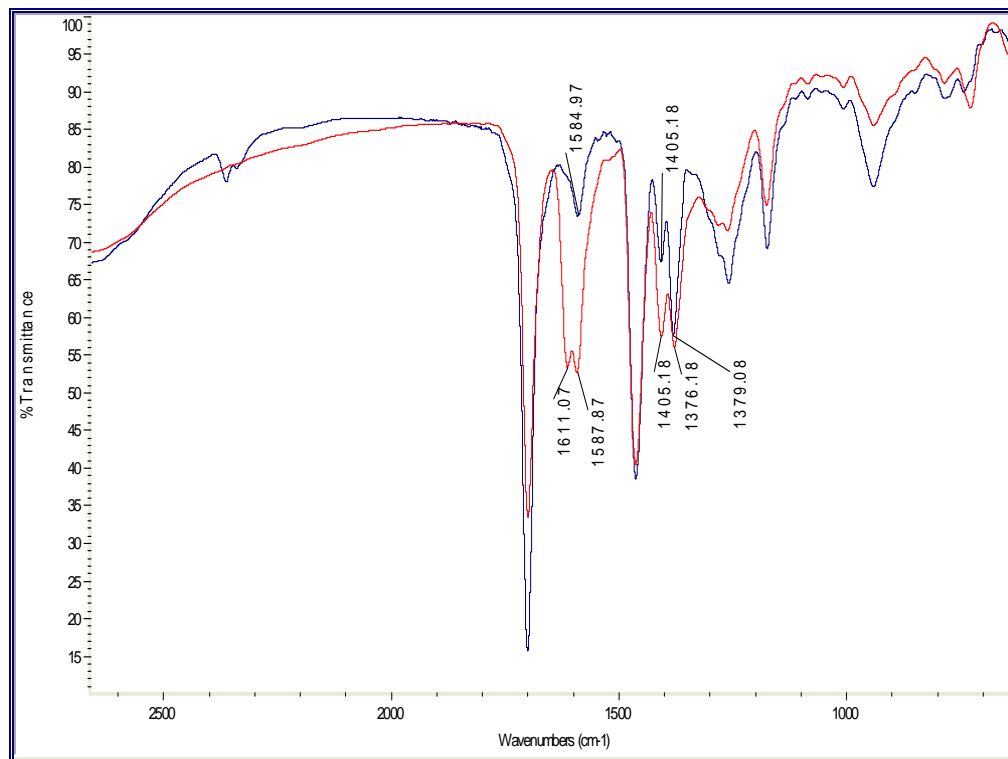
El espectro Z7 se escogió aleatoriamente teniendo una relación molar de 0.5Mn/0.5Zn/2Fe para hacer una comparación de los espectros con respecto a la ubicación de las longitudes de banda y por lo que apreciamos primeramente que el espectro (figura 4.2.3.5) de color azul es para antes de realizar el despojado hidrolítico, es decir, cuando se tiene la mezcla preparada para ser colocada en los tubos y llevarlos al método de despojado hidrolítico y el espectro de color rojo es para cuando ya se ha llevado el método y queda la solución que no precipito cambiando de coloración de negruzca a ser un poco más clara. Y observamos que el de color rojo existen dos bandas a las longitudes de banda intensas en 1610  $\text{cm}^{-1}$  y 1587  $\text{cm}^{-1}$  y después del despojado Hidrolítico solo una banda



---

---

pequeña en  $1584\text{ cm}^{-1}$  perteneciendo al hierro asimétrico, y el resto de las bandas disminuyen teniendo la misma longitud de banda pero menos intensa.



**Figura 4.2.3.5. - MEZCLA Z7 ROJO ANTES Y AZUL DEPUÉS DEL DESPOJADO HIDROLÍTICO**

### **4.3 DESPOJADO HIDROLÍTICO**

Una vez que se realizó el análisis de la fase orgánica se procede a realizar el análisis de los polvos obtenidos por la técnica de despojamiento hidrolítico. Después de tener los polvos secos y limpios se procede a realizar la caracterización de cada técnica, empezando primeramente con un análisis químico, posteriormente siguiendo con un análisis de Difracción de Rayos X, continuando con el de Microscopio electrónico de Barrido (MEB), y finalizando con un análisis de la Respuesta Magnética.

Como se realizaron dos tipos de polvos distintos, se presentarán por secciones analizando cada polvo con sus respectivas técnicas de

caracterización comenzando primeramente con la mezcla de Fe/Ni/Zn y finalizando con la mezcla de Fe/Mn/Zn.

### 4.3.1. ANÁLISIS QUÍMICO

Esta técnica se realizó primeramente identificando su coloración de cada polvo y como podemos observar los polvos presentan tres tipos de coloración como son: negruzca, rojiza y la combinación de ambas negro-rojiza; a diferentes temperaturas y relación molar, es decir no esta siguiendo un patrón de temperatura, como se observa en la tabla 4.3.1.1. El análisis químico se realizó en el equipo de absorción atómica donde previamente son disueltos los polvos obtenidos, primeramente pesando la muestra a un valor determinado y disolviendo en ácido clorhídrico concentrado como ya se explicó en el capítulo III, posteriormente se realizan sus respectivos cálculos donde se presenta la relación molar en el sólido observando que a menor temperatura (ver tabla 4.3.1.1) el zinc estará precipitando muy poquito comparado con la cantidad que se introduce, sin embargo aumentando la temperatura se obtiene mayor cantidad de precipitado en relación molar de zinc siendo más proporcional a lo que se introduce.

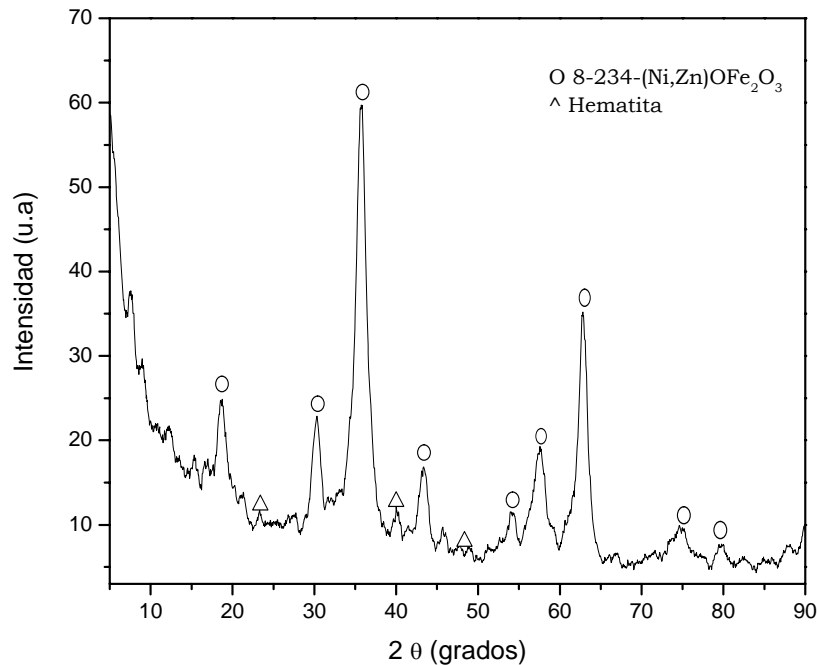
**Tabla.-4.3.1.1 COMPOSICIÓN DE LAS MEZCLAS NI/ZN/FE**

| EXP | T °C | RELACIÓN MOLAR EN SOLUCIÓN |       |    | RELACIÓN MOLAR EN SÓLIDO |       |       | COLORACIÓN   |
|-----|------|----------------------------|-------|----|--------------------------|-------|-------|--------------|
|     |      | NI                         | ZN    | FE | NI                       | ZN    | FE    |              |
| Y1  | 170  | 0.5                        | 0.5   | 2  | 0.468                    | 0.023 | 2.34  | Negruczca    |
| Y2  | 170  | 0.75                       | 0.25  | 2  | 0.619                    | 0.014 | 2.244 | Negruczca    |
| Y3  | 170  | 0.25                       | 0.75  | 2  | 0.274                    | 0.012 | 2.476 | Negruczca    |
| Y7  | 185  | 0.498                      | 0.263 | 2  | 0.423                    | 0.422 | 2.103 | Negro-Rojiza |
| Y8  | 185  | 0.754                      | 0.135 | 2  | 0.521                    | 0.340 | 2.092 | Negruczca    |
| Y9  | 185  | 0.249                      | 0.398 | 2  | 0.290                    | 0.543 | 2.111 | Negruczca    |

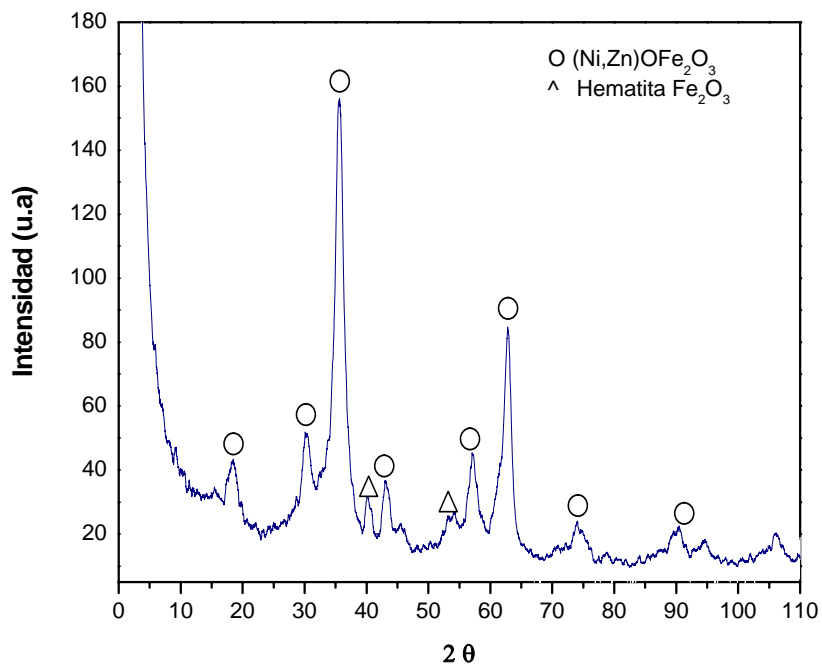
|           |     |      |      |   |       |       |       |              |
|-----------|-----|------|------|---|-------|-------|-------|--------------|
| <b>Y4</b> | 200 | 0.5  | 0.5  | 2 | 0.313 | 0.442 | 2.163 | Rojiza       |
| <b>Y5</b> | 200 | 0.75 | 0.25 | 2 | 0.611 | 0.149 | 2.159 | Negruczca    |
| <b>Y6</b> | 200 | 0.25 | 0.75 | 2 | 0.239 | 0.449 | 2.207 | Negro-Rojiza |

### 4.3.2.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

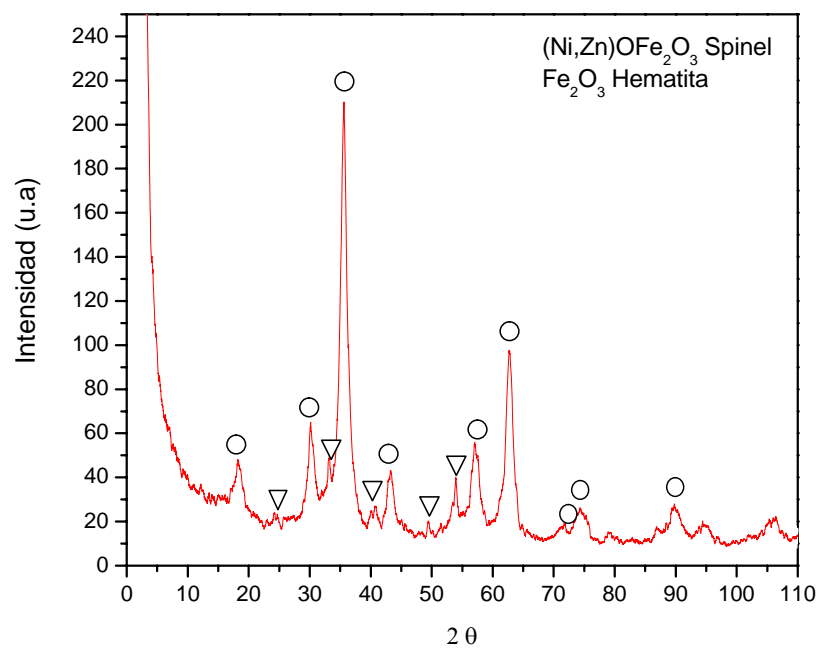
En la figura 4.3.2.1 se puede observar que los picos del patrón de difracción de los precipitados obtenidos en la mezcla de Ni/Zn/Fe a 170 °C coinciden en su mayoría con los de la ferrita espinela (Ni,Zn)O Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, El compuesto esperado. Si notamos las tres figuras 4.3.2.1,4.3.2.2 y 4.3.2.3 muestra la misma fase no importando a la temperatura que se encuentren, solo existe un poco más de ruido, pero las fases están muy bien definidas.



**Figura 4.3.2.1 Espectro DRX de polvos precipitados T =170 °C, Ni/Zn/Fe 0.75/0.25/2**



**Figura 4.3.2.2 Espectro DRX de precipitados obtenidos T =185 °C, Ni/Zn/Fe 0.5/0.5/2**



**Figura 4.3.2.2 Espectro DRX de precipitados obtenidos T =200 °C, Ni/Zn/Fe 0.5/0.5/2**

---

---

### 4.3.3.-ANÁLISIS DE LA TÉCNICA DEL MAGNETÓMETRO

Una de las técnicas que complementan el análisis de que si nuestros polvos son magnéticos o no, nos los proporciona esta técnica, de antemano al obtener nuestro polvos, se le realizo una prueba sencilla a través de una bala magnética que se le acerco a los polvos en el que se observa movimiento con el imán al alejarlo o acercarlo, observando que existe respuesta magnética. Procediendo a realizar una prueba más especifica y esta se realiza a través del magnetómetro VSM Controller Modelo 4500. El objetivo fue determinar la pureza de los polvos producidos por despojado hidrolítico y valorar las propiedades magnéticas.

Las propiedades magnéticas obtenidas para la curva de magnetización fueron: Densidad de Flujo ( $M_s$  en emu/g) Remanencia ( $B_r$  emu/g) y Coercitividad ( $H_c$  Oersted). Los resultados obtenidos son presentados en las tablas 4.3.3.1, 4.3.3.2. Dichas tablas presentan diferencias muy marcadas con respecto a la temperatura.

**Tabla 4.3.3.1.-RESPUESTA MAGNÉTICA DE LOS POLVOS PRODUCIDOS A 200 °C**

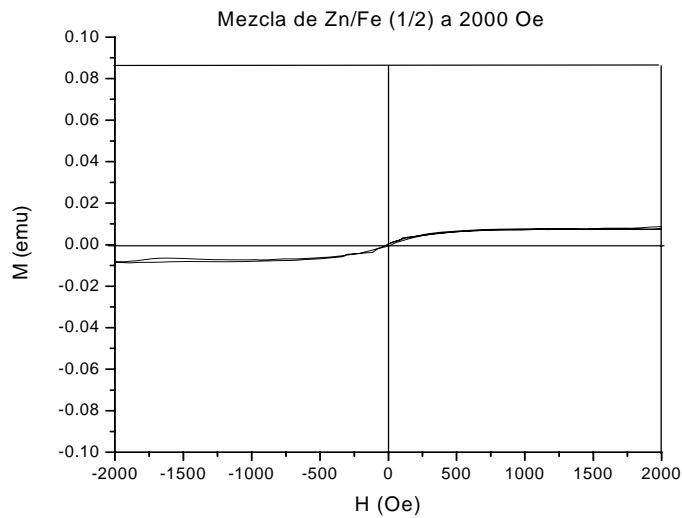
| Exp. | COMPOSICIÓN DE LAS MUESTRAS |         |         | Br (emu/g) | Hc<br>(Oe) | Ms<br>(emu/g) |
|------|-----------------------------|---------|---------|------------|------------|---------------|
|      | Fe                          | Zn      | Ni      |            |            |               |
| Y1C  | 2.19153                     | 0.13769 | 0.57501 | 0.6793     | 31.25      | 10.1053       |
| Y2C  | 2.27009                     | 0.09458 | 0.50028 | 0.4664     | 31.25      | 7.6959        |
| Y3C  | 2.33449                     | 0.17446 | 0.32384 | 0.8212     | 15.62      | 6.1131        |
| Y4A  | 2.24748                     | 0.39643 | 0.23235 | 0.39062    | 31.25      | 6.09375       |
| Y5A  | 2.15958                     | 0.14964 | 0.61132 | 0.6983     | 31.25      | 13.594        |
| Y6   | 2.20763                     | 0.44995 | 0.23830 | 0.1133     | 31.25      | 13.3363       |

|              |         |         |         |        |       |         |
|--------------|---------|---------|---------|--------|-------|---------|
| <b>Ni-Fe</b> | 1.96258 |         | 1.05613 | 1.037  | 15.62 | 15.0412 |
| <b>Zn-Fe</b> | 2.26385 | 0.60422 |         | 0.0170 | 15.62 | 0.1529  |

**Tabla 4.3.3.2.-RESPUESTA MAGNÉTICA DE LOS POLVOS PRODUCIDOS A 170 Y 185 °C**

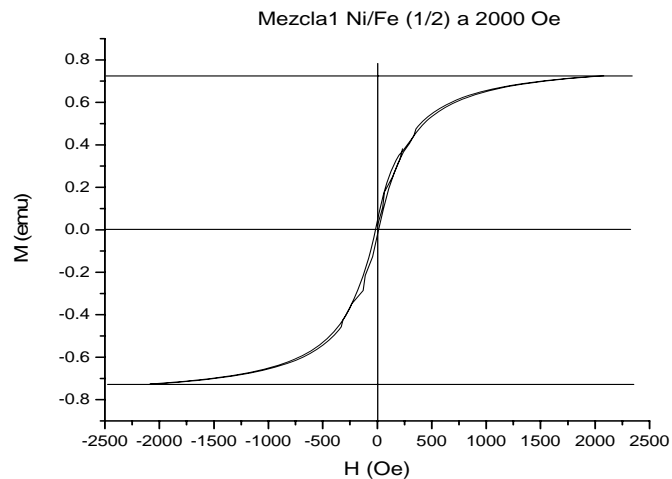
| Exp.        | COMPOSICIÓN DE LAS MUESTRAS |         |         | Br (emu/g) | Hc (Oe) | Bm (emu/g) |
|-------------|-----------------------------|---------|---------|------------|---------|------------|
|             | Fe                          | Zn      | Ni      |            |         |            |
| <b>Y1</b>   | 2.33427                     | 0.15172 | 0.48274 | 0.0789     | 31.25   | 4.9211     |
| <b>Y1-C</b> | 2.22592                     | 0.12514 | 0.53598 | 0.1857     | 31.25   | 5.2935     |
| <b>Y2B</b>  | 2.21174                     | 0.02497 | 0.64892 | 0.2637     | 31.25   | 5.9335     |
| <b>Y3B</b>  | 2.50402                     | 0.01048 | 0.23349 | 0.2329     | 31.25   | 2.7368     |
| <b>Y7</b>   | 2.11508                     | 0.42505 | 0.40234 | 1.08       | 15.62   | 10.5786    |
| <b>Y8</b>   | 2.11643                     | 0.32865 | 0.49671 | 0.7541     | 15.62   | 11.3122    |
| <b>Y9</b>   | 2.04338                     | 0.65729 | 0.27764 | 0.51567    | 31.25   | 8.8696     |

En la figura 4.3.3.1 se muestra como presenta una pequeñísima densidad de flujo, a pesar de que tiene una escala adecuada para representarse, porque si se dejaba todas a una misma escala solo mostraría una línea recta, lo cual nos indica que el zinc no es magnético, es paramagnético Presentando las misma propiedades de la curva de Hierro-Níquel es decir con una curva de histéresis suave.



**FIGURA.-4.3.3.1. MAGNETIZACIÓN VS COERCITIVIDAD DE LA MEZCLA HIERRO-ZINC A 200°C Y 2000 Oe**

En la grafica 4.3.3.2 se presenta la magnetización vs coercitividad de la mezcla de dos metales Hierro-Niquel la cual presenta una muy alta densidad de flujo, una excelente definición de la existencia un material suave por su delgada línea de coercitividad, además de tener una remanencia >1 donde estos datos se pueden observar en la tabla 4.3.3.1.

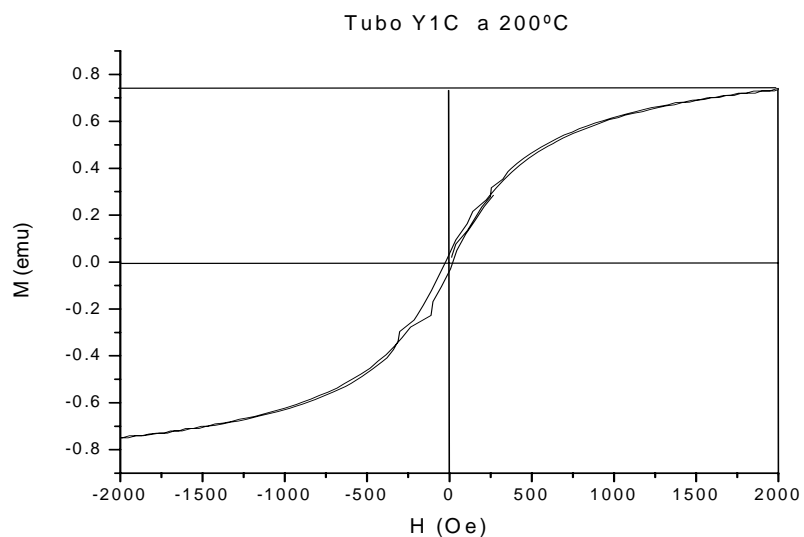


**FIGURA.-4.3.3.2.MAGNETIZACIÓN VS COERCITIVIDAD DE LA MEZCLA HIERRO-ZINC A 200°C Y 2000 Oe**

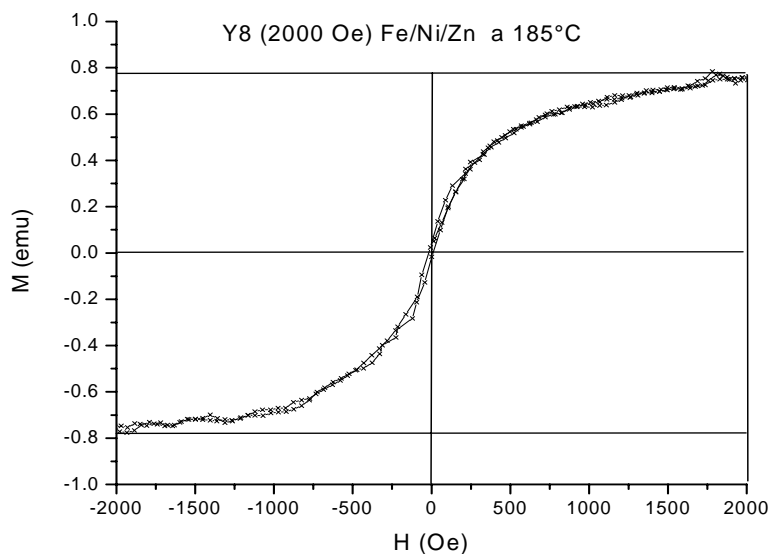
---

---

Al comparar la grafica 4.3.3.3 y 4.3.3.4 observamos que ambas tienen muy similar la tendencia de la densidad de flujo, es decir, tienen una variación de 0.76 a 0.79 a las dos de las temperatura empleadas, ambas se encuentran a 2,000 Oe y se encuentran bien definidas de que son materiales suaves. Casi nula remanencia



**FIGURA.-4.3.3.3 MAGNETIZACIÓN VS COERCITIVIDAD DE LA MEZCLA HIERRO-NÍQUEL-ZINC A 200°C**



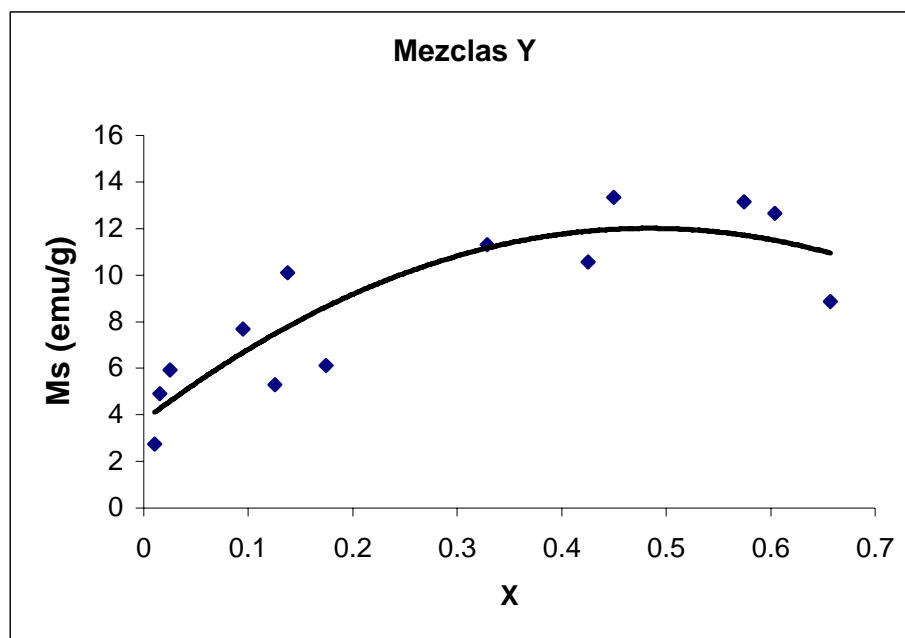
**FIGURA.-4.3.3.5 MAGNETIZACIÓN VS COERCITIVIDAD DE LA MEZCLA HIERRO-NÍQUEL-ZINC A 185°C**



---

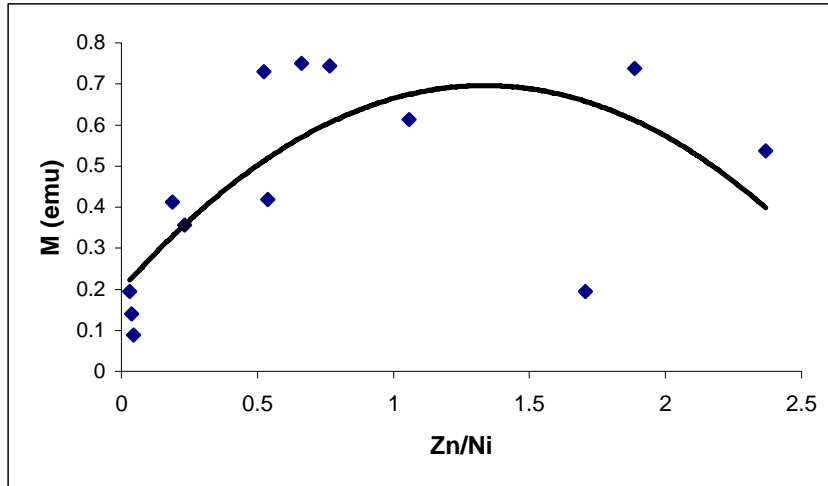
---

En la gráfica 4.3.3.7 se muestra la relación molar de zinc vs la magnetización existente en los polvos de la mezcla de Hierro/Níquel/Zinc la cual nos indica que existe una tendencia a existir muy buena magnetización al aumentar la relación molar de zinc, pero al rebasar la relación molar de 0.4 en Zn presenta la tendencia a disminuir conforme sigue aumentando la relación molar.

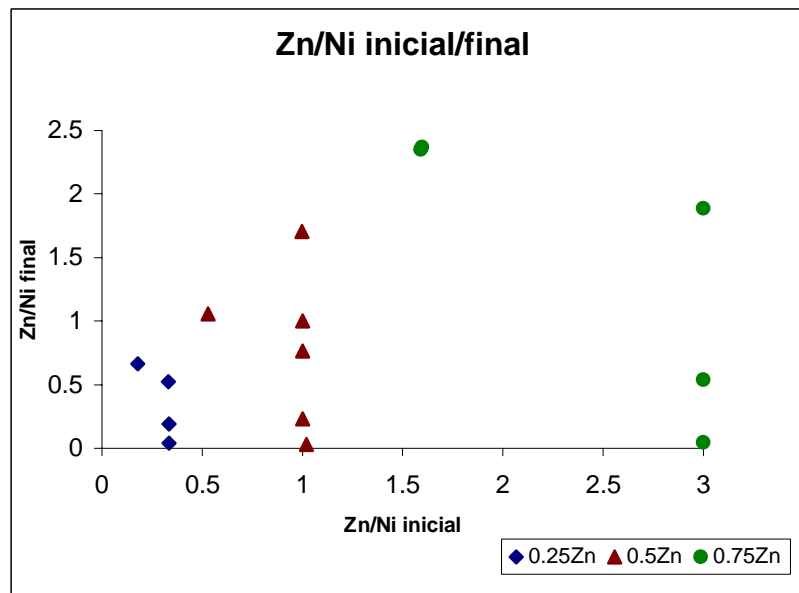


**Figura 4.3.3.7.- EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA DENSIDAD DE FLUJO CON RESPECTO LA RELACIÓN MOLAR DE ZINC**

Como podemos observar en la figura 4.3.3.8 se exhibe la misma tendencia de aumentar la magnetización como aumenta la relación molar de zinc/níquel y luego disminuir al aumentar la relación de zinc, es decir, en la relación más alta empleada (0.75 Zn) la tendencia muestra que disminuye, indicando que existe un límite de aceptación de zinc, pasando de el disminuye se observa como tiende a caer. Esto se debe a que el zinc desplaza de los sitios tetraédricos a los que estén ocupándolo para llegar el colocarse, lo que al principio lo beneficia en propiedades, pero aun determinado punto lo perjudica ya que hace que el material tienda a ser paramagnético, y sus propiedades cambien.



**Figura 4.3.3.8.- EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA DENSIDAD DE FLUJO CON RESPECTO LA RELACIÓN MOLAR DE ZINC ENTRE NÍQUEL.**



**Figura 4.3.3.9.- EFECTO DE LA RELACIÓN DE ZINC/NÍQUEL FINAL CON RESPECTO LA RELACIÓN MOLAR DE ZINC/NÍQUEL.**

En esta gráfica 4.3.3.9 se muestra una relación entre zinc-níquel inicial con respecto a la relación entre zinc-níquel final se presenta una tendencia que entre mayor sea la relación de zinc inicial, mayor será la relación final entre ellas, como lo muestra la figura, también mostrando que entre mayor sea la temperatura mas alto es la relación final. Si observamos también se

---

---

presenta una tendencia como curva entre los puntos tendiendo hacia a la izquierda no importando su relación molar.

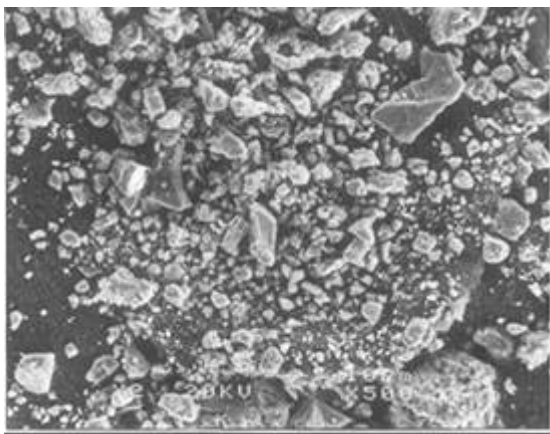
#### **4.3.4.-CARACTERIZACIÓN DEL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (MEB)**

Al tener ya los polvos se procede a realizar la técnica del MEB para conocer como se encuentran los polvos, es decir, que morfología, tamaño de partícula, las diferencias que presentan entre una composición y la otra, y finalmente la influencia de la temperatura. Por lo que primeramente se procede a montarlos en el portamuestra con cinta de grafito para que fijen los polvos y después se llevan a evaporarlos con oro y paladio para evitar que se magnetice el equipo y dañar el haz.

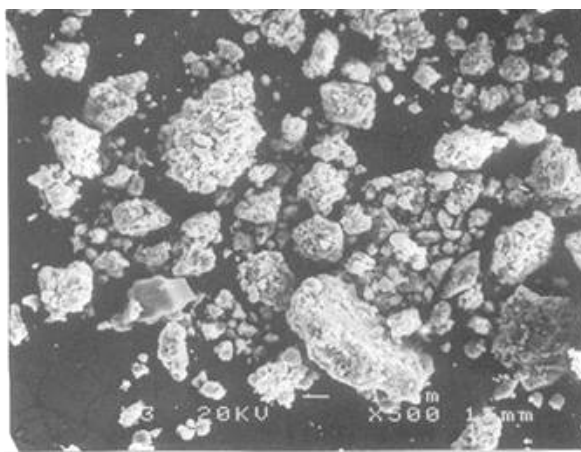
Las fotomicrografías fueron tomadas a tres diferentes temperaturas 170°C, 185°C y 200°C a las tres distintas relaciones molares, solo fueron colocadas las más representativas. El resto de ellas se colocaron en el apéndice A.

En la figura 4.3.4.1 se observa la mezcla de Fe/Ni/Zn a 170°C a la relación de 2/0.75/0.25 tomada a 500 aumentos, 20 KV y distancia de trabajo de 15 mm y donde presenta una morfología irregular un tamaño en un intervalo de 1 a 30  $\mu\text{m}$  y además presentando una forma en la mayor parte planar.

En la fotomicrografía a 185 °C se presenta la relación molar de Ni/Zn/Fe a 0.25/0.75/2, fue tomada a 500 aumentos, a un voltaje de 20 KV y una distancia de trabajo de 15 mm en esta fotomicrografía presenta mayor relación molar de zinc por lo que se observa su estructura de forma irregular y planar con algunos aglomeramientos dentro de la partícula de forma planar con un tamaño dentro del intervalo de 5 a 60  $\mu\text{m}$ .



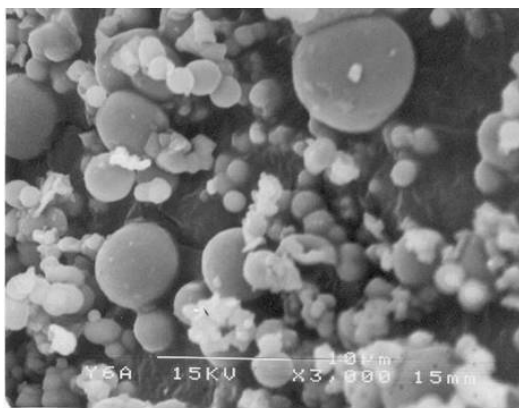
**Figura 4.3.4.1.-Micrografía de precipitados Ni/Zn/Fe = 0.75/0.25/2.  
T = 170°C(500 aumentos).**



**Figura 4.3.4.2.-Micrografía de precipitados Ni/Zn/Fe = 0.25/0.75/2. (a)  
T = 185°C a (500 aumentos).**

En la figura 4.3.4.3 se muestra la fotomicrografía tomada a una relación molar de 0.75Ni/0.25Zn/2Fe a 3000 aumentos con un voltaje de 15 KV y una distancia de trabajo de 15 mm, presentando una estructura más esférica con tamaño de partícula de 1-20  $\mu\text{m}$

Por lo que comparando las tres temperaturas y las tres fotomicrografías la que presenta mejor morfología es a 200 °C además de que la partícula se hace más fina al aumentar la temperatura, por que las dos primeras fotografías presentaban bajos aumentos y la última se presento a 3,000 aumentos.



**Figura 4.3.4.3** Micrografía de precipitados Ni/Zn/Fe = 0.75/0.25/2. (a)  
**T = 200 °C a 3,000 aumentos.**

En la tabla 4.3.4.1 se muestra las características principales de los precipitados obtenidos.

**Tabla 4.3.4.1.-MORFOLOGÍA DE LOS POLVOS OBTENIDOS**

| Exp. | T °C | Composición      | Morfología | Forma                    | Tamaño de Partícula |
|------|------|------------------|------------|--------------------------|---------------------|
| Y1   | 170  | 0.48/0.015/2.33  | Irregular  | Esférica y planar        | 2-15 μm             |
| Y2   | 170  | 0.62/0.014/2.24  | Irregular  | Planar                   | 1-30 μm             |
| Y3   | 170  | 0.27/0.012/2.48  | Irregular  | Planar                   | 5-60.5 μm           |
| Y7   | 185  | 0.40/0.42/2.11   | Irregular  | Esférica                 | 2-6 μm              |
| Y8   | 185  | 0.49/0.33/2.12   | Irregular  | Esférica y planar        | 1-60 μm             |
| Y9   | 185  | 0.29/0.54/2.11   | Irregular  | Planar Lisa y Aglomerada | 5-50 μm             |
| Y4   | 200  | 0.23/0.396/2.25  | Irregular  | Esférica y Ramificada    | 1-10 μm             |
| Y5   | 200  | 0.57/0.32/2.07   | Regular    | Esférica                 | 1.5-10 μm           |
| Y6   | 200  | 0.256/0.398/2.23 | Irregular  | Esférica y planar        | 1-10 μm<br>19 μm    |

Haciendo un análisis de las temperaturas y el tamaño de partícula se observa que entre menos temperatura se introduzca mayor es el tamaño

de partícula, lo que nos indica que le falto crecer al tamaño de grano formado.

#### 4.4.-DESPOJADO HIDROLÍTICO DE LAS MEZCLAS FE/MN/ZN

##### 4.4.1.-ANÁLISIS QUÍMICO

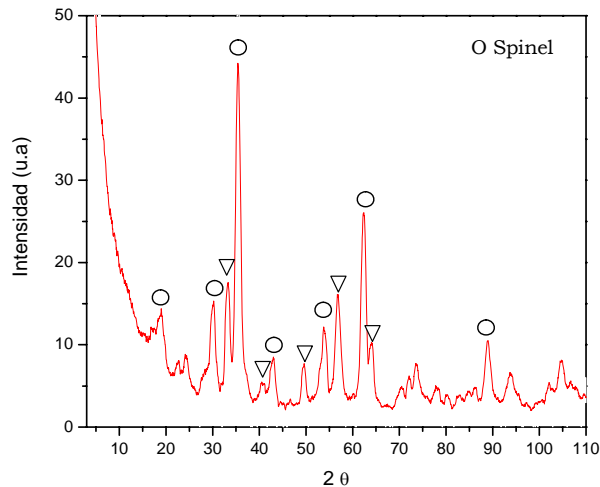
Como ya se había explicado con anterioridad esta técnica se realizó primeramente identificando la coloración de cada polvo, en el cual los polvos presentan tres tipos de coloración negruzca, rojiza y la combinación de ambas negro-rojiza; a diferentes temperaturas y diferentes relaciones molares, es decir no se sigue un patrón de temperatura, como se observa en la tabla 4.4.1. dicho análisis se obtiene a través del equipo de absorción atómica posteriormente realizando sus respectivos cálculos se obtiene la relación molar en el sólido observando que a menor temperatura (ver tabla 4.4.1) la relación molar del zinc esta baja pero se encuentra proporcional a lo que se introduce, pero para el manganeso se obtiene casi el 10% de lo que se introduce, es decir, precipitando una décima parte de la inicial, debiéndose tal vez a que el manganeso se oxida y no puede competir con los metales de Hierro o Zinc teniendo poco espacio para colocarse entre los sitios tetraédricos u octaédricos, por lo que se refleja que esta posibilidad puede estar presente sin importar en que relación molar se analice. Lo que indica la presencia de la coloración rojiza que precipita más hierro que cualquiera de los dos metales.

**Tabla.-4.4.1 COMPOSICIÓN DE LAS MEZCLAS MN/ZN/FE**

| EXP | T °C | RELACIÓN MOLAR EN SOLUCIÓN |      |    | RELACIÓN MOLAR EN SÓLIDO |       |       | COLORACIÓN |
|-----|------|----------------------------|------|----|--------------------------|-------|-------|------------|
|     |      | MN                         | ZN   | FE | MN                       | ZN    | FE    |            |
| Z1  | 200  | 0.5                        | 0.5  | 2  | 0.041                    | 0.367 | 2.395 | Rojiza     |
| Z2  | 200  | 0.75                       | 0.75 | 2  | 0.082                    | 0.258 | 2.439 | Rojiza     |

|           |     |       |       |   |       |       |       |              |
|-----------|-----|-------|-------|---|-------|-------|-------|--------------|
| <b>Z3</b> | 200 | 0.25  | 0.25  | 2 | 0.033 | 0.443 | 2.349 | Rojiza       |
| <b>Z4</b> | 185 | 0.5   | 0.263 | 2 | 0.059 | 0.440 | 2.333 | Negruczca    |
| <b>Z5</b> | 185 | 0.749 | 0.127 | 2 | 0.075 | 0.163 | 2.508 | Negruczca    |
| <b>Z6</b> | 185 | 0.25  | 0.398 | 2 | 0.030 | 0.550 | 2.279 | Negruczca    |
| <b>Z7</b> | 200 | 0.5   | 0.5   | 2 | 0.055 | 0.574 | 2.247 | Negruczca    |
| <b>Z8</b> | 200 | 0.75  | 0.75  | 2 | 0.027 | 0.458 | 2.343 | Negro-Rojiza |
| <b>Z9</b> | 200 | 0.25  | 0.25  | 2 | 0.064 | 0.236 | 2.466 | Negruczca    |

#### 4.4.2 -DIFRACCIÓN DE RAYOS X



**Figura 4.4.2.1 ESPECTRO DRX DE POLVOS PRECIPITADOS T =200°C, MN/ZN/FE 0.75/0.25/2**

#### 4.4.3.-ANÁLISIS DE LA TÉCNICA DEL MAGNETÓMETRO

Una de las técnicas que complementan el análisis de que si nuestros polvos son magnéticos o no, nos los proporciona esta técnica, de antemano al obtener nuestro polvos, se le realizo una prueba sencilla a través de una bala magnética acercándoseles a los polvos en el que se observa movimiento con el imán al alejarlo o acercarlo, observando que existe respuesta magnética. Procediendo a realizar una prueba más especifica y esta se realiza a través del magnetómetro VSM Controller Modelo 4500.

El objetivo fue determinar la pureza de los polvos producidos por despojado hidrolítico y valorar las propiedades magnéticas.

Las propiedades magnéticas obtenidas para la curva de magnetización fueron: Densidad de Flujo ( $M_s$  en emu/g) Remanencia ( $B_r$  emu/g) y Coercitividad ( $H_c$  en Oersted). Los resultados obtenidos son presentados en las tablas 5.3.1, y 5.3.2. Dichas tablas presentan diferencias muy marcadas con respecto a la temperatura.

**Tabla 4.4.3.1.-RESPUESTA MAGNÉTICA DE LOS POLVOS PRODUCIDOS A 200 °C**

| Exp.         | COMPOSICIÓN DE LAS MUESTRAS |         |         | Br (emu/g) | Hc (Oe) | Ms (emu/g) |
|--------------|-----------------------------|---------|---------|------------|---------|------------|
|              | Fe                          | Zn      | Mn      |            |         |            |
| <b>Z1</b>    | 2.48429                     | 0.24020 | 0.03335 | 0.51417    | 31.25   | 4.4561     |
| <b>Z2</b>    | 2.15492                     | 0.14741 | 0.08021 | 0.6229     | 31.25   | 6.9672     |
| <b>Z3</b>    | 2.38262                     | 0.39860 | 0.02747 | 0.4394     | 15.62   | 5.4141     |
| <b>Z7</b>    | 2.24467                     | 0.57365 | 0.05515 | 0.39393    | 7.81    | 5.49242    |
| <b>Z8</b>    | 2.27492                     | 0.55809 | 0.02952 | 0.07143    | 7.81    | 1.6429     |
| <b>Z9</b>    | 2.46639                     | 0.23644 | 0.06396 | 0.8925     | 3.9     | 7.1685     |
| <b>Fe-Mn</b> | 2.57430                     |         | 0.13854 | 0.9398     | 78.12   | 4.6215     |

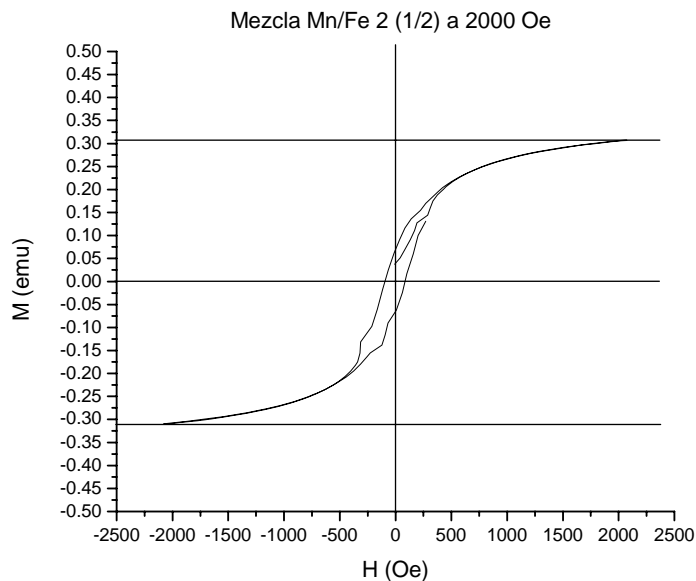
**Tabla 4.4.3.2.-RESPUESTA MAGNÉTICA DE LOS POLVOS PRODUCIDOS A 185 °C**

| Exp.      | COMPOSICIÓN DE LAS MUESTRAS |         |          | Br (emu/g) | Hc (Oe) | Ms (emu/g) |
|-----------|-----------------------------|---------|----------|------------|---------|------------|
|           | Fe                          | Zn      | Mn       |            |         |            |
| <b>Z4</b> | 2.396783                    | 0.35510 | 0.049724 | 0.7426     | 7.81    | 7.4257     |
| <b>Z5</b> | 2.517258                    | 0.15495 | 0.069161 | 0.9157     | 46.87   | 5.9524     |



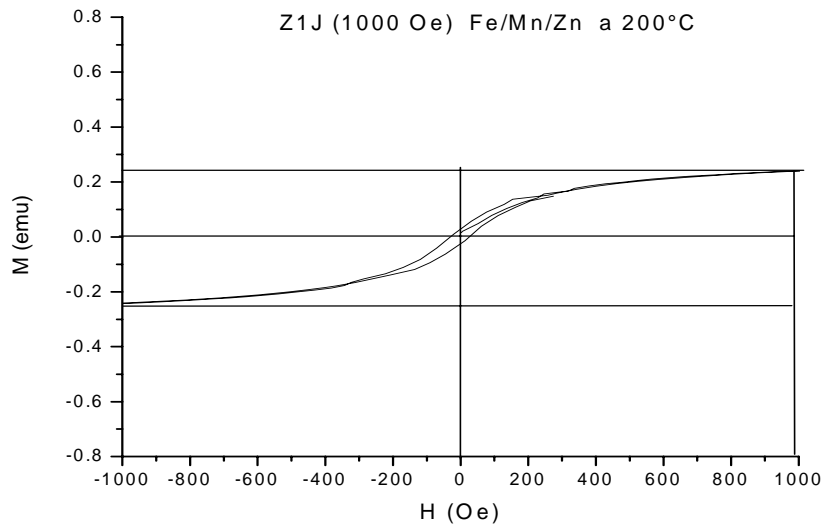
|            |          |         |          |        |      |        |
|------------|----------|---------|----------|--------|------|--------|
| <b>Z6A</b> | 2.279681 | 0.55025 | 0.030228 | 0.3825 | 7.81 | 3.4419 |
|------------|----------|---------|----------|--------|------|--------|

En la siguiente figura se 4.4.2.1 muestra una curva de histéresis para la mezcla de dos metales Fe/Mn como se puede observar presenta una pequeña magnetización, una alta coercitividad y más amplia la remanencia, es decir, comparándolos con los de Ni-Zn, además queso densidad de flujo llega apenas por encima de 0.3 emu. Los datos son mostrados en la tabla 4.3.3.2.



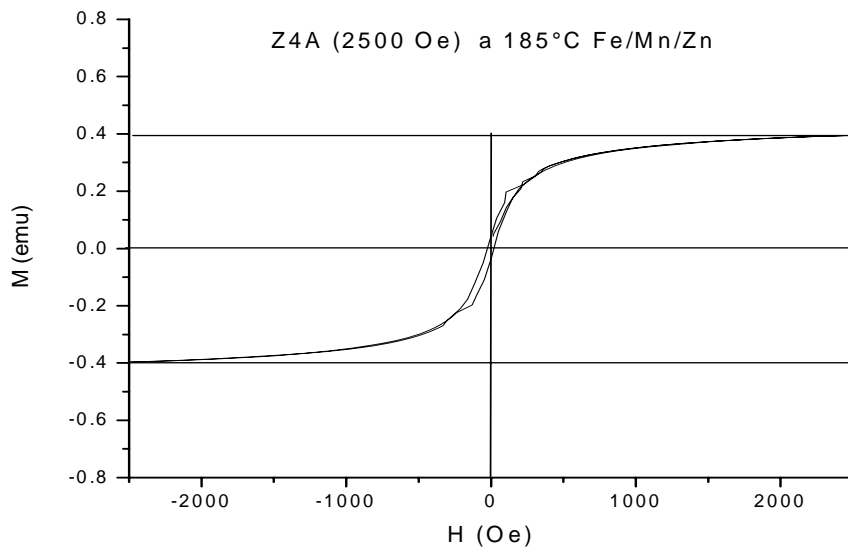
**FIGURA.-4.4.2.1 MAGNETIZACIÓN VS COERCITIVIDAD DE LA MEZCLA HIERRO-MANGANESO A 200°C**

En la siguiente figura 4.4.2.2 se muestra la magnetización vs coercitividad, de la mezcla Fe/Mn/Zn a 200°C presentando una curva con un ligero engrasamiento en el centro y además de un campo de magnetización bajo, esto debido a que precipita muy poquito manganeso y zinc como ya lo vimos en las graficas hierro-zinc su respuesta magnética es muy bajita si no es que casi nula por lo que presenta un comportamiento muy similar.



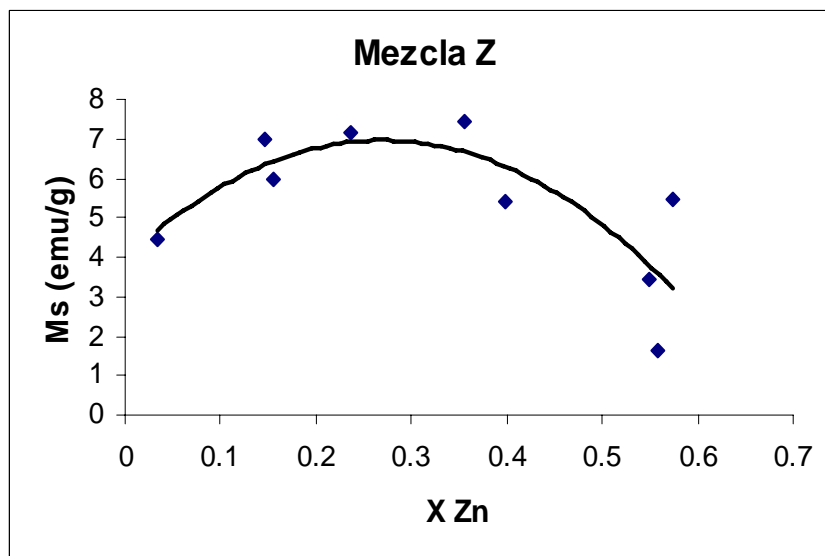
**FIGURA.-4.4.2.2 MAGNETIZACIÓN VS COERCITIVIDAD DE LA MEZCLA HIERRO-MANGANESO-ZINC A 200°C**

En la figura 4.4.2.3 se muestran las mismas condiciones de trabajo con excepción de que se trabaja a una temperatura menor (185°C) y comparándola con la anterior presenta mayor temperatura (200°C) y sin embargo esta última presenta menor magnetización. Para el caso de las figuras 5.3.1 y 5.3.2 se observa el mismo comportamiento aún sin importar la temperatura empleada; a excepción de que ahora la mezcla de manganeso presenta una densidad de flujo mayor de 0.25 a 0.4 emu, esto es debido a que su relación molar es menor en la composición de zinc, es decir, se colocó menor cantidad de zinc a la empleada a la figura 4.4.2.1 por que se hizo este corrimiento al bajar la relación molar de 0.5 a 0.263 con respecto a zinc.

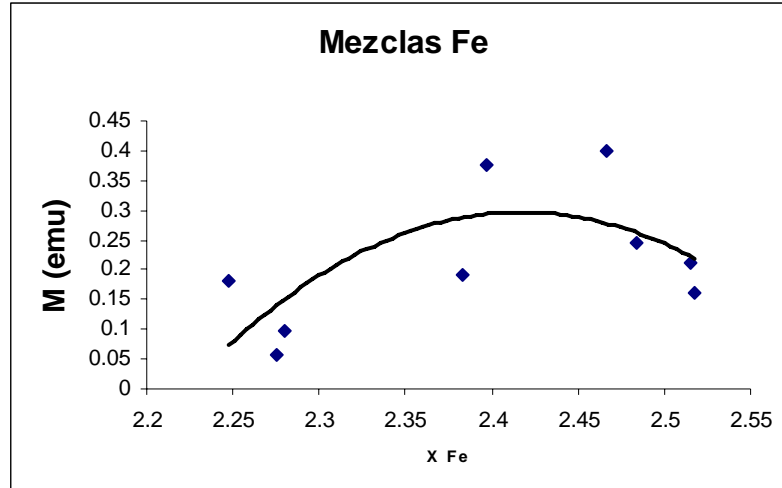


**FIGURA.-4.4.2.3. MAGNETIZACIÓN VS COERCITIVIDAD DE LA MEZCLA HIERRO-MANGANESO-ZINC A 185°C**

En ambas figuras 4.4.2.4 y 4.4.2.5 se presentan una tendencia a aumentar como va creciendo la relación molar de zinc, llegando a un punto máximo y luego tiende a disminuir entre mayor sea el aumento de la relación molar de zinc. Y lo mismo ocurre con la relación molar de hierro.

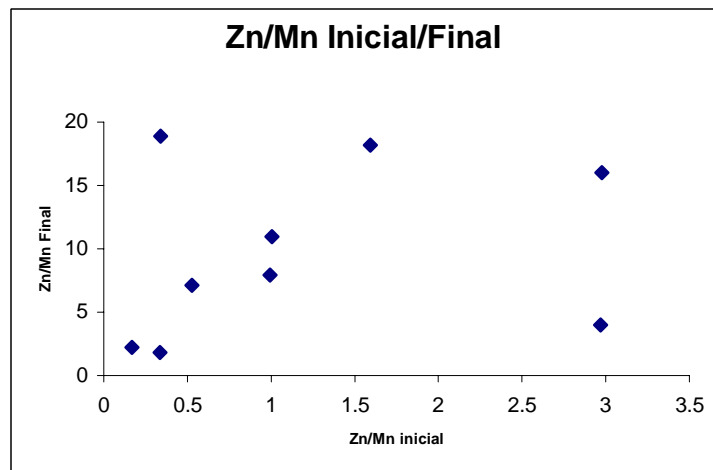


**Figura 4.4.2.4- EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA DENSIDAD DE FLUJO CON RESPECTO LA RELACIÓN MOLAR DE ZINC PARA LAS MEZCLAS Mn/Zn/Fe**



**Figura 4.4.2.5- EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA DENSIDAD DE FLUJO CON RESPECTO LA RELACIÓN MOLAR DE HIERRO PARA LAS MEZCLAS MN/ZN/FE**

En la figura 4.4.2.6 se muestra que presenta la relación molar de Zinc entre Manganeso inicial vs la relación molar de Zinc entre Manganeso final como se puede observar presenta una tendencia a aumentar conforme mayor sea dicha relación, es evidente de acuerdo a las tablas mencionadas los valores que representa cada uno que su tendencia tenía que ser de esa forma, es decir se introduce una cantidad de manganeso a las tres relaciones ya mencionadas (0.5, 0.75 y 0.25) proporcional al zinc, pero la cantidad de precipitado de manganeso es muy bajita.

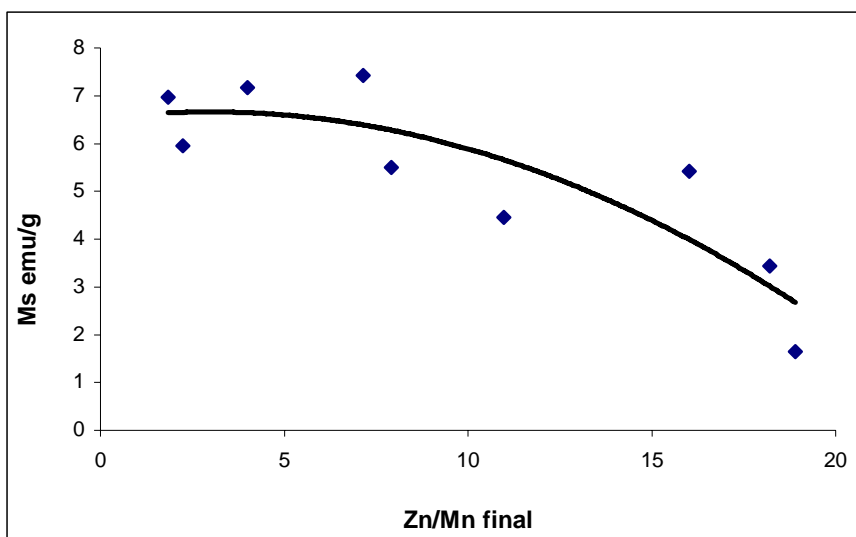


**Figura 4.4.2.6.- EFECTO DE LA RELACIÓN MOLAR ZN/MN INICIAL ENTRE LA RELACIÓN MOLAR DE ZN/MN FINAL**

---

---

En la figura 4.4.2.7 se presenta la relación molar de Zinc entre Manganeso final vs la magnetización como se puede observar presenta una tendencia a disminuir conforme mayor sea la relación existente, y la magnetización sea menor.



**Figura 4.4.2.7.- EFECTO DE LA RELACIÓN MOLAR Zn/Mn FINAL VS MAGNETIZACIÓN.**

#### **4.4.4.-CARACTERIZACIÓN DEL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO**

Esta técnica se realiza a través de colocar una pequeñísima parte de la muestra soportada en una cinta de grafito y colocada en portamuestra que es llevado a una evaporación con oro y paladio para evitar que la muestra se desprenda de la cinta de grafito y dañe el haz de electrones del equipo.

Estas fotomicrografías fueron tomadas dos temperaturas 185°C y 200°C en las diferentes relaciones molares, solo presentando las mejores y las se pueden observar en los apéndices.

En las siguientes microfotografías (4.4.1) se hace una comparación del tamaño de partícula que presentan ambas a la misma relación molar y a las dos diferentes temperaturas, también diferentes aumentos, porque

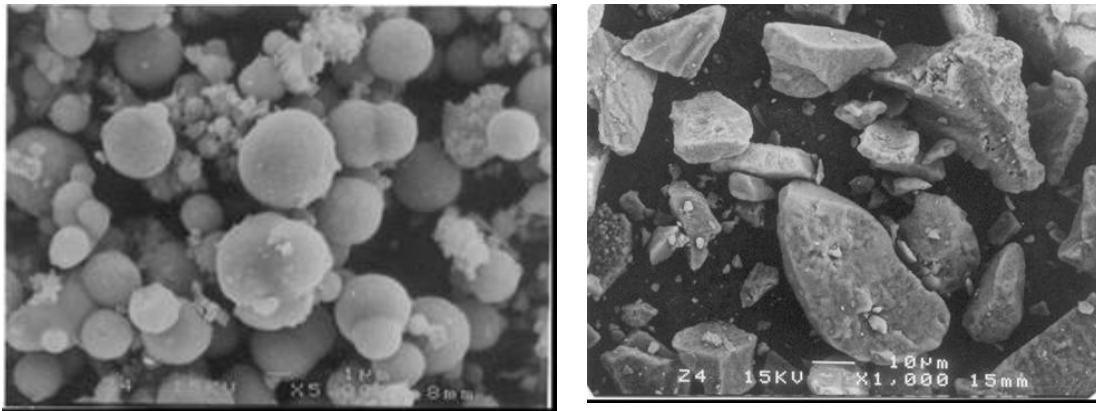
---

---

para la fotografía del inciso a) corresponde a 5,000 aumentos una distancia de trabajo de 8 mm un voltajes de 15 KV, y 200 °C; y la del inciso b) se encuentra a 1,000 aumentos una distancia de trabajo de 15 mm y un voltaje de 15 KV a una temperatura de 185°C aunque tiene una variaciones en las condiciones de trabajo como por ejemplo la distancia de trabajo esto se hizo para enfocar mejor a la muestra. Se observa que las partículas más esféricas y pequeñas corresponden a la temperatura más alta y la partículas en forma planar y enormes corresponden a la temperatura más baja.

La micrografía fue tomada a 15 KV, 5,000 aumentos y distancia de trabajo de 8 mm, , lo que nos indica que a 200°C las partículas son más esféricas y de tamaño más regular en comparación con las de 185°C que son muy grandes y de tamaño irregular junto con una forma planar.

Es decir, disminuye su tamaño conforme aumenta la temperatura, por lo que los polvos se vuelven más finos y esféricos. Los polvos a la mayor temperatura presentan también una especie de precipitados esto es que son partículas aglomeradas que se quedaron en el proceso de crecimiento.



A)

B)

**FIGURA 4.4.1.-MICROGRAFÍA DE PRECIPITADOS  $Mn/Zn/Fe = 0.75/0.25/2$ . (A)  $T = 200^{\circ}C$  (5,000 AUMENTOS). B)  $T = 185^{\circ}C$  (1000 AUMENTOS).**

En la tabla 4.4.2 se presenta las condiciones de las muestras realizadas a través del proceso de Despojamiento Hidrolítico.

**Tabla 5.2.1.-MORFOLOGÍA DE LOS POLVOS OBTENIDOS**

| <b>Exp.</b> | <b>T °C</b> | <b>Composición</b> | <b>Morfología</b> | <b>Forma</b>      | <b>Tamaño de Partícula</b> |
|-------------|-------------|--------------------|-------------------|-------------------|----------------------------|
| Z4          | 185         | 0.06/0.44/2.33     | Irregular         | Planar            | 5-60 µm                    |
| Z5          | 185         | 0.07/0.15/2.52     | Irregular         | Planar            | 1-60 µm                    |
| Z6          | 185         | 0.03/0.55/2.28     | Irregular         | Planar            | 2.5-106 µm                 |
| Z1          | 200         | 0.04/0.37/2.395    | Irregular         | Esférica          | 1-90 µm                    |
| Z2J         | 200         | 0.08/0.15/2.51     | Regular           | Esférica          | 1-10 µm                    |
| Z3J         | 200         | 0.03/0.44/2.35     | Regular           | Esférica          | 1-4 µm                     |
| Z7          | 200         | 0.05/0.57/2.25     | Irregular         | Esférica y planar | 1-28 µm                    |
| Z8          | 200         | 0.05/0.57/2.25     | Irregular         | Planar            | 2.5-82.5 µm                |
| Z9          | 200         | 0.06/0.24/2.47     | Regular           | Esférica          | 1-5 µm                     |

---

---

# CAPITULO V

## CONCLUSIONES

En el estudio realizado sobre el método de despojado hidrolítico para la obtención de ferritas tipo  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  y  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  se concluye lo siguiente:

- En cuanto a las soluciones carboxiladas, en sus espectros IR se encontró que las bandas correspondientes a la ligadura CO-Me son específicas para cada metal y que éstas desaparecen en las mezclas, dando paso a la aparición de dos bandas que confirman la presencia de complejos mixtos en las soluciones carboxiladas. Estos resultados, junto con los obtenidos de la caracterización de los polvos precipitados, indican que la precipitación de óxidos mixtos está fuertemente influenciada por las especies carboxiladas formadas antes de la reacción de hidrólisis.
- Se encontró que  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  precipita en todos los casos, con presencia de hematita a temperaturas bajas. Además de favorecer la formación de la fase espinel, la temperatura favorece la obtención de precipitados homogéneos de tamaño fino. Las curvas de histéresis son las esperadas para materiales magnéticamente suaves. La respuesta magnética de los productos se incrementa a medida que la relación Zn/Ni aumenta, lo que concuerda con la teoría de sustitución de níquel en la red cristalina.
- De acuerdo al análisis de Difracción de Rayos X (DRX) si se obtuvieron las ferritas mixtas las esperadas para Ni/Zn/ $Fe_2O_4$  teniendo la fase muy bien definida de la obtención de estas ferritas espinelas.
- En cuanto al sistema Mn/Zn/Fe, la baja precipitación de manganeso obtenida se debe al carácter multivalente del metal. A pesar de ello, los productos son magnéticos y la presencia de la fase espinel se confirma por difracción de rayos X; ahí, el porcentaje de hematita es más elevado que en sistema Ni/Zn, que se explica por la alta concentración de hierro en los productos.
- De acuerdo a la caracterización de por la técnica de Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) se concluye que para ambas ferritas a mayor temperatura 200°C se obtienen partículas más esféricas y más pequeñas del rango de 1-10  $\mu m$  para ambos casos.



---

---

## REFERENCIAS

1. Rice N.M. y Smith M.R., **Recovery of Zinc, Cadmium and Mercury (II) from Chloride and Sulphate Media by Solvent Extraction**, J. Appl. Chem. Biotechnol., **25** (1975), pp 379-420.
2. Gupta C.K. y Mukherjee T.K., **Hydrometallurgy in Extraction Processes, II** CRC Press, Boston, USA. (1990).
3. Demopoulos G.P. y Gefvert, D.L., **Iron (III) removal from base-metal electrolyte solutions by solvent extraction**, Hydrom., **12** (1984), pp 299-315.
4. Pérez N. Leticia, y Zepeda M. Yemi A., **Extracción por Solventes de Fe(III) y Zn en el Sistema  $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-ZnSO}_4]_{\text{AQ}}/[\text{Ácido Nafténico/Keroseno}]_{\text{ORG}}$** , Tesis Profesional para ser Ingeniero Químico Industrial, E.S.I.Q.I.E. - I.P.N México, (2002).
5. J. Rydberg, C. Musikas y G. R. Choppin, **Principles and Practices of Solvent Extraction**. Ed. Marcel Dekker, Inc. USA (1992).
6. A. J. Monhemius and G. Thorsen, **The application of hydrolytic stripping to the iron problem in hydrometallurgy**, Vol. 3, 80-91 Belgica, (1980).
7. **Ferrites Components and Accessories**, MMG Catalog, Sigue 1A, (1995).
8. Hendricks C. and Amarakoon V., **Processing of Mn.Zn Ferrites for High Frequency Switch-Mode Power Supplies**, Cer Bull. 70(5), (1991), pp 817.
9. Hernández Cruz Leticia E., **Extracción de algunos metales de transición mediante transporte facilitado**, Tesis de Doctor en Ciencias con especialidad en Metalurgia y Ciencia de los materiales E.S.I.Q.I.E.-I.P.N. México (1998).
10. Ritcey G.M. y Ashbrook A.W., **Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy Part II**. Elsevier, New York, (1979).
11. Rangel Salinas Elias, **Estudio Termodinámico del Sistema Cu(II), Fe(II), Fe(III)-H<sub>2</sub>O Solvente a 25°C**, Tesis de Maestro en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Metalúrgica E.S.I.Q.I.E. - I.P.N México, (2001).
12. Flores González Marco Antonio, **Obtención de zirconia estabilizada con Ytria mediante extracción con solventes utilizando tributil fosfato**, Tesis de maestro en ciencia con Especialidad en Ingeniería Metalúrgica E.S.I.Q.I.E.-I.P.N México, (2001).

- 
- 
13. Thorsen, G. and Monhemius, A.J., **Precipitation of metal values from organic media**, USA (1981), Patent 4282189.
  14. Monhemius, A.J., **Iron control by hydrolytic stripping in complex ore processing**, CEC contract MA1M-0052-C, London, U.K. (1991).
  15. Doyle-Garner, F.M. and Monhemius, A.J., **The hydrolytic stripping of carboxylate solutions containing iron**, in *Proc. 113<sup>th</sup> AIME Ann. Metg*, Los Angeles, USA (1984), SME paper 84-39.
  16. Monhemius, A.J., Teixeira, L.A.C. and Thorsen, G., **The precipitation of hematite from iron-loaded Versatic acid solutions by hydrolytic stripping**, in **Hydrometallurgical process fundamentals**, R.G. Bautista (ed.), Plenum Press, New York, USA (1984), 647-661
  17. Teixeira, L.A.C., **Kinetics of precipitation of ferric oxide from a carboxylic acid extractant**, Ph.D. Thesis, University of London, London, U.K. (1982)
  18. Teixeira, L.A.C. and Monhemius, A.J., **Kinetics of hydrolytic stripping of iron from Versatic acid solutions**, in **Proceedings ISEC '83**, A.I.Ch.E., Denver, USA (1983), 246-247.
  19. Monhemius, A.J., **The precipitation of metal values from cationic extractants**, in **Proceedings MINTEK 50, 2**, L.F. Haughton (ed.), Randburg, South Africa (1985), 599-609.
  20. Palacios B. Elia G., **The Precipitation of Ferrites by Hidrolytic Stripping** Ph.D. Thesis, University of London, London, (1994) pp. 14-16.
  21. Monhemius, A.J., **Iron removal from complex ore leach liquors by hydrolytic stripping**, CEC contract MSM 094 UK, London, U.K. (1985).
  22. Doyle, F.M. and Ye, W., **ZrO<sub>2</sub> powders from zirconium (IV) carboxylates**, *J. Metals*, **39** (1987), 34-37
  23. **Kirk-Othmer Enciclopedia of chemical technology**, 4 3<sup>rd</sup> ed., John Wiley & sons, New York, USA (1980).
  24. Mehrotra, R.C. and Bohra, R., **Metal carboxylates**, Academic Press, London, U.K. (1983).
  25. Doyle, F.M., **Hydrolytic stripping of mixed metal carboxylates**, Ph.D. Thesis, University of London, London, U.K. (1983).
  26. Exxon Mobil Chemical Europe, **Neo Decanoic Acid**, julio (2002).
  27. Product Data Sheet **Productos de funcionamiento Resolution Versatic 10 re emitido** Mayo (2002).
  28. Yogoro K y Takeshi T., Patent Japan 98,844. (1932)

- 
- 
29. Snoek, J. L; **New developments in ferromagnetic materials**; Elsevier New York. (1947).
  30. Néel, L., **Magnetic properties of ferrites –Ferrimagnetism and antiferromagnetism**, Ann.Phys., 3 (1948) pp 137-198.
  31. Richerson D.W., **Modern Ceramic Engineering, Part II** Processing of Ceramics, Marcel Dekker, Inc. (1982).
  32. Schaffer, Saxena, Antonolovich, Sanders, Warner., **Ciencia y Diseño de Materiales para Ingeniería**, 1ª Edición Ed. CECSA México (2000) pp. 511-521.
  33. Razzitte A.C., **Diseño de ferritas para el desarrollo de dispositivos pasivos en la frecuencia de microondas**, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires.
  34. Reynolds, T.G., **Ferritas, en Kirk-Othmer Enciclopedia de Tecnología Química, 9**, 3<sup>rd</sup> ed., John Wiley & sons, New York, USA (1980) pp 881-902.
  35. Snelling, E.C., **Soft Ferrites. Properties and Applications**, Butterworths, 2<sup>nd</sup> Ed., London, U.K. (1988).
  36. Smit, J. (ed), **Magnetic properties of materials** (Interuniversity electronics series13), Mc Graw-Hill, New York, USA (1971).
  37. ASM committe on magnetically soft materials, **Metals Handbook, 3**, 9<sup>th</sup> ed., ASM, Ohio, USA (1980) pp 597-614.
  38. Kulikowski, J., **Soft magnetic ferrites – Development or stagnation?**, J. Magn. Magn. Mat., **41** (1984), 56-62.
  39. Gordon, S.W., Influence of the character of iron oxide on the production of soft linear ferrites, in **Proc. Global Outlook for Iron Oxides in Hard and Soft Ferrite Manufg.**, Chicago, USA (1989).
  40. Roberts, J., **High frequency applications of ferrites**. The English University Press, U.K., (1960).
  41. Von ulock, W. H. (ed), Spinel ferrites, in **Handbook of microwave ferrites materials**, Academic Press, New York, USA (1965), 257-445.
  42. Hulburt Cornelius S. Jr. **Manual de Mineralogía de Dana** Ed. Reverte S.A. Barcelona (1985) pp.333-334.
  43. Trebble, R. S., Craik, D.J; **Magnetic Materials**; Wiley – Interscience, London, Englang (1969).
  44. Craik, Derek J.; **Electricity, Relativity and Magnetism, a unified text**; John Wiley and Sons, Chinchester, England (1999).
  45. Goldman A., **Modern Ferrite Technology**, Van Nostrand Reinhold, New York, (1990).

- 
- 
46. Boll R., ed. **Soft Magnetic Materials**, VAC Handbook, Heyden & Son Ltd, (1977).
  47. Bolton, W. **Electrical and magnetic properties of materials**, Longman Scientific & technical, Harlow, U.K. (1992).
  48. Smith, J. And Wijn, H.P.J., **Ferrites**, John Wiley & Sons, New York, USA (1959), Chapters VIII and XI.
  49. Gray, T.J., **Oxide Spinel, in High temperature oxides**, (Refractory materials, a series of monographs, 5) A.M. Alper (ed), Academic Press, New York, USA (1971), pp 77-107.
  50. Broese Van Groenou, A., Bongers. P.F. and Stuyts, A.L., **Magnetism, microstructure and crystal chemistry of spinel ferrites**, Mat. Sci.Eng., 3 (1968/69), pp317-392.
  51. Chen, C.W., **Magnetism and metallurgy of soft magnetic materials**, (Select Topics in Solid State Physics, 15), E.P. Wohlfarth (ed.), North-Holland (1977).
  52. Thompson, J.E., **The magnetic properties of materials**, Newnes Books, London, U.K. (1968) Chapter 3.
  53. Snoek, J.L., **Non-metallic magnetic materials of high frequencies**, Philips Tech, Rev., 8 (1946) pp 353-384.
  54. Jiles, D., **Introduction to magnetism and magnetic materials**, 1<sup>st</sup> ed., Champan and Hall, London, U.K. (1990), Chapters 12 and 13.
  55. Gopal, C. Manorama, V; Rao, J. **Preparation and characterization of ferrites as gas sensor materials..** J. of Mater. Sci. Lett. (19). (2000) p 775-778.
  56. Orna, M. **Chemestry and artist colors, Part III. Preparation and properties of artist pigments**, J. Chem. Educ. (57). (1980),p 267-268.
  57. Goldman, A., **Recent developments in soft ferrite processing**, in Proc. Glob. Outlook Iron Oxides in Hard and Soft Ferrite Manufacturing Process conf., Chicago, USA (1989).
  58. Sugimoto, Mitsuo., **The past, present, and future of future..**J.Am. Ceram. Soc. (82). (1999), p 269-280.
  59. Rosales, M<sup>a</sup>. I, **Propiedades magnéticas de ferritas suaves en función de la frecuencia..** Tesis F.Q. UNAM, México, Junio (1997).
  60. Ckarder, V.et. al.; **Efect of preparation conditions on formation of nanophase, Ni-Zn ferrites..** Journal of mangetism materials, No. 260, (2003) pp 88-194.
  61. Pechini, Maggio P., United States Patent. No. 3,330.697.(1967).

- 
- 
62. Verma, A., T.C. Goel, R.G. Mendiratta, R. G. Grupta; **High resistivity nickel-zinc ferrites by the citrate precursor method**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **192** (1999), pp 271-276.
  63. Albuquerque, Adriana S., Ardisson José D, Waldemar A.A. Macedo; **A study of nanocrystalline Ni-Zn ferrite – SiO<sub>2</sub> synthesized by sol-gel**; Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **192** (1999) pp 277-280.
  64. Zhenxing Yue, Ji Zhou, Longtu Li, Zhilun Gui; **Effects of MnO<sub>2</sub> on the electromagnetic properties of NiCuZn ferrites prepared by sol-gel auto-combustion**; Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **233** (2001) pp 224-229.
  65. DeGuire, M., et. al; United States Patent. No. 5,298,654 mar.29, (1994).