



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

**Escuela Superior de Ingeniería Química e
Industrias Extractivas**

**“OBTENCIÓN DE FERRITAS $Ni_{1-x}M_xFe_2O_4$ POR
DESPOJADO HIDROLÍTICO PARA SU APLICACIÓN
EN EL TRATAMIENTO DE PILAS AGOTADAS Ni-HM”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERIA METALURGICA**

PRESENTA

Ing. Yesenia Mar Santiago

DIRECTORA: Dra. Elia G. Palacios Beas



México D.F.

Enero, 2013



SIP-14

**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 11:00 horas del día 6 del mes de Diciembre del 2012 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE

para examinar la tesis titulada:

“Obtención de ferritas $Ni_{1-x}M_xFe_2O_4$ por despojado hidrolítico para su aplicación en el Tratamiento de pilas agotadas Ni-HM”

Presentada por el alumno:

MAR
Apellido paterno

SANTIAGO
Apellido materno

YESENIA
Nombre(s)

Con registro:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| B | 1 | 0 | 1 | 8 | 8 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|

aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

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

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

DRA. ELIA GUADALUPE PALACIOS BEAS

DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA

DR. CARLOS GÓMEZ YAÑEZ



DRA. MARÍA DE LOS ANGELES HERNÁNDEZ PÉREZ

DR. RICARDO GERARDO SÁNCHEZ ALVARADO

DR. JOSÉ ISRAEL BETANCOURT REYES

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO
SECCIÓN DE ESTUDIOS
PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES
DE INVESTIGACIÓN

DR. ROGELIO SOTELO BOYÁS



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 06 del mes de diciembre el año 2012, la que suscribe Yesenia Mar Santiago alumna del Programa de Maestría en ciencias en ingeniería Metalúrgica, con número de registro B101885, adscrito a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación – E.S.I.Q.I.E., manifiesta que la autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de la Dra. Elia Guadalupe Palacios Beas y cede los derechos del trabajo titulado “OBTENCIÓN DE FERRITAS $Ni_{1-x}M_xFe_2O_4$ POR DESPOJADO HIDROLÍTICO PARA SU APLICACIÓN EN EL TRATAMIENTO DE PILAS AGOTADAS Ni-HM”, 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 de la autora y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones ymars26@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.


Ing. Yesenia Mar Santiago

DEDICATORIAS

A mis papas, Norma y Alejandro, gracias por el amor, cariño, comprensión y apoyo que siempre me han brindado, son un ejemplo de fortaleza y valentía, los amo.

A mi hermano Chuy, porque sé que siempre estás ahí para mí incondicionalmente, eres el mejor hermano que Dios pudo haberme dado, te amo.

A mi hermana Ivonne y su pequeña Alexa, es una gran bendición poder contar con ustedes, gracias bom bom por soportar mi forma de ser y por darme la dicha de ser tía, las llevo siempre en el corazón.

A ti Eliud con todo mi amor, gracias por formar parte de mi vida y ser tu mi inspiración, por enseñarme a ver la vida de distinto modo, sin más te amo.

A mi tía Edy y su gran familia Jesús y Maia, gracias por el apoyo incondicional que siempre he recibido de ustedes, por quererme y apapacharme tanto en momentos difíciles, pero sobre todo por las lecciones de vida que de usted tía he recibido.

A la Dra. Elia por su apoyo y paciencia para la realización de esta tesis.

A mi mamá Pina que siempre me espera con los brazos abiertos.

A mi tía Rufy y mi prima Dey por todo el amor y cariño que de ustedes siempre he recibido.

Pero principalmente gracias a Dios, porque sin el nada de esto fuera posible.

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Politécnico Nacional, por permitirme desarrollarme profesionalmente y por ser mi segundo hogar.

Al CONACYT por el apoyo mediante la beca otorgada (CVU- 289827)

Al Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI).

Al Dr. Israel Betancourt por su valiosa ayuda en la caracterización de las muestras.

A la maestra Chelo, por su paciencia en la realización de los análisis de absorción atómica.

CONTENIDO

| | |
|---|----|
| <i>DEDICATORIAS</i> | 4 |
| <i>AGRADECIMIENTOS</i> | 5 |
| RESUMEN | 11 |
| ABSTRACT | 12 |
| CAPITULO I | 13 |
| INTRODUCCIÓN | 13 |
| CAPITULO II | 16 |
| ANTECEDENTES | 16 |
| 2.1 Pilas y baterías | 16 |
| 2.1.1 Consumo de pilas en México | 17 |
| 2.1.2 Recuperación de metales de pilas desechadas | 19 |
| 2.2. Ferritas: composición, estructura y propiedades | 24 |
| 2.2.1 Ferritas espinel | 26 |
| 2.3 Estado del arte | 29 |
| 2.4 Despojado hidrolítico | 34 |
| 2.5 Ácido Nafténico | 35 |
| 2.6 Ácido Neodecanoic® | 36 |
| CAPITULO III | 37 |
| DESARROLLO EXPERIMENTAL | 37 |
| 3.1 Técnicas de caracterización | 39 |
| 3.2 Preparación de soluciones acuosas | 39 |
| 3.2.1 Solución carboxilada de Ni + Me | 40 |
| 3.2.2 Soluciones carboxiladas de Fe | 41 |
| 3.3 Despojado hidrolítico | 44 |
| 3.4 Elaboración de ferritas con material electrodico de pilas | 45 |
| CAPITULO IV | 46 |
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 46 |
| 4.1 Soluciones carboxiladas Ni+M | 46 |
| 4.2 Soluciones carboxiladas de Fe (III) | 50 |

| | |
|---|----|
| 4.3 Soluciones carboxiladas Fe/ (Ni+M) = 2 | 52 |
| 4.4 Despojados hidrolíticos de naftenoatos Fe/ (Ni+M) = 2 | 54 |
| 4.4.1 Difracción de rayos X (DRX) | 56 |
| 4.4.2 Espectroscopia de infrarrojo | 58 |
| 4.4.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y Espectroscopia de energía dispersiva (EDS) | 62 |
| 4.4.4 Magnetometría de muestra vibrante (VSM) | 66 |
| 4.5 Despojados hidrolíticos de neodecanoatos Fe/(Ni + M) = 2 | 68 |
| 4.5.1 Difracción de rayos X (DRX) | 69 |
| 4.5.2 Espectroscopia infrarrojo (FTIR) | 71 |
| 4.5.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS) | 75 |
| 4.5.4 Magnetometría de muestra vibrante (VSM) | 78 |
| 4.6 Precipitación de sólidos a partir de material electroquímico de pila Ni-HM | 81 |
| CAPITULO V | 90 |
| CONCLUSIONES | 90 |
| REFERENCIAS | 92 |

INDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Estructura cristalina de la espinela (AB ₂ O ₄) | 26 |
| Figura 2 Curva de histéresis típica de un material magnéticamente suave. | 28 |
| Figura 3. Estructura de algunos ácidos nafténico con formula general C _n H _{2n+z} O ₂ , donde R es un alquilo | 35 |
| Figura 4. Estructura de ácido nafténico utilizado, z=-2 | 36 |
| Figura 5. Reacción de síntesis del ácido Neodecanoic® | 36 |
| Figura 6. Diagrama de desarrollo experimental | 38 |
| Figura 7. Preparación de soluciones carboxiladas Ni + Me (Me = Cd, Co, Cu, Mn y Zn) por extracción directa | 41 |
| Figura 8. Proceso de preparación de solución carboxilada de hierro, extracción directa. | 43 |
| Figura 9. Proceso de preparación de solución carboxilada de hierro, intercambio catiónico. | 43 |
| Figura 10. Capsula con la solución de reacción antes de someter a reacción. | 44 |
| Figura 11. Espectros FTIR de las soluciones carboxiladas (Ni+M) obtenidas variando pH de extracción con ácido nafténico | 47 |
| Figura 12. Espectro FTIR de la solución carboxilada (Ni+M) obtenida con ácido Neodecanoic® | 49 |
| Figura 13. Espectros FTIR de soluciones carboxiladas de Fe(III). (a) Extracción directa, ácido Neodecanoic®; (b) Extracción directa, ácido nafténico; (c) Extracción por intercambio con Ca, ácido nafténico | 52 |
| Figura 14. Espectros FTIR de las soluciones carboxiladas mixtas [Fe + (Ni + M)]. a) Ácido nafténico y b) ácido neodecanoic® | 53 |
| Figura 15. Espectro de DRX de sólidos precipitados con ácido nafténico; a) DH-NAF-2, b) DH-NAF-1, c) DH-NAF-3, d) DH-NAF-4 | 57 |
| Figura 16. Espectros FTIR de sólidos precipitados con ácido nafténico en la región lejana del IR | 60 |
| Figura 17. Soluciones carboxiladas antes y después del despojado hidrolítico, para a. nafténico | 60 |
| Figura 18. Micrografías de sólidos precipitados a) DH-NAF-3 y b) DH-NAF-4 | 62 |
| Figura 19. EDS cualitativo de muestra DH-NAF-3 | 63 |
| Figura 20. Micrografías de DH-NAF-4, tomadas a 3000X y 5000X en diferentes localizaciones. | 64 |
| Figura 21. Mapeo del sólido precipitado de DH-NAF-4, a 5000X, a partir de ácido nafténico. | 65 |
| Figura 22. EDS cualitativo de muestra DH-NAF-4 | 66 |
| Figura 23. Ciclo de histéresis de muestras; a) DH-NAF-4, b) DH-NAF-1, c)DH-NAF-2, d)DH-NAF-3, a partir de ácido nafténico | 68 |
| Figura 24. Espectro DRX de sólidos precipitados con ácido Neodecanoic® | 70 |
| Figura 25. Espectros FTIR en la región lejana de polvos obtenidos con ácido Neodecanoic®. t _{precalentamiento} = 3 min, espectros (a), (b) y (c); t _{precalentamiento} = 3 min, espectros (d), (e) y (f) | 73 |
| Figura 26. Regeneración de la fase orgánica en el despojado hidrolítico. (a) Acido neodecanoic® 33% (v/v) en keroseno; (b) Mezcla carboxilada (Fe,Ni,M)/neodecanoic; (c) Solución residual. | 74 |
| Figura 27. Comparación de Micrografía de muestra DH-NEO-3 y DH-NEO-6, tomada a X3000 | 76 |
| Figura 28. Micrografías DH-NEO-6, tomadas a 5000X y 10000X, en distintas localizaciones | 76 |
| Figura 29. Mapeo de muestra DH-NEO-6, segundo lote; a 5000X | 77 |
| Figura 30. Ciclo de histéresis de muestras DH-NEO-3, obtenidas a partir de ácido neodecanoic. | 80 |
| Figura 31. Comparación de ciclos de histéresis para; ferrita mixta a) DH-NEO-6 y ferrita simple de Ni b) DH-NEO-Ni | 80 |
| Figura 32. Espectros FTIR de mezcla de soluciones orgánicas para muestras procedimiento 1, a) DH-BAT-1 y procedimiento 2, b) DH-BAT-2. | 83 |
| Figura 33. Espectros FTIR de polvos precipitados. a) DH-BAT-1 | 84 |
| Figura 34. Difractogramas DRX de polvos obtenidos a partir de material electrodico. a) DH-BAT-1 Y b) DH-BAT-2. | 85 |
| Figura 35. Micrografías del sólido precipitado DH-BAT-1. Tomadas a 5000X, 10,000X y 50,000X | 85 |
| Figura 36. EDS de sólido precipitado (DH-BAT-1)/ primer método, a partir de material electrodico con a. Neodecanoic® | 86 |
| Figura 37. EDS cualitativo del polvo precipitado (DH-BAT-2)segundo método, a partir de material electrodico con a. Neodecanoic® | 86 |

| | |
|---|----|
| Figura 38. Mapeo de sólido precipitado DH-BAT-1 | 87 |
| Figura 39. Mapeo de sólido precipitado de muestra DH-BAT-2 | 88 |
| Figura 40. Curva de histéresis para a) DH-BAT-2 y b) DH-BAT-1 | 89 |

INDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1 Consumo de pilas alcalinas y C-Zn y baterías de Ni-Cd (piezas) ^[28] | 17 |
| Tabla 2 Calculo, consumo y contenido de contaminantes en baterías de telefonía celular (Ton) ... | 18 |
| Tabla 3. Procesos para la recuperación de metales de baterías primarias agotadas ^{[42]-[44]} | 21 |
| Tabla 4. Procesos para la recuperación de metales de baterías secundarias agotadas ^{[42]-[44]} | 22 |
| Tabla 5. Métodos para la síntesis de ferrita espinel ^[25] | 30 |
| Tabla 6. Reactivos utilizados..... | 37 |
| Tabla 7. Contenido de metales base en pilas Ni-HM agotadas | 40 |
| Tabla 8. Porcentajes de extracción en función del pH utilizando ácido nafténico. ORG/AQ=1 | 46 |
| Tabla 9. Asignación de bandas IR en los espectros de la figura 9..... | 48 |
| Tabla 10. Porcentajes de extracción en función del agente extractante. ORG/AQ=1, pH=6.8 | 48 |
| Tabla 11. Eficiencias de extracción de Fe (III) por diferentes métodos | 50 |
| Tabla 12. Calculo de volúmenes para mezcla de soluciones carboxiladas | 53 |
| Tabla 13. Bandas IR características de carboxilatos metálicos covalentes en las soluciones orgánicas (Fe+Ni+M), (Ni+M) y Fe (III). | 54 |
| Tabla 14. Condiciones de calentamiento para el despojado hidrolítico de naftenoatos..... | 55 |
| Tabla 15. Resultados obtenidos del análisis químico por AA (% mol) de los polvos obtenidos utilizando ácido nafténico | 56 |
| Tabla 16. Tamaño de cristalita de muestras obtenidas a partir de ácido nafténico | 58 |
| Tabla 17. Composiciones estimadas de las ferritas espinel sintetizadas. Base de cálculo $O_T = 4$.. | 61 |
| Tabla 18. Comparación de resultados obtenidos del análisis químico por AA (% mol) vs EDS (% atómico), ácido nafténico, para la muestra DH-NAF-4. | 66 |
| Tabla 19. Propiedades magnéticas de los polvos precipitados a partir de carboxilatos de ácido nafténico..... | 67 |
| Tabla 20. Identificación de muestras, sintetizadas a partir de ácido neodecanoico®..... | 68 |
| Tabla 21. Resultados obtenidos del análisis químico por AA (% mol) de los polvos obtenidos utilizando ácido neodecanoico®..... | 69 |
| Tabla 22. Tamaño de cristalita obtenido para cada muestra, a partir de ácido Neodecanoico® | 71 |
| Tabla 23. Bandas IR observadas en los espectros de los polvos obtenidos utilizando ácido Neodecanoico® como medio de reacción | 72 |
| Tabla 24. Composición estimada de las ferritas espinel sintetizadas utilizando ácido neodecanoico®. Base de cálculo $O_T = 4$ | 75 |
| Tabla 25. Magnetización de saturación, campo coercitivo, relación Fe/(Ni+M) y tamaño de cristalita para muestras obtenidas con carboxilatos de Neodecanoico® | 79 |
| Tabla 26. Condiciones óptimas para la obtención de ferritas fase espinel..... | 81 |
| Tabla 27. Composición del material electrodico, comparando resultados de AA y EDS. | |
| Composición del licor de lixiviación por AA..... | 82 |
| Tabla 28. Porcentajes del contenido de metales en el licor de lixiviación obtenidos | 82 |

RESUMEN

En la actualidad el consumo de baterías ha ido en aumento; los desechos que éstas generan contienen materiales valiosos que al no ser recuperados provocan serios daños al medio ambiente. Este trabajo se enfoca al desarrollo de una metodología para la obtención de ferritas espinel magnéticas $Ni_{1-x}M_xFe_2O_4$, mediante despojado hidrolítico de soluciones carboxiladas, para su aplicación en el tratamiento de material electrodico de pilas secundarias Ni/HM agotadas. El material contiene aproximadamente 50% de Ni, además de Cd, Cu, Zn, Mn, Co y tierras raras en menores porcentajes, por lo que es un recurso secundario de gran valor económico.

El estudio se llevó a cabo en tres etapas fundamentales, preparación de soluciones acuosas sintéticas, extracción por solventes con ácidos carboxílicos y despojado hidrolítico de las soluciones carboxiladas para la obtención del producto final. Las soluciones sintéticas fueron preparadas en base al contenido metálico del licor de lixiviación ácida de material electrodico de baterías Ni/HM agotadas, sin considerar el contenido de tierras raras en el mismo. En la etapa de extracción por solventes se determinó el nivel de pH adecuado para la preparación de las soluciones carboxiladas de metales divalentes, utilizando los ácidos nafténico y Neodecanoic® como agentes extractantes; asimismo, se analizó la extracción por solventes de Fe(III) mediante intercambio catiónico con calcio y extracción directa. El despojado hidrolítico de soluciones carboxiladas de relación molar $Fe/(Ni+M)=2$ se llevó a cabo a $200^{\circ}C$, $t = 2$ h y relación volumétrica de fases AQ/ORG = 10, en tubos de cultivo sellados, variando el tiempo de precalentamiento de las fases en contacto (1-7 min). Una vez determinadas las mejores condiciones para el procesamiento, la metodología desarrollada se aplicó al tratamiento del material electrodico de una pila NiHM agotada. Se utilizó microscopía electrónica de barrido (MEB) acoplado con espectroscopia de energía dispersiva (EDS), difracción de rayos X (DRX) y magnetometría de muestra vibrante (VSM) para la caracterización de los sólidos precipitados, además de espectroscopia de absorción atómica (AA) y de infrarrojo (FTIR) para la caracterización química de sólidos y soluciones.

De acuerdo a los resultados obtenidos, con ambos ácidos carboxílicos es posible obtener óxidos mixtos con estructura espinel. Sin embargo, con el ácido Neodecanoic® se producen materiales de mejores propiedades, con patrones de difracción mejor definidos, tamaños de cristalita de 16-22 nm, tamaño de grano homogéneo, y estequiometría cercana a la teórica, obteniéndose relaciones molares $Fe/(Ni + M) = 1.67 - 2.41$. Los materiales obtenidos utilizando carboxilatos derivados de ácido nafténico presentaron tamaños de cristalita de 12-22 nm, tamaño de grano heterogéneo, y estequiometría más alejada de los valores teóricos, con relaciones molares deficientes en Fe, $Fe/(Ni + M) = 1.1$ y 1.26 o con exceso (2.67). La saturación magnética y la coercitividad promedio de las ferritas obtenidas a partir de carboxilatos derivados de ácido Neodecanoic® son de 58.5 emu/g y 142 Oe respectivamente, mientras que las correspondientes a las ferritas obtenidas con naftenoatos son de 36.35 emu/g y 80.7 Oe en promedio. El método fue ratificado por dos métodos: preparando una ferrita de Ni con reactivos analíticos y otra a partir de material electrodico, obteniéndose en ambos casos la fase espinel de tamaño de grano homogéneo, M_s de 42 emu/g y H_c de 89 Oe para la sintética y $M_s = 45$ emu/g, $H_c = 83$ Oe para la obtenida del material electrodico. La similitud en propiedades magnéticas para estos materiales probablemente se deba a que en la extracción por solventes del material electrodico solo se extrae Ni y pequeñas cantidades de Cu y Zn, con lo que se confirma que las ferritas de Ni con sustitución parcial de metales divalentes presentan mejores propiedades magnéticas que la ferrita no sustituida.

ABSTRACT

Currently, the battery consumption has been increasing; the waste generated contain valuable materials that cause serious environmental damage if not recovered. This work is focused on the development of a methodology for obtaining magnetic spinel ferrites $Ni_{1-x}M_xFe_2O_4$ by hydrolytic stripping of carboxylate solutions for application in the treatment of electrode material of Ni/MH spent batteries. These materials contain about 50% Ni, plus Cd, Cu, Zn, Mn, Co and rare earth elements in minor percentages, representing an economically valuable secondary resource. The study was carried out in three basic stages, preparation of aqueous metal solutions, solvent extraction with carboxylic acids and hydrolytic stripping of carboxylate solutions to obtain the final product. Synthetic solutions were prepared based on the metal content of the acidic leach liquor of spent Ni/MH electrode material, not considering the rare earth elements content. In the solvent extraction step of divalent metals, the pH level suitable for the preparation of carboxylate solutions was determined, using naphthenic and neodecanoic® acids as extractant agents; the solvent extraction of Fe(III) was also analyzed by calcium exchange extraction and the direct method. The hydrolytic stripping of $Fe/(Ni + M) = 2$ carboxylate solutions was carried out at 200°C, $t = 2$ h and volumetric phase ratio AQ/ORG = 10, in sealed culture tubes, varying the preheating time of the two-phase system (1-7 min). Once the best conditions for the processing were determined, the developed methodology was applied to the treatment of the electrode material of one spent Ni/MH battery. Scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) and vibrating sample magnetometer (VSM) were used for the characterization of the precipitated solids, and atomic absorption (AA) and infrared (FTIR) spectroscopy were used for the chemical characterization of solids and solutions.

It was found that both carboxylic acids can be used for obtaining mixed oxides with spinel structure. However, the materials produced by using neodecanoic acid® possess improved properties, with better defined diffraction patterns, with 16-22 nm crystallite size, uniform grain size and stoichiometry close to theoretical value, with molar ratios $Fe/(Ni + M) = 1.67 - 2.41$. The materials obtained using naphthenic acid carboxylate derivatives had crystallite sizes from 12 to 22 nm, grain size heterogeneity, and far to theoretical stoichiometry, either iron deficient ($Fe/(Ni + M) = 1.1, 1.26$) or in excess (2.67). As a result, the magnetic saturation and the mean coercivity force of the ferrites obtained from neodecanoic® acid derivatives are 58.5 emu/g and 142 Oe, respectively, whilst those corresponding to the ferrites obtained using naftenoatos were 36.35 emu/g and 80.7 Oe average. The method was validated in two ways: by preparing a Ni ferrite using analytical reagents and by the processing of electrode material, obtaining the spinel phase in both cases, with homogeneous grain size, M_s of 42 emu/g and H_c of 89 Oe for the synthetic material and $M_s = 45$ emu/g, $H_c = 83$ Oe for the one obtained from electrode material. The similarity in magnetic properties for these materials are likely due to the similarity in their composition, since only Ni and small amounts of Cu and Zn were extracted from the electrode material, thereby confirming that Ni ferrites with partial substitution of divalent metals present best magnetic properties that the single Ni ferrite.

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

En la actualidad la industria del reciclaje se encuentra en pleno apogeo, generando investigación enfocada tanto a la disminución de la explotación de los recursos naturales, como a la reducción de la contaminación causada por el desecho de materiales peligrosos. En particular, las pilas agotadas son motivo de estudio por razones diversas, que van desde aquellos que buscan reutilizar sus componentes y disminuir la contaminación generada por su desecho hasta los enfocados al desarrollo de materiales funcionales. En este sentido, la obtención de ferritas espinel Mn/Zn mediante el procesamiento de baterías alcalinas y zinc-carbón ha despertado un interés creciente, generando un gran número de investigaciones en la última década^{[1]-[9]}. En el caso de las baterías secundarias con alto contenido de Ni, como las Ni-Cd y níquel hidruro metálico, Ni/HM, la investigación se enfoca principalmente a la recuperación de Ni y Cd en su estado elemental, además de la recuperación de tierras raras como sales^{[10]-[20]}. A la fecha, no existen reportes en la literatura sobre la obtención de ferritas a partir de pilas secundarias agotadas.

Las ferritas espinel son óxidos mixtos de fórmula general MFe_2O_4 , donde M representa uno o más cationes divalentes como Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , etc. Son materiales muy utilizados en la industria electrónica, debido principalmente a sus propiedades magnéticas, estabilidad química y fácil mecanización. A nivel industrial se fabrican mediante difusión sólida de los óxidos constituyentes. Propiedades tales como saturación magnética y conductividad eléctrica, están determinadas en gran parte por la composición del material y la estructura electrónica de los iones que lo componen, mientras que la

permeabilidad y la fuerza coercitiva dependen mayormente de su microestructura, que ésta a su vez dependen del método utilizado para su fabricación. Esto explica la diversidad de ferritas simples, binarias o multicationicas utilizadas en aplicaciones tecnológicas, además del gran número de investigaciones reportadas en la literatura, enfocadas tanto al estudio de sus propiedades como al desarrollo de métodos alternos al tradicional para sintetizarlas. Entre estos métodos, se encuentra el despojado hidrolítico.

El método de despojado hidrolítico involucra la precipitación de óxidos o hidróxidos mediante una reacción de hidrólisis entre carboxilatos metálicos y agua, a temperaturas moderadas (130-200°C). Los productos de la reacción dependen fuertemente de la composición y naturaleza de las especies carboxiladas involucradas: ferritas espinel mixtas $(\text{Zn},\text{Ni})\text{Fe}_2\text{O}_4$ precipitan mediante la hidrólisis de carboxilatos ternarios Zn/Ni/Fe^[21], mientras que mezclas de las ferritas simples ZnFe_2O_4 y NiFe_2O_4 se obtienen cuando los complejos en solución son los binarios Zn/Fe y Ni/Fe^[22].

En el grupo de investigación donde se realizó el presente trabajo, se han obtenido ferritas $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ a partir de reactivos analíticos. En el primer caso, la ferrita se obtiene mediante la calcinación de precursores previamente obtenidos por precipitación en fase acuosa^{[23],[24]}[21]; en el segundo, mediante despojado hidrolítico de soluciones carboxiladas^{[21]-[23]}. Asimismo, ferritas base níquel, $\text{Ni}_x\text{Me}_{1-x}\text{TR}_y\text{Fe}_{2-y}\text{O}_4$, se sintetizaron aplicando el método de precipitación en fase acuosa a los licores de la lixiviación ácida de material electrodico de pilas Ni/HM^[25].

En base a lo anterior, el objetivo del presente trabajo es desarrollar una metodología para la obtención de ferritas $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ mediante despojado hidrolítico de soluciones carboxiladas, para su aplicación en el tratamiento de material electrodico de pilas secundarias Ni/HM) agotadas. Para lograr lo anterior, se plantean los siguientes objetivos específicos.

- Determinar el nivel de pH adecuado para la preparación de soluciones carboxiladas (Ni+M) por extracción por solventes, en base al contenido de metales divalentes del material electrodico.
- Analizar el efecto del ácido carboxílico utilizado, nafténico y Neodecanoic[®], sobre la eficiencia de extracción de los metales y las especies formadas en las soluciones carboxiladas (Ni+M).
- Analizar la eficiencia de extracción de Fe (III) en función de la técnica de extracción utilizada, directa y por intercambio catiónico con calcio, para la preparación de soluciones carboxiladas de Fe (III).
- Obtener ferritas espinel $Ni_{1-x}M_xFe_2O_4$ mediante despojado hidrolítico a 200°C de soluciones carboxiladas de composición $Fe / (Ni+M) = 2$, analizando el efecto del tiempo de calentamiento del sistema para alcanzar la temperatura de reacción, sobre la composición, morfología, tamaño de partícula, estructura cristalina y propiedades magnéticas de los óxidos mixtos obtenidos.
- Obtener ferritas espinel $N_{1-x}M_xFe_2O_4$, aplicando la metodología desarrollada al material electrodico de una pila Ni/HM agotada.

Para alcanzar los objetivos planteados, se utilizaron soluciones acuosas sintéticas, de contenido metálico similar al licor de lixiviación ácida de material electrodico de baterías Ni/HM agotadas ^[25], sin considerar el contenido de tierras raras en el mismo. La reacción de despojado hidrolítico se llevó a cabo en tubos de cultivo sellados. Para la caracterización química de sólidos y soluciones se utilizó espectroscopia de absorción atómica (AA) y espectroscopia de infrarrojo a transformada de Fourier (FTIR). Los sólidos precipitados fueron caracterizados mediante microscopia electrónica de barrido (MEB), espectroscopia de energía dispersiva (EDS), difracción de rayos X (DRX) y magnetometría de muestra vibrante (VSM).

CAPITULO II

ANTECEDENTES

2.1 Pilas y baterías

Una celda galvánica es un dispositivo para obtener trabajo eléctrico a partir de una reacción de transferencia de carga. Tanto pila como batería son términos provenientes de los primeros tiempos de la electricidad, en los que se unían varias celdas para aumentar la magnitud de los fenómenos eléctricos y así poder estudiarlos sistemáticamente: en el primer caso, se colocaban una encima de otra (apiladas) y en el segundo, se adosaban lateralmente (en batería). En la actualidad, la característica más importante de estos aditamentos es la reacción de transferencia de carga que se lleva a cabo, que puede ser reversible o irreversible.

Las pilas o baterías se clasifican entonces, de acuerdo al tipo de reacción involucrada, en primarias o desechables y secundarias o recargables. Las pilas primarias son desechables debido a que sus componentes químicos, una vez que se convierten en energía eléctrica ya no pueden recuperarse (reacción irreversible). En las pilas secundarias, en cambio, se lleva a cabo una reacción reversible, por lo que se desechan proporcionalmente en menor volumen que las primarias. El número de ciclos de carga-descarga que una pila secundaria puede soportar depende de su tipo y tamaño, así como de las condiciones de funcionamiento, por lo que este número puede variar desde menos de un centenar hasta varios millares^[26]. En particular, las pilas o baterías de Ni-hidruro metálico, Ni/HM, pueden someterse a alrededor de 1000 ciclos de carga-descarga, superior

al correspondiente a las pilas Ni-Cd (≈ 500 ciclos)^[25], por lo que su consumo ha ido en aumento en los últimos años.

2.1.1 Consumo de pilas en México

Una gran diversidad de aparatos eléctricos y electrónicos de uso común emplean baterías como fuente de energía (computadoras, teléfonos, calculadoras, radios, linternas, relojes, cámaras fotográficas, juguetes, etc)^[26], razón por la cual el consumo de pilas a nivel mundial ha ido en aumento en los últimos años. En México, la Asociación Mexicana de Pilas, A.C. (AMEXPILAS)^[27] reporta que el consumo de pilas aumentó de 592 millones en 1996 a 609 millones en 2006.

En la Tabla 1 se presenta información obtenida de la página web de INEGI sobre producción e importación de pilas, a la que se le sumaron otros datos provenientes de los anuarios estadísticos y de la base de datos sobre importaciones y exportaciones disponibles en BANCOMEXT; el periodo analizado va de 1988 a 1998^[28]. Como puede observarse, el número de piezas por habitante no parece seguir una tendencia, sin embargo es difícil calcular el total de pilas consumidas por habitante, ya que no se tienen datos exactos de las pilas de procedencia ilegal. Por otro lado, calcular el volumen real consumido de pilas secundarias, como las baterías Ni-HM, es muy difícil ya que éstas generalmente vienen incluidas en los aparatos (cámaras de video, teléfonos celulares, etc.) y no se ven reflejadas en las estadísticas oficiales.

Tabla 1 Consumo de pilas alcalinas y C-Zn y baterías de Ni-Cd (piezas)^[28]

| AÑO | HABITANTES* | PRODUCCIÓN E IMPORATACIÓN DE | | PIEZAS POR HABITANTE |
|------|-------------|------------------------------|------------------|----------------------|
| | | ALCALINAS Y C – Zn | BATERIAS Ni – Cd | |
| 1988 | 77,434,974 | 367,723,817 | 16,353,654 | 4.96 |
| 1994 | 89,616,946 | 520,230,064 | 3,134,901 | 5.84 |
| 1995 | 91,120,433 | 365,799,992 | -43,233,659** | 4.00 |
| 1996 | 92,646,700 | 402,748,600 | 26,205,621 | 4.63 |
| 1997 | 94,129,047 | 525,146,644 | 79,213,605 | 6.42 |
| 1998 | 97,329,435 | 416,215,259 | 81,138,154 | 5.11 |

Promedio de consumo de pilas por habitante para la década de 1990

* Número de habitantes se proyectó a partir de la información presentada Conapo, 1998. ** Según los datos oficiales en 1995 la exportación de estas baterías fue de 57, 088, 937 piezas, mientras que la importación fue de tan solo 13, 145, 330.

De acuerdo con datos de INEGI, hasta principios de 2001, las pilas secundarias de mayor consumo eran las Ni-Cd; para 2002, el consumo de dichas pilas empezó a disminuir, incrementándose el consumo de las pilas de ion-litio y Ni-MH, de tecnología más avanzada. En la Tabla 2 se observa el consumo y contenido de contaminantes en baterías de telefonía celular en el período 1995-2003. Otras fuentes indican que la demanda de baterías Ni-HM en 2010 fue de alrededor del 30% ^{[29],[30]} del total.

Tabla 2 Calculo, consumo y contenido de contaminantes en baterías de telefonía celular (Ton)

| AÑO | NÚMERO DE USUARIOS | INCREMENTO ANUAL DE USUARIOS | TIPO DE BATERIA | PESO PROM. (Kg) | TON. | CONTENIDO DE Cd (18%) | Ni (20% EN Ni-Cd; 25% EN Ni-MH) | COMPUESTOS CON LITIO (25%) |
|----------------|--------------------|------------------------------|-----------------|-----------------|----------|-----------------------|---------------------------------|----------------------------|
| 1995 | 688,513 | 688,513 | Ni-Cd | 0.14 | 96.39 | 17 | 19 | - |
| 1996 | 1,021,900 | 333,387 | Ni-Cd | 0.13 | 43.34 | 8 | 9 | - |
| 1997 | 1,746,972 | 725,072 | Ni-Cd | 0.12 | 87.01 | 16 | 17 | - |
| 1998 | 3,349,475 | 1,602,503 | Ni-Cd | 0.1 | 160.25 | 29 | 32 | - |
| 1999 | 7,731,635 | 4,382,160 | Ni-Cd | 0.09 | 394.39 | 71 | 79 | - |
| 2000 | 14,073,741 | 6,342,106 | 50% Ni-Cd | 0.08 | 253.68 | 46 | 51 | - |
| | | | 50% NiMH | 0.09 | 285.39 | 71 | - | - |
| 2001 | 21,757,090 | 7,683,349 | 50% Ni-Cd | 0.07 | 268.92 | 48 | 54 | - |
| | | | 25% NiMH | 0.085 | 163.27 | - | 41 | - |
| | | | 25% Ion-Li | 0.06 | 115.25 | - | - | 29 |
| 2002 | 25,928,263 | 4,171,173 | 30% Ni-Cd | 0.07 | 87.59 | 16 | 18 | - |
| | | | 40% NiMH | 0.045 | 75.08 | - | 19 | - |
| | | | 30% Ion-Li | 0.04 | 50.05 | - | - | 13 |
| A mayo de 2003 | 27,164,729 | 1,236,466 | 15% Ni-Cd | 0.07 | 12.98 | 2 | 3 | - |
| | | | 50% NiMH | 0.045 | 27.82 | - | 7 | - |
| | | | 35% Ion-Li | 0.035 | 15.15 | - | - | 4 |
| totales | | 27,164,729* | | | 2,136.58 | 253 | 419 | 46 |

* Fuente: SCT. Dirección General de Políticas y Normas de Comunicaciones.

La información presentada hace evidente, por un lado la alta demanda de los metales constituyentes para la fabricación del alto volumen de pilas y baterías requerido y por otro, el desperdicio involucrado si las pilas desechadas no son sometidas a procesos de reciclaje.

2.1.2 Recuperación de metales de pilas desechadas

Las pilas proporcionan cierta cantidad de electricidad que permite mover pequeños motores y dispositivos electrónicos; esta ventaja favorable se contrapone a los efectos negativos de los componentes químicos empleados en su producción, ya que la mayoría son metales pesados que, liberados al medio ambiente, producen problemas de contaminación.

Cuando las pilas son arrojadas con el resto de la basura domiciliaria, son vertidas en basureros, ya sea a cielo abierto o a rellenos sanitarios, donde sufren la corrosión de sus carcasas afectadas internamente por sus componentes y externamente por la acción climática y por el proceso de fermentación de la basura, especialmente la materia orgánica, que al elevar su temperatura hasta los 70° C, actúa como un reactor de la contaminación. Cuando se produce el derrame de los electrolitos, los metales pesados son arrastrados, contaminando toda forma de vida (vegetal y animal). El mecanismo de movilidad a través del suelo se ve favorecido porque los metales se encuentran en su forma oxidada, acelerándose en terrenos salinos o con pH muy ácido^{[27]-[31]}. El problema de contaminación es mayor cuando las pilas son arrojadas a terrenos baldíos, acequias, caminos vecinales, cauces de agua, etc. Para imaginar la magnitud de la contaminación producida, basta con saber que las pilas son las causantes del 93% del contenido de mercurio en la basura doméstica, así como del 47% del Zinc, del 48% del Cadmio y del 22% del Níquel^[32].

Además de los problemas derivados del desecho de pilas agotadas en cuanto a la contaminación generada y la toxicidad de sus componentes, es necesario mencionar el inherente al agotamiento progresivo de las materias primas necesarias para su fabricación, que puede resultar en un aumento de los costos de producción a tal grado que, aun cuando hubiese mineral en depósitos, resultase incosteable su explotación. El reciclaje y otras medidas de conservación de los recursos pueden reducir la necesidad de extraer minerales del suelo. Mientras más sombríos sean los prospectos de producción primaria, más

importante será el papel que cumpla el reciclaje (para los productos minerales que se pueden reciclar), y viceversa^[33].

En cuanto a la disponibilidad de recursos minerales, se estima que de la corteza terrestre solo se ha explotado la parte superficial; en promedio la profundidad media de explotación de los yacimientos es de alrededor de 300 metros, cuando la densidad de éstos se mantiene constante aproximadamente hasta 3,000 metros^[34]. Si bien esto indicaría que se cuenta aún con el suficiente mineral para muchos años, la problemática va más allá: la creciente demanda debido a la exigencia de crecimiento y desarrollo, el enorme incremento de la población mundial, que en el 2000 fue de 6,100 millones de habitantes, y para 2050 se proyecta que llegue a 9,300 millones aproximadamente^[35], hacen pensar en la idea de que con la producción con la que se cuenta y se calcula para los próximos años, exista un déficit de materiales, principalmente para países mayormente desarrollados, que son los que más exigen de materiales y servicios. Se calcula que si 7 mil millones de personas fueran a consumir tanta energía y recursos como consumen hoy en día los países más desarrollados, se necesitarían 10 veces los recursos enteros del planeta^[33]. Dado lo anterior, la aplicación del concepto de desarrollo sustentable para la industria minera debe establecer como meta conjunta encontrar, extraer, usar el producto, rehusar y reciclar minerales y metales, de la manera más eficiente posible, maximizando los beneficios de esos recursos, al mismo tiempo que debe preservarse el medio ambiente para las poblaciones actuales y futuras^[36]. La tecnología, que ha mostrado su capacidad para extraer recursos de los cuerpos geológicos más diversos, también puede recuperar materiales que hayan sido ya usados una o más veces por el hombre^[33].

En el material electrónico de las baterías Ni-HM, se encuentran Ni, Co, La, Nd y Ce^{[37],[38]}; estos metales son de gran importancia tecnológica ya que se utilizan en una gran variedad de aplicaciones como materiales funcionales. La demanda mundial va en aumento, mientras que los recursos primarios disminuyen progresivamente^[39]. Considerando que en 2005 el consumo de baterías Ni/HM ascendió a un billón de piezas^[40], que representan 7,500 toneladas de Ni, 1000 toneladas de Co y 2,500 toneladas de tierras raras, el proceso de recuperación se

hace costeable. Baste mencionar, por ejemplo, que el precio del níquel se encuentra alrededor de \$16,125 dólares por tonelada^[41], considerando que este es obtenido de fuentes primarias.

Para la recuperación de metales a partir de baterías agotadas a nivel industrial, se utilizan procesos hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos, enfocados principalmente al reciclaje de pilas Zn-C, alcalinas y Ni-Cd; en la Tabla 3 y Tabla 4 se presentan los más relevantes^{[42]-[44]}. En general, en los procesos pirometalúrgicos no se requieren tratamientos previos, mientras que en los hidrometalúrgicos las pilas son clasificadas, desmanteladas, molidas, tamizadas y sometidas a separación magnética o por gravedad previamente a la lixiviación, con el fin de mejorar la eficiencia de disolución de los metales en la fase acuosa. Huang et al^[45] proponen una etapa de separación neumática posterior a la magnética en el tratamiento de pilas Ni-Cd y Ni/HM.

Tabla 3. Procesos para la recuperación de metales de baterías primarias agotadas^{[42]-[44]}

| Proceso | Aplicación | Características principales |
|--------------------|--------------------------------------|--|
| MMM-Sedema | Pilas Zn-C y alcalinas Mn/Zn | Las baterías son sometidas a tratamientos mecánicos para recuperar la fracción metálica, un polvo negro compuesto básicamente por C, Mn y Zn, que se lixivia y purifica para producir sales de Zn y Mn. |
| Valdi | | Las baterías son fundidas en un horno de arco eléctrico en presencia de coque, para ser reducidas a MnO ₂ o ZnO ₂ ; los metales son recuperados en fase metálica. Se producen además aleaciones Fe/Mn, con una pureza no muy alta pero suficiente para ser valorizada. |
| Scandust | | La mezcla adecuada es inyectada en un horno con pistola de plasma que genera la energía para fundir el metal y evaporar al Zn; a intervalos regulares el metal y la escoria son extraídos. El metal se vierte en gránulos que son enviados a las acerías y las escorias son limpiadas para recuperar fracciones de metal. |
| BATENUS | Todo tipo de pilas, excepto de botón | Las baterías son sometidas a un tratamiento criogénico para fragilizarlas; las fracciones son separadas de acuerdo a tamaño, densidad y características magnéticas. Los polvos negros obtenidos son lixiviados con H ₂ SO ₄ y los metales se recuperan por electrolisis y electrodiálisis. Las baterías que contienen mercurio se procesan por separado. |
| Oxireducer™ | Mezcla de pilas sin Hg | Basado en la reducción química de óxidos metálicos e hidróxidos en fase sólida y la oxidación selectiva de vapores metálicos y compuestos orgánicos en fase gaseosa. Esto genera concentrados metálicos que son vendidos a la industria metálica de acuerdo a su composición. |
| Toxco | Pilas de Li | Basado en el principio de cinética de las reacciones químicas típicas. Las baterías son aplastadas en Argón líquido o nitrógeno de manera que los materiales se solubilizan en ellos. Los compuestos disueltos son procesados para producir carbonato de litio puro. |
| | Mezcla de pilas con Hg | La recuperación de Hg en este tipo de baterías consiste básicamente en procesos de evaporación, condensación y destilación para obtener el metal puro. |

Tabla 4. Procesos para la recuperación de metales de baterías secundarias agotadas^{[42]-[44]}

| Proceso | Aplicación | Características principales |
|---------|----------------------------|--|
| SNAM | Baterías Ni-Cd | Las baterías son aplastadas para separar la carcasa del plástico, los plásticos son sometidos en un horno que gira junto con el electrolito que se evapora. De esto se obtiene una mezcla de Ni, Fe y Cd. El Cd se separa por tratamiento térmico y se refina para producir el metal de alta pureza. |
| Accurec | | Se basa en la técnica de vacío por reciclado térmico, desarrollado junto con la empresa ALD Vacuum Technology GmbH. Es catalogado como un proceso "cero emisiones", ya que se trabaja a vacío y se evita la emisión de Cd al ambiente, lo que eleva los costos. |
| Inmetco | | El proceso consiste en colocar los polvos aglomerados junto con un agente reductor basado en carbono en un horno a 1350°C, donde se obtiene la producción de óxidos en 15 min. Los metales volátiles como Pb y Zn son recogidos mediante tratamiento del gas. Este proceso en general puede ser adaptable a baterías libres de Hg. |
| TNO | | Reducción de chatarra en fracciones gruesa (> 3mm) y fina (<3mm); la fracción gruesa, que contiene acero con bajo contenido de Ni y Cd, se separa magnéticamente. Ambas fracciones son lixiviadas con HCl 6N y la separación del Cd se lleva a cabo por extracción por solventes. |
| Umicore | Baterías Ni/HM y ión-litio | Las baterías se introducen directamente en un horno, donde los metales son fundidos en una sola fase metálica a 1500°C; los plásticos de la batería se utilizan como agente reductor para generar Ni(OH) ₂ . La aleación producida es enviada a una industria de refinación. |

Las baterías Ni-HM e Ión-Li usan sistemas complejos, lo que hace que estas no sean incluidas en las políticas de reciclaje, por lo tanto no existe obligación de establecer un sistema de recolección específico para el desarrollo del reciclaje de estas, por esta razón procesos como el SNAM y Inmetco han sido adaptados a este tipo de baterías sin embargo debido a su naturaleza pirometalúrgica solo es posible recuperar fracciones ricas en Ni metálico, con lo que el recuperamiento de tierras raras se hace imposible. Acorde a esto en Italia existe una industria para mezclas de baterías Ni-HM, en donde usan la hidrometalurgia para recuperar tierras raras, consiste básicamente en la molienda, separación de los materiales plásticos y magnéticos, seguido de una lixiviación en ácido sulfúrico y finalmente una purificación en múltiples etapas destinadas a la precipitación selectiva al ajustar el pH, la desventaja que presentan este tipo de procesos es que generan desechos que requieren tratamientos posteriores^{[42]-[44]}.

En cuanto a la investigación sobre el procesamiento del material electrodico de pilas agotadas, se reportan principalmente métodos hidrometalúrgicos, enfocados ya sea a una etapa particular (disolución, separación o recuperación de los metales), o al procesamiento global para la obtención de productos sólidos a partir de los desechos.

En el caso específico de pilas Ni/HM, el ácido más frecuentemente utilizado para la disolución del material electrodico es H_2SO_4 ; la eficiencia de disolución depende del estado de oxidación de los metales presentes, que a su vez depende del grado de agotamiento de las pilas utilizadas. Piña^[46] analizó la lixiviación del material catódico y anódico por separado, encontrando que es posible disolver totalmente Ni, Co y Cd del material anódico en 2 horas de reacción con H_2SO_4 2.0 M a 25°C, siendo necesario elevar la temperatura a 50°C para disolver los tres metales en el material catódico a niveles superiores 97%. Sin embargo, Li y col.^[11] encontraron que es necesario utilizar condiciones mucho más severas: reportan que para disolver Ni y Co por arriba del 98% es necesario utilizar H_2SO_4 3M a 95°C durante 4h. Utilizando extracción por solventes y precipitación en etapas sucesivas posterior a la lixiviación, en este trabajo se reporta la recuperación de las tierras raras como cloruros y la obtención de esferas de $Ni(OH)_2$, que es una de las materias primas utilizadas en la fabricación del material electrodico de dichas pilas.

Sakultun y col.^[14], estudiaron la lixiviación de Ni y Co de baterías agotadas de teléfono, mezclando baterías Ni-HM e ión litio; los parámetros analizados fueron los ácidos H_2SO_4 , HNO_3 y HCl, a concentraciones de 1 a 6 M, con tiempos de lixiviación de 5 a 120 min y temperatura entre 303 y 363 K. Encontraron que para ambos metales los porcentajes de lixiviación se favorecen al utilizar HCl 5M como agente lixivante, alcanzando 92% para Ni y 84% para Co a 353 K durante un tiempo de lixiviación de 60 min. En el caso de H_2SO_4 y HNO_3 , los porcentajes de lixiviación son similares; sin embargo para el Co el H_2SO_4 es mejor que el HNO_3 .

Aplicando un procesamiento de varias etapas de precipitación, Li y col.^[12] obtienen un carbonato complejo $NixCoyMnz$, a partir del licor de lixiviación de pilas NiHM

con HCl y H₂O₂; las etapas sucesivas de precipitación son: a) cementación de cobre con polvo de hierro, b) aplicación del método Goetita[®] para la eliminación del hierro y finalmente, precipitación del carbonato ternario utilizando NH₄HCO₃ como agente precipitante. De acuerdo a sus resultados, más del 98 % de cobre y hierro se eliminan del licor, al mismo tiempo que las pérdidas de metales de interés son de menos de 2% de Ni y Mn y 3% de Co.

Bertuol y col.^[20], reportan un proceso de precipitación selectiva, aplicado al licor de lixiviación con H₂SO₄ del material electródico de pilas Ni/HM, mediante el cual más del 98% de las tierras raras precipitan como sulfatos a pH = 1.2; posteriormente el 100% de Fe y casi el 70% de Zn se eliminan del licor mediante precipitación a pH = 7, para obtener una solución purificada de Ni y Co. El sulfato de tierras raras se re-disuelve con HCl, para finalmente recuperar las tierras raras como hidróxidos.

2.2. Ferritas: composición, estructura y propiedades

Los materiales cerámicos magnéticos las ferritas, son compuestos cristalinos de óxido de hierro en combinación con algún otro metal divalente. Su fórmula química general es M(Fe_xO_y), donde M representa elementos metálicos ^[47],^[48]. La más conocida es la magnetita, una forma natural de ferrita de hierro (FeFe₂O₄ o Fe₃O₄), comúnmente conocida como piedra imán^[49].

Las propiedades más importantes de las ferritas incluyen alta permeabilidad magnética y alta resistencia eléctrica, estabilidad química, bajas perdidas por corrientes parasitas y pérdidas dieléctricas apropiadas. Una alta permeabilidad a los campos magnéticos es particularmente deseable en los dispositivos tales como antenas, mientras que alta resistencia a la electricidad es deseable en los núcleos de los transformadores para reducir las corrientes de Foucault ^[50],^[51].

El comportamiento magnético mostrado por las ferritas se llama ferrimagnetismo, que es diferente de la magnetización que exhiben los materiales metálicos tales como hierro, llamado ferromagnetismo.

En el ferromagnetismo se produce un fenómeno de ordenamiento de largo alcance a nivel atómico, que hace que los espines no apareados se alineen paralelamente entre sí, en una región del material llamada dominio, lo que resulta en una imanación espontánea del sólido; poseen un momento magnético en ausencia de un campo externo, mostrando magnetismo macroscópico grande y permanente^{[52][52]-[54]}.

Por su parte, en el ferrimagnetismo el comportamiento magnético de los materiales se atribuye a la alineación anti-paralela de los espines, que mantiene la fuerza magnética de estos materiales, generalmente menor que la de los sólidos puramente ferromagnéticos. Este tipo de comportamiento magnético lo presentan las ferritas, materiales en los que se observó por primera vez este comportamiento. La alineación espontánea producida por el ferrimagnetismo se interrumpe completamente por encima de una temperatura llamada punto de Curie, característica de cada material magnético^{[47],[50],[52],[54],[55]}.

Existen 3 tipos básicos de ferritas, de acuerdo a su estructura cristalina: espinelas, hexagonales y granates.

Las magnetoplumbitas, llamadas también ferritas hexagonales, tienen la fórmula $M(\text{Fe}_{12}\text{O}_{19})$, donde M es generalmente bario (Ba), estroncio (Sr) o plomo (Pb). La estructura cristalina es compleja, pero puede describirse como hexagonal, con un único eje c o eje vertical. Este es el eje de magnetización fácil en la estructura básica. Debido a que la dirección de magnetización no puede ser cambiada fácilmente, las ferritas hexagonales son también conocidas como ferritas duras^[49].

Las ferritas granate, con estructura similar al mineral silicato, poseen la fórmula química $M_3(\text{Fe}_5\text{O}_{12})$, donde M es un ión de itrio o de tierras raras. Además de los sitios tetraédricos y octaédricos, como se observa en las espinelas, los granates tienen sitios de coordinación dodecaédrica. El ferrimagnetismo neto es por lo tanto un resultado complejo de alineación espín anti paralelo entre los tres tipos de sitios. Los granates son también magnéticamente duros^[49].

2.2.1 Ferritas espinel

Las ferritas espinel tienen la fórmula MFe_2O_4 , donde M es uno o más cationes divalentes, tales como manganeso (Mn^{2+}), níquel (Ni^{2+}), cobalto (Co^{2+}), zinc (Zn^{2+}), cobre (Cu^{2+}) o magnesio (Mg^{2+}). M también puede representar al catión monovalente de litio (Li^+) o vacantes incluso, siempre y cuando estas ausencias de carga positiva sean compensadas por otros cationes, como hierro trivalente (Fe^{3+}). Los aniones de oxígeno (O^{2-}) adoptan una estructura de empaquetamiento compacto cúbico centrado en las caras, y los cationes metálicos ocupan los intersticios en un inusual doble arreglo. Cada celda unitaria contiene 32 aniones oxígeno, 8 cationes coordinados por 4 oxígenos (sitios tetraédricos o sitios A) y 16 cationes coordinados por 6 oxígenos (sitios octaédricos o sitios B)^{[56]-[59]}, ver Figura 1. La distribución de los cationes en las subcapas de la estructura espinel determina su respuesta magnética; los momentos magnéticos (spin) de los iones que ocupan las posiciones A se orientan paralelamente entre ellos, pero en forma antiparalela a la orientación de los espines de los iones ocupantes de los sitios B.

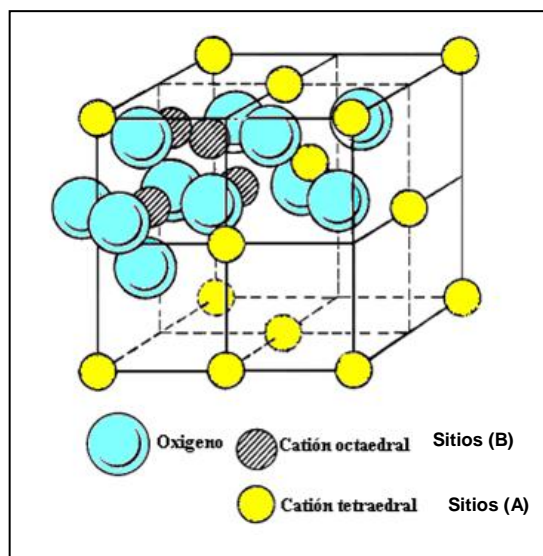


Figura 1. Estructura cristalina de la espinela (AB_2O_4)

La proporción de iones divalentes en los sitios tetraédricos y octaédricos modifica las propiedades electromagnéticas intrínsecas de las ferritas espinel. En la estructura normal o directa, el Fe^{3+} ocupa solamente los sitios octaédricos, dado que los iones divalentes presentan una fuerte tendencia a ocupar los sitios

tetraédricos; este es el caso de dos ferritas simples: la de zinc (ZnFe_2O_4) y la de cadmio (CdFe_2O_4). Mientras tanto en la estructura inversa, la mitad de los iones Fe^{3+} se encuentra en las posiciones tetraédricas y la otra mitad, junto con todos los iones divalentes, se localiza en las posiciones octaédricas. Las ferritas de níquel, manganeso, cobre y cobalto (NiFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , CuFe_2O_4 y CoFe_2O_4 respectivamente) poseen esta estructura. Esa diferencia en la configuración cristalina da origen a las propiedades magnéticas de las ferritas espinel; las ferritas de Zn y Cd, siendo las únicas con estructura normal, también son las únicas ferritas espinel no magnéticas^[22].

Como ya se mencionó, las ferritas espinel pueden contener más de un catión divalente en su estructura, lo que les confiere una gran versatilidad, dado que su respuesta magnética está determinada en gran parte por la localización en los sitios A y B de los cationes metálicos y sus momentos magnéticos correspondientes. Así, es posible modificar su respuesta magnética neta por sustitución química sistemática^{[60],[61]}. Debido a ello, la mayoría de las ferritas espinel de importancia comercial poseen dos o más cationes divalentes en su estructura cristalina.

Por ejemplo en las ferritas $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, el ión Zn^{2+} tiene una fuerte tendencia a ocupar sitios A, desplazando a los iones Fe^{3+} hacia los sitios B; a medida que la proporción de Zn se incrementa, se reduce el momento magnético en los sitios A (debido a que el Zn^{2+} no posee electrones 3d desapareados) y por tanto se incrementa el correspondiente a los sitios B, resultando en un aumento del momento magnético neto de la ferrita.

La alineación anti paralela y la cancelación incompleta de espines magnéticos entre las dos subredes conduce a un momento magnético permanente. Debido a que la estructura de las espinelas es cúbica, sin una dirección preferida de imantación, son "blandas" magnéticamente, es decir, es relativamente fácil cambiar la dirección de magnetización a través de la aplicación de un campo magnético externo^{[22],[49],[52],[56]-[59],[62],[67]-[69]}.

El ciclo de histéresis característico de estos materiales se presenta en la Figura 2, cuyas propiedades más importantes son las siguientes^[68]:

1. Alta permeabilidad (μ), 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.

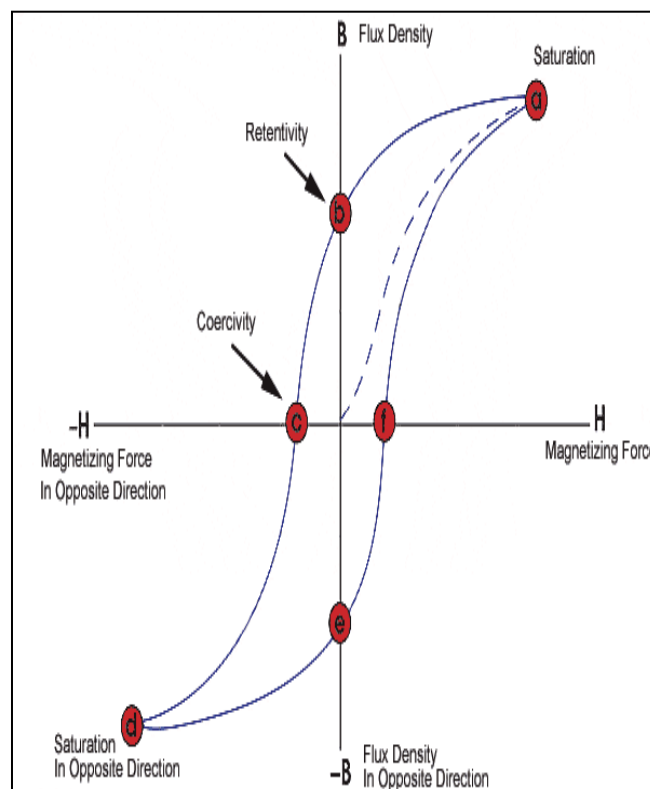


Figura 2 Curva de histéresis típica de un material magnéticamente suave.

Finalmente, es importante hacer la distinción entre las propiedades intrínsecas de las ferritas y las relaciones con su microestructura. Las primeras incluyen anisotropía y saturación magnética, movilidad de los dominios magnéticos y

conductividad eléctrica; estas propiedades dependen primordialmente de la composición del material, la estructura electrónica de los iones que lo componen y la simetría cristalina. Otros parámetros, tales como permeabilidad, fuerza coercitiva y pérdidas por histéresis, dependen en gran medida de la microestructura del material (tamaño de grano, porosidad e inclusiones).

2.2.2 Procesamiento de ferritas

Actualmente en la industria las ferritas son obtenidas mediante difusión sólida de los óxidos involucrados. El proceso comprende etapas de mezclado, molienda, calcinación, compactación y sinterización^{[70],[71],[48]}. Ciertas etapas de este proceso requieren grandes cantidades de energía como por ejemplo la calcinación y sinterización donde las temperaturas oscilan alrededor de 800 a 1100 °C y 1200 a 1400 °C^{[72],[73],[49]} respectivamente. El requerimiento de grandes cantidades de energía, así como la falta de homogeneidad química, tamaño de partícula grueso y el arrastre de impurezas al producto durante el proceso, son sus principales desventajas.

2.3 Estado del arte

La investigación sobre métodos alternativos al procesamiento cerámico para la síntesis de ferritas espinel se debe, en gran medida, a las desventajas inherentes al procesamiento industrial de las ferritas más ampliamente utilizadas actualmente: $(\text{Ni,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $(\text{Mn,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$. Estos materiales son utilizados en la industria electrónica para una gran gama de aplicaciones, como por ejemplo en cintas de grabación, bobinas de carga, dispositivos de microondas, transformadores de potencia, componentes para refrigeración magnética, como ferro-fluidos, para imágenes en color, magnetos de alta densidad óptica, supresión de perturbaciones electromagnéticas no deseadas, dispositivos de almacenamiento de datos, sensores magnéticos, actuadores, liberación de fármacos controlados, diagnósticos médicos, catalizadores, dispositivos de microondas, etc. Asimismo, se espera que estos compuestos encuentren aplicación en nuevos sectores, como la industria del automóvil^{[74]-[77], [81], [82]}. Sin embargo, el estudio de los efectos de la

composición y el tamaño de partícula de las ferritas sintetizadas por vía húmeda sobre sus propiedades magnéticas ha ampliado su campo de aplicación potencial generando un gran número de trabajos enfocados a analizar el efecto tanto de la reducción del tamaño a escala nanométrica como de la composición sobre sus propiedades. Una investigación exhaustiva acerca de los diferentes métodos estudiados en la literatura se ha realizado dentro del grupo de trabajo^[25] y será resumida en la Tabla 5.

Tabla 5. Métodos para la síntesis de ferrita espinel^[25]

| REFERENCIA* | MÉTODO | FERRITA SINTETIZADA | RESULTADOS RELEVANTES |
|-------------|--|--------------------------------------|---|
| 13 | Coprecipitación | NiFe ₂ O ₄ | <ul style="list-style-type: none"> tamaño de partícula de entre 5-15nm |
| 14 | Coprecipitación | NiFe ₂ O ₄ | <ul style="list-style-type: none"> Saturación magnética = 2970G T_c = 843K Tamaño de partícula = 40 nm |
| 15 | Molienda mecánica | NiFe ₂ O ₄ | <ul style="list-style-type: none"> Saturación magnética 37.2 emu/g |
| 16 | Método cerámico de doble sinterización | NiFe ₂ O ₄ | <ul style="list-style-type: none"> Saturación magnética. 36 emu/g |
| 17 | Síntesis por combustión | NiZnSmFe ₂ O ₄ | <ul style="list-style-type: none"> Se incrementa el parámetro reticular con el aumento de Sm |
| 18 | Molienda mecánica | NiZnPrFe ₂ O ₄ | <ul style="list-style-type: none"> Al incrementar el contenido de Pr se reduce el tamaño de partícula. |
| 19,20 | Molienda mecánica | NiZnFe ₂ O ₄ | <ul style="list-style-type: none"> Tamaño de partícula = 10 -20 nm Saturación magnética 83.2 emu/g⁽¹⁹⁾ |
| 21,22 | Sol-gel | NiZnFe ₂ O ₄ | <ul style="list-style-type: none"> Tamaño de partícula = 20-50 nm Saturación magnética = 70 emu/g⁽²¹⁾ |
| 23 | Sol-gel | NiZnFe ₂ O ₄ | <ul style="list-style-type: none"> T_c = 232 °C |
| 24 | Coprecipitación | NiZnFe ₂ O ₄ | <ul style="list-style-type: none"> Formación de la fase a partir de 130°C |
| 25 | Coprecipitación | NiZnFe ₂ O ₄ | <ul style="list-style-type: none"> Tamaño de partícula = 20 nm Saturación magnética = 50-56 emu/g |
| 26 | Coprecipitación | NiZnFe ₂ O ₄ | <ul style="list-style-type: none"> Tamaño de partícula = 35 nm Saturación magnética = 34-49 emu/g |
| 27 | Estado Sólido | NiZnMgFe ₂ O ₄ | <ul style="list-style-type: none"> El parámetro reticular decrece al aumentar el contenido de Mg |

| | | | |
|----|---------------------------------|--|---|
| 28 | Estado Sólido | NiZnMgCrFe ₂ O ₄ | <ul style="list-style-type: none"> El parámetro reticular decrece al aumentar el contenido de Mg y Cr |
| 29 | Método de autocombustión | NiMgCuZnFe ₂ O ₄ | <ul style="list-style-type: none"> Tamaño de partícula = 19-22 nm |
| 30 | Sol-gel | NiZnCuFe ₂ O ₄ | <ul style="list-style-type: none"> la fase espinel es formada a partir de 700 °C |
| 31 | Coprecipitación | CoNiFe ₂ O ₄ | <ul style="list-style-type: none"> Tamaño de partícula = 30-50nm Saturación magnética = 12.61-45.12 emu/g |
| 32 | Coprecipitación | CoFe ₂ O ₄ | <ul style="list-style-type: none"> Tamaño de partícula = 10 nm Saturación magnética = 80 Am²/kg Coercitividad = 12.6 KA/m T_c = 520 °C |
| 33 | Cerámico de doble sinterización | CoSnFe ₂ CrO ₄ | <ul style="list-style-type: none"> El parámetro reticular y la T_c decrecen al aumentar el contenido de Cr. El tamaño de partícula = 22-46 nm |
| 34 | Coprecipitación y Sinterización | CoFe ₂ O ₄ | <ul style="list-style-type: none"> Tamaño de partícula = 27 nm Coercitividad medida a 204°C = 6330 Oe |
| 35 | Sol-gel | CoFe ₂ O ₄ | <ul style="list-style-type: none"> Tamaño de partícula = 11-40 nm Saturación magnética = 67 emu/g |
| 36 | Molienda mecánica | CoFe ₂ O ₄ | <ul style="list-style-type: none"> Tamaño de partícula = 16-80 nm Saturación magnética = 48 emu/g |
| 37 | Coprecipitación | ZnCuFe ₂ O ₄ | <ul style="list-style-type: none"> Tamaño de partícula = 10-150 nm |
| 38 | Coprecipitación | MgCdFe ₂ O ₄ | <ul style="list-style-type: none"> Tamaño de partícula = 30nm Saturación magnética = 135 emu/g |
| 39 | Sol-gel | MnZnFe ₂ O ₄ | <ul style="list-style-type: none"> Tamaño de partícula = 50 nm Saturación magnética = 0.486 T |
| 40 | Sol-gel | MnZnFe ₂ O ₄ | <ul style="list-style-type: none"> Saturación magnética = 102 emu/g |
| 41 | Sol-gel | MnZnFe ₂ O ₄ | <ul style="list-style-type: none"> Tamaño de grano = 1-2 μm |
| 42 | Sol-gel | LiZnFe ₂ O ₄ | <ul style="list-style-type: none"> Tamaño de partícula = 50-90 nm |
| 43 | Cerámico de doble sinterización | MgZnFe ₂ O ₄ | <ul style="list-style-type: none"> Saturación magnética = 117 emu/g |
| 44 | Coprecipitación | ZnFe ₂ O ₄ | <ul style="list-style-type: none"> Tamaño de grano = 450 nm |
| 45 | Estado Solido | MgZnFe ₂ O ₄ | <ul style="list-style-type: none"> Tamaño de grano = 5-6 μm |

* Esta numeración se encuentra en la tesis maestría; "Obtención y caracterización de ferritas base Ni a partir de pilas secundarias Ni/HM gastadas mediante precipitación y calcinación", Reguera Pérez Iván.

La presencia de varios metales divalentes en la estructura espinel, principalmente de la primera serie de transición y tierras raras, ha sido investigada extensivamente; a continuación se resumen las investigaciones más relevantes para el presente trabajo.

Su y colaboradores^[83] estudiaron las propiedades de ferritas Ni/Zn y Ni/Cu/Zn, analizando el efecto de su composición y temperatura de sinterización, sobre el tamaño de grano, porosidad y propiedades magnéticas. Encontraron que la presencia de cobre disminuye las pérdidas de energía, principalmente cuando se tienen relaciones equimolares de Ni y Zn, atribuyéndolo a que presentan una menor porosidad. También observaron que con el aumento de la temperatura de sinterización la pérdida de energía y la permeabilidad inicial de las dos ferritas siguen tendencias de desarrollo diferentes debido al diferente tamaño de grano y porosidad, demostrando que las pérdidas de energía fueron menores en las muestras de ferritas Ni/Cu/Zn a cualquier temperatura de sinterización. Sakellari y col.^[84] reportan que a pesar de que la adición de Cu en ferritas NiZn aumenta las pérdidas magnéticas, éste aporta a las ferritas alta resistividad, buenas propiedades magnéticas, temperaturas de sinterización bajas y por consiguiente reducción de costos.

Manjural y col.^[85] estudiaron el efecto de la sustitución de Cu en ferritas Mg/Zn, observando que el ión Cu provoca cambios apreciables en el desarrollo físico y las propiedades magnéticas y dieléctricas. Al aumentar el contenido de Cu, el parámetros de red aumenta, debido al mayor radio iónico de Cu comparado con el Mg; la densidad aparente y la permeabilidad de las muestras también se incrementan al aumentar la sustitución del cobre, mientras que la saturación magnética aumenta levemente para contenidos de Cu bajo ($x \leq 0.3$), disminuyendo a partir de $x = 0.35$.

Mallapur y col.^[86] estudiaron las propiedades al sustituir níquel por cobalto en ferritas $\text{Ni}_{0.7-x}\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, con x entre 0 y 0.3; las ferritas se sintetizaron por el método de combustión usando nitratos metálicos, sacarosa y alcohol polivinílico; encontraron que las ferritas de cobalto poseen una alta anisotropía cubica magneto cristalina y por tanto alta coercitividad y que la saturación magnética aumenta al aumentar el contenido de cobalto. Kong y col.^[87] analizaron los efectos de adicionar cobalto y cobre a ferritas de Mg, concluyendo que pequeñas cantidades de ambos metales puede aumentar significativamente la frecuencia, lo cual las hace candidatos potenciales para el diseño de pequeñas antenas en la

banda HF (3-30 MHz). Las ferritas de composición $Mg_{0.85}Co_{0.05}Cu_{0.10}Fe_{1.98}O_4$ fueron las que mostraron un mejor desempeño.

Gadkari y col.^[88] analizan las propiedades de ferritas $Mg_{1-x}Cd_xFe_2O_4$, $0 \leq x \leq 1$ obtenidas mediante el método de coprecipitación utilizando sulfatos de alta pureza. Encontraron que el parámetro reticular y el tamaño de grano aumentan con el contenido de Cd, manteniéndose menor al reportado con el método cerámico; también reportan que propiedades como saturación magnética, remanencia magnética y campo coercitivo se incrementan al aumentar el contenido de sustitución de Cd en la ferrita de Mg, obteniendo que la mejor estructura, morfología y propiedades magnéticas corresponden a la ferrita con $x=0.4$. El efecto de Cd y Bi en ferritas complejas base litio, $Li_{0.5-x/2}Cd_xBi_{0.02}Fe_{2.48-x/2}O_4$, fue estudiado por Akhter y col.^[89], utilizando el método de doble sinterización cerámica; encontraron que al aumentar el contenido de Cd el momento magnético y la saturación magnética aumentan hasta $x = 0.3$, a partir de donde las propiedades antes mencionadas tienden a disminuir. Asimismo, encontraron que con el aumento de Cd disminuye la temperatura Curie en el material.

Sharma y col.^[90] estudiaron la influencia de la sustitución de Zn en ferritas de níquel sintetizadas por el método de citrato precursor, encontrando que al incrementarse el contenido de Zn el parámetro de red y las propiedades dieléctricas disminuyen. Por su parte, Jalay y col.^[91] reportan un incremento en la magnetización al incrementar el contenido de Zn en ferritas de níquel, $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, que decrece para $Zn > 0.5$; la coercitividad también se incrementa con el contenido de zinc.

Hossain y col.^{[92],[93]}, estudiaron el efecto de la inclusión de Cr y Mg en ferritas Ni/Zn; de acuerdo a los resultados, los parámetros de red disminuyen al aumentar el contenido de Cr y Mg, así como la densidad de grano y el diámetro promedio de las partículas; sin embargo al aumentar la temperatura de sinterización estas propiedades disminuyen; asimismo, reportan que los valores del factor de calidad relativa disminuyen al aumentar el contenido de Cr y Mg.

2.4 Despojamiento hidrolítico

Los ácidos carboxílicos son intercambiadores catiónicos líquidos, usados en procesos de extracción por solventes convencional como medio de transferencia, los metales son extraídos de una fase acuosa a una fase orgánica por la formación de la sal metálica del ácido orgánico, para posteriormente ser transferidos a una segunda fase acuosa en la etapa de despojo. En el proceso de despojamiento hidrolítico, se utiliza una fase orgánica carboxilada como medio de reacción, en lugar de un simple medio de transferencia, en este proceso, óxidos o hidróxidos metálicos precipitan directamente de soluciones de ácido carboxílico cargadas de metal, por reacción con agua a temperaturas en el intervalo de 130 a 200°C y, como su nombre lo indica, combina en una sola operación etapas de despojamiento e hidrólisis ^[94]. La reacción que se lleva a cabo es no reversible, dado que los iones metálicos no regresan a una solución acuosa.

La síntesis de óxidos mixtos por despojamiento hidrolítico representa una alternativa viable. La reacción de despojamiento hidrolítico a 200°C de soluciones carboxiladas con relación Ni/Zn/Fe = 0.5/1.0/2.0 produce una ferrita mixta de relación Zn/Ni = 1 y tamaño de partícula en el rango 1-10 μm ^{[95],[24]}; sin embargo, se observa la presencia de fases secundarias (hematita y las ferritas simples NiFe_2O_4 y ZnFe_2O_4) en los precipitados, probablemente debido al sistema experimental empleado, que involucra el calentamiento lento del sistema de las dos fases en contacto, por lo que la hidrólisis de óxidos simples se lleva a cabo antes que la del óxido mixto, que requiere de temperaturas superiores^{[94],[95]}. De acuerdo a resultados obtenidos recientemente en el grupo de trabajo ^{[24][21]}, se observa que al disminuir el tiempo de calentamiento de dos horas a 5 minutos se evita la formación de la fase hematita, obteniéndose ferritas con estequiometría parecida a la esperada.

Uno de los requisitos de los ácidos orgánicos usados es que deben presentar estabilidad térmica a altas temperaturas, además de que deben ser insolubles en agua, los ácidos carboxílicos comerciales Versatic 10[®] y Neodecanoic[®] han sido

utilizados para el proceso, ya que poseen la acidez y estabilidad térmica requerida [78],[96],[97]. En este trabajo se utilizaron los ácidos nafténico y neodecanoico®; a continuación se presentan sus características principales.

2.5 Ácido Nafténico

Los ácidos nafténicos son un grupo de ácidos carboxílicos saturados, con fórmula general $C_nH_{2n+z}O_2$, en donde n indica el número de carbonos y z es un número par negativo relacionado con el número de anillos presente en la molécula; su valor refleja la pérdida de hidrógeno a medida que el número de anillos se incrementa. En la Figura 3 se muestran estructuras típicas del ácido nafténico^{[98][99]}.

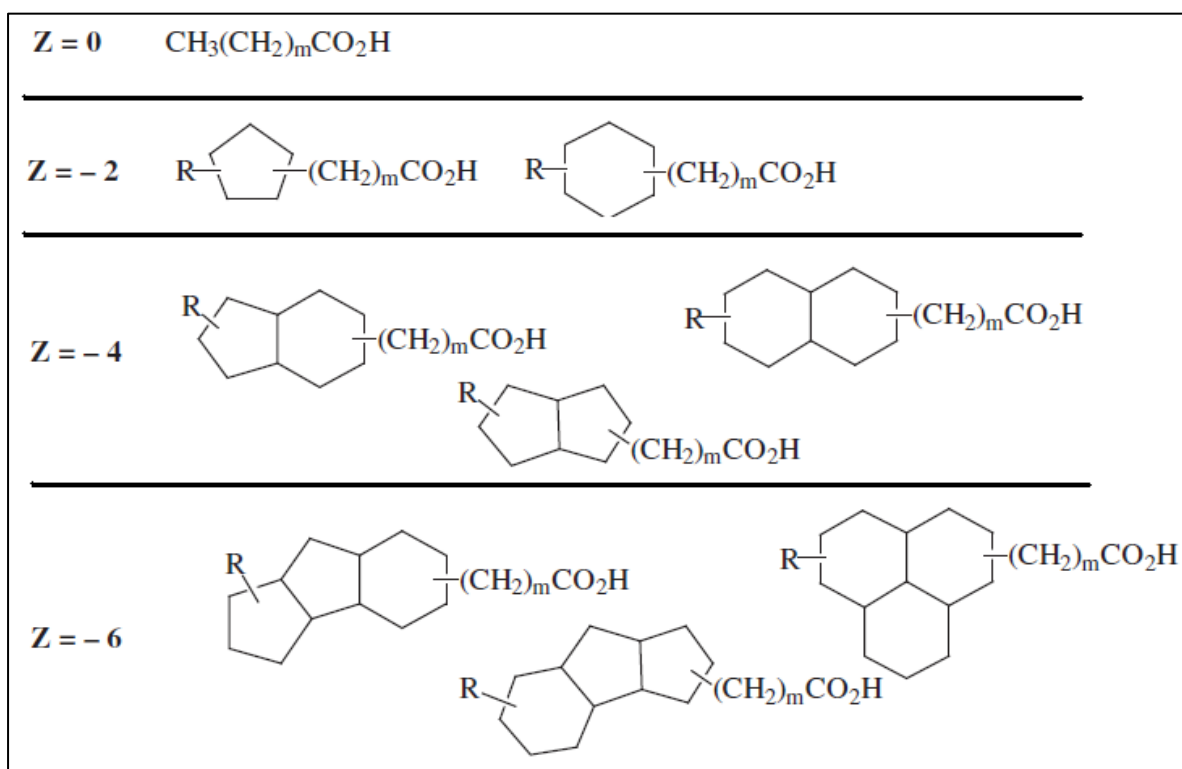


Figura 3. Estructura de algunos ácidos nafténico con fórmula general $C_nH_{2n+z}O_2$, donde R es un alquilo. Como se puede observar la estructura del anillo predominante contiene de 5 a 6 átomos de carbono, en varias combinaciones. Los ácidos nafténicos con un anillo pertenecen a la familia de $z = -2$, mientras que los que presentan dos anillos pertenecen a la familia $z = -4$ y los a cíclicos pertenecen a la familia $z = 0$ ^[99].

En este trabajo se utilizó un ácido nafténico perteneciente a la familia $z = -2$; en la Figura 4 se presenta la estructura correspondiente.

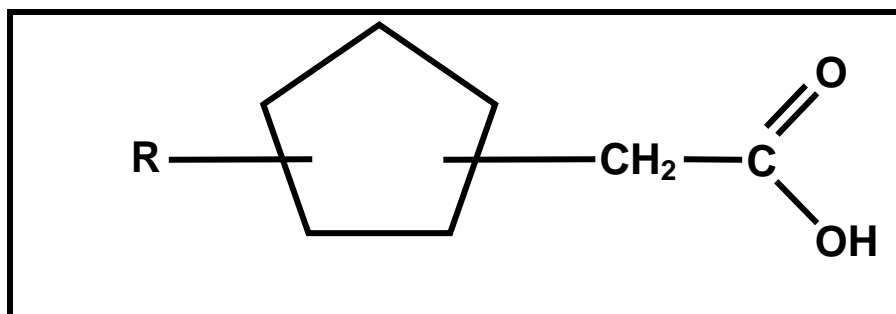


Figura 4. Estructura de ácido nafténico utilizado, $z=-2$

2.6 Ácido Neodecanoic®

El ácido Neodecanoic® es un ácido carboxílico terciario comercial, sintetizado a partir de nonenos (Figura 5) por Exxon Chemical Co. Se utiliza principalmente como intermediario en la fabricación de otros productos químicos, como sales metálicas y ésteres. Las sales metálicas se utilizan en una variedad de aplicaciones tales como secadores de pintura, estabilizadores de PVC e iniciadores de polimerización. Los ésteres se utilizan en revestimientos de superficie y cemento aditivos. Adicionalmente, el ácido es un agente extractante muy efectivo^[100].

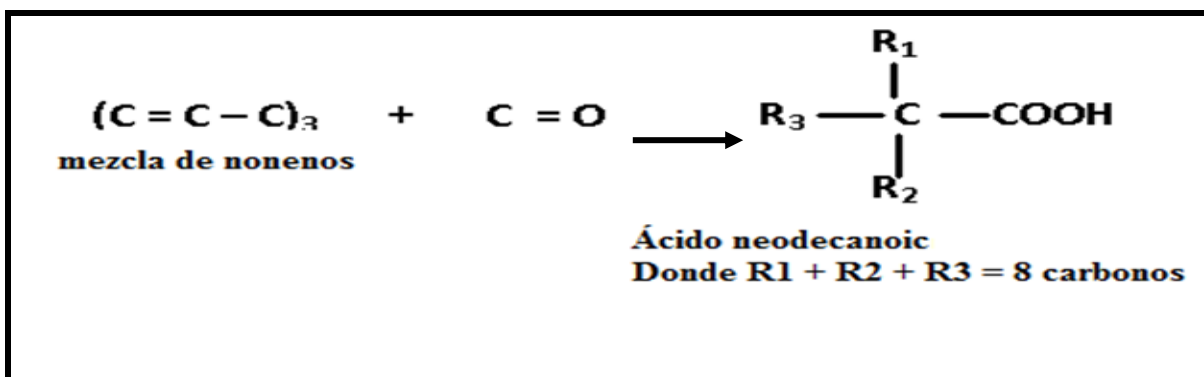


Figura 5. Reacción de síntesis del ácido Neodecanoic®

Existen dos grados de ácido Neodecanoic®; el grado primario posee bajo color y valor de acidez alto, mientras que el grado técnico presenta alto color y bajo valor de acidez. En este trabajo se utilizó ácido grado primario donado por Exxon.

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describe la metodología experimental utilizada para la obtención de ferritas base níquel, $Ni_xMe_{1-x}Fe_2O_4$, $M = Mn, Cd, Zn, Co, Cu$, mediante despojado hidrolítico (Hydrolytic Stripping), partiendo de una solución acuosa sintética, de contenido metálico similar al licor de lixiviación de material electródico de baterías Ni/HM agotadas. En la Figura 6 se presenta el diagrama de bloques del procedimiento seguido, especificando las condiciones experimentales, las variables analizadas y las técnicas de caracterización utilizadas en cada etapa del proceso.

Las soluciones carboxiladas de (Ni+M) y Fe(III) se preparan por extracción por solventes. Una vez determinada la concentración de los metales en cada solución, éstas se mezclan en la proporción volumétrica adecuada para obtener la solución carboxilada de relación molar $Fe/(Ni+Me) = 2$, que será sometida a despojado hidrolítico. Los reactivos analíticos utilizados se enlistan en la Tabla 6.

Tabla 6. Reactivos utilizados

| Reactivo | Marca | Pureza o fórmula |
|--------------------------|----------------------|-------------------------------------|
| Ácido Neodecanoic® prime | Exxon mobil chemical | Producto comercial |
| Ácido nafténico | Fluka Chemika | Grado técnico |
| Keroseno, bajo en olor | J.T. Baker | Mezcla de petróleos e hidrocarburos |
| Ácido clorhídrico | Fermont | HCl, grado analítico |
| Sulfato de Zinc | J.T. Baker | $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ |
| Sulfato manganoso | Fermont | $MnSO_4 \cdot H_2O$ |
| Sulfato cúprico | J.T. Baker | $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ |
| Sulfato níqueloso | Fermont | $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ |
| Sulfato de cadmio | J.T. Baker | $CdSO_4 \cdot 8H_2O$ |
| Sulfato de cobalto | J.T. Baker | $CoSO_4 \cdot 8H_2O$ |
| Cloruro férrico | J.T. Baker | $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ |
| Soluciones reguladoras | J.T. Baker | pH = 4 y 7 |

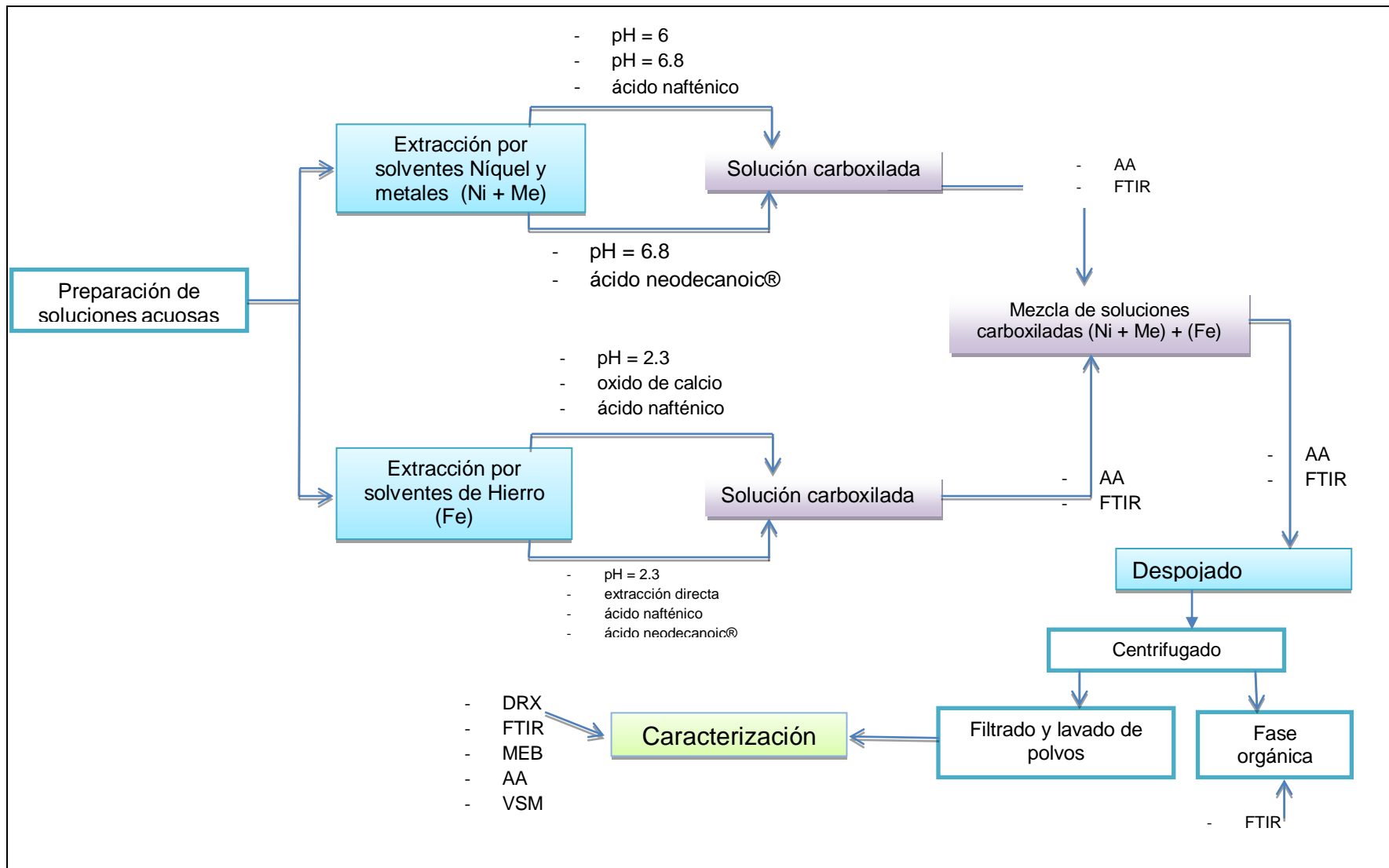


Figura 6. Diagrama de desarrollo experimental

3.1 Técnicas de caracterización

Los sólidos (reactivos y precipitados) se pesaron en una balanza analítica digital Scientech SA120. Para el análisis químico elemental de sólidos y soluciones se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica (AA) Perkin-Elmer Analyst 300.

Para identificar las especies presentes, tanto en sólidos como en soluciones orgánicas, se utilizó espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR); las muestras fueron analizadas en las regiones media ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) y lejana ($700-30\text{ cm}^{-1}$) del espectro IR, en un espectrómetro Perkin Elmer FT-IR 2000 equipado con un atenuador marca/modelo.

Para identificar las fases presentes en los polvos se utilizó un difractómetro de rayos X (DRX) Bruker AXS-D8 Advance, con monocromador de cuarzo y radiación $\text{CuK}\alpha$ con una longitud de onda $\lambda=1.54056\text{ \AA}$, operando a 30 kV y 25 mA, en el intervalo 2 a 110° en 2θ y tamaño de paso de 2°min^{-1} .

La morfología y tamaño de los sólidos fue caracterizada mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB) modelo JEOL-JSM 6300, equipado con detector de energía dispersiva (EDS), para el microanálisis químico y mapeo de las muestras. Las condiciones de trabajo fueron WD 39mm y 15mm, LD 10mm y 15-20 kV.

Las propiedades magnéticas de los sólidos precipitados se determinaron por magnetometría de muestra vibrante (VSM LDJ 9600), utilizando una magnitud de campo entre -15000 y 15000 Oe.

3.2 Preparación de soluciones acuosas

Para la preparación de la solución que simula el licor de lixiviación de material electródico, cuya concentración se presenta en la Tabla 7, los sulfatos de los metales de interés se disuelven totalmente en agua desionizada con ayuda de agitación magnética; la solución resultante se transfiere a un matraz volumétrico de 100 ml y se afora con agua desionizada. Por otro lado, se preparan 250 ml de solución 0.4 M de Fe (III) en matraz volumétrico, utilizando sulfato férrico; para

asegurar disolución total, se agregan 200 ml de HCl al 2.5 % (v/v) y posteriormente se completa el volumen con agua desionizada.

Tabla 7. Contenido de metales base en pilas Ni-HM agotadas

| Metal | Ni | Co | Mn | Zn | Cu | Cd |
|-----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Concentración (mol/L) | 0.532 | 0.073 | 0.035 | 0.025 | 0.00045 | 0.0037 |

3.2.1 Solución carboxilada de Ni + Me

Se llevaron a cabo por extracción por solventes directa, manteniendo constante la relación volumétrica de fases, ORG/AQ = 1. Primeramente se utilizó ácido nafténico como agente extractante, variando el pH de extracción a equilibrio (6 y 6.8). Una vez establecido el pH óptimo, se utilizó ácido Neodecanoic[®] para la extracción. Ambos extractantes se utilizaron diluidos al 33% (v/v) en keroseno. La extracción se lleva a cabo por intercambio de cationes metálicos (M²⁺) con el protón entre las fases:



por lo que es necesario neutralizar el pH a medida que se lleva a cabo la reacción. El procedimiento se describe a continuación.

La fase acuosa de Ni+Me (Me = Cd, Co, Zn, Mn, Cu) se pone en contacto con la orgánica, en vaso de precipitados bajo agitación magnética (parrilla BarnsteadInternational/ modelo: S131125); se registra el pH (potenciómetro Conductronic pH120) inicial y se agrega NaOH 4M lentamente, para evitar la formación de terceras fases, hasta alcanzar el valor de pH de equilibrio previamente establecido. Cuando el pH se mantiene constante en el valor requerido, lo que indica que la reacción de extracción está en equilibrio, se detiene la agitación y ambas fases, orgánica cargada y acuosa agotada, se transfieren a un embudo de separación, donde se colectan, cuidando que la separación sea precisa. La fase acuosa se desecha y la orgánica se filtra (Wattman 1PS) para asegurar la eliminación de agua. En la Figura 7 se presenta de manera visual el procedimiento antes descrito.

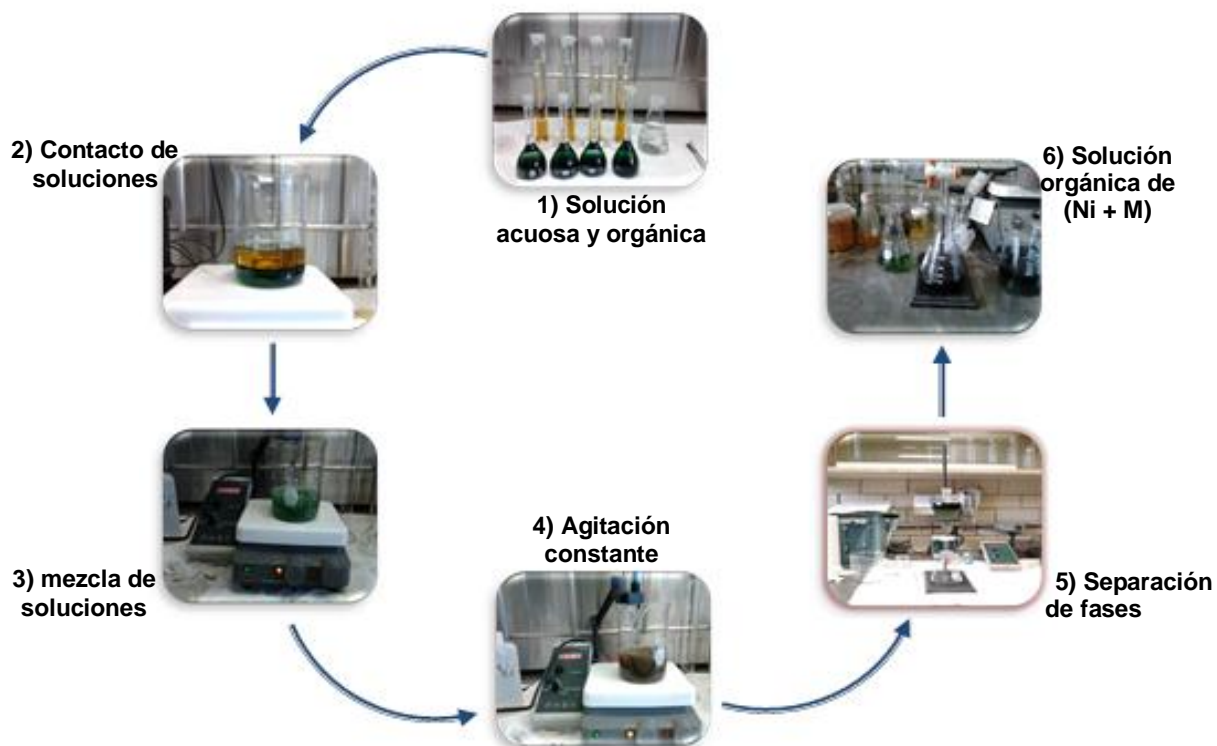


Figura 7. Preparación de soluciones carboxiladas Ni + Me (Me = Cd, Co, Cu, Mn y Zn) por extracción directa

Para el análisis químico por AA de la fase orgánica cargada, se realiza el despojado de una alícuota de 1 cm^3 de solución con 20 cm^3 de HCl concentrado en embudo de separación; la fase acuosa resultante se transfiere a un matraz volumétrico, donde también se colectan las aguas de lavado de la fase orgánica descargada. Alícuotas de la solución acuosa resultante, así como de la fase acuosa agotada, se diluyen (pipetas automáticas Boeco, rangos 0.1-1, 0.5-5 y 0.5-10 cm^3) para que la concentración de cada uno de los metales se encuentre dentro del rango de lectura del espectrofotómetro AA. Las fases orgánicas también se analizan por FTIR.

3.2.2 Soluciones carboxiladas de Fe

Estas soluciones se prepararon de dos maneras; por intercambio catiónico con calcio y por extracción directa, manteniendo constante la relación volumétrica

ORG/AQ = 1/2 en ambos casos. Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:

Extracción directa:



Extracción por intercambio catiónico:



El procedimiento para preparar los carboxilatos de Fe/nafténico y Fe/Neodecanoic® por extracción directa es similar al ya descrito para la preparación de la solución de Ni + Me, ver Figura 8; en este caso, el pH de equilibrio de extracción se mantiene en 2.3 para ambos ácidos.

Para la extracción por intercambio, se prepara una solución carboxilada de calcio disolviendo óxido de calcio (50 g/L) directamente en la fase orgánica (ácido nafténico en keroseno, 33% (v/v)) a temperatura entre 50 y 60 °C con agitación constante, ver Figura 9. Para evitar la formación de aglomerados y lograr disolución completa, la adición de CaO se lleva a cabo de manera lenta a través de un tamiz. Una vez preparada, la solución carboxilada de calcio se pone en contacto con una solución acuosa de cloruro férrico de la concentración requerida en un embudo de separación y se agita vigorosamente durante 2 minutos; las fases se separan y la fase acuosa se filtra (Wattman 542) y se lleva a análisis por AA. Para eliminar totalmente el calcio remanente, la fase orgánica se mezcla en vaso de precipitados con un volumen tres veces mayor de agua. Una vez estabilizado el pH, la fase acuosa se desecha y la solución carboxilada de hierro se transfiere a un embudo de separación, donde se lava varias veces con abundante agua y las fases son separadas, desechando la acuosa.

Las soluciones orgánicas de Fe preparadas por ambos métodos se filtran a través de microfibras de vidrio (Whatman GF/C) para asegurar la eliminación de crudos (emulsión) y utilizando papel hidrofóbico (Whatman 1PS) para la eliminación de agua. Finalmente, las soluciones carboxiladas de hierro se analizan por FTIR y AA, mediante el procedimiento de despojado ya descrito en la sección anterior.

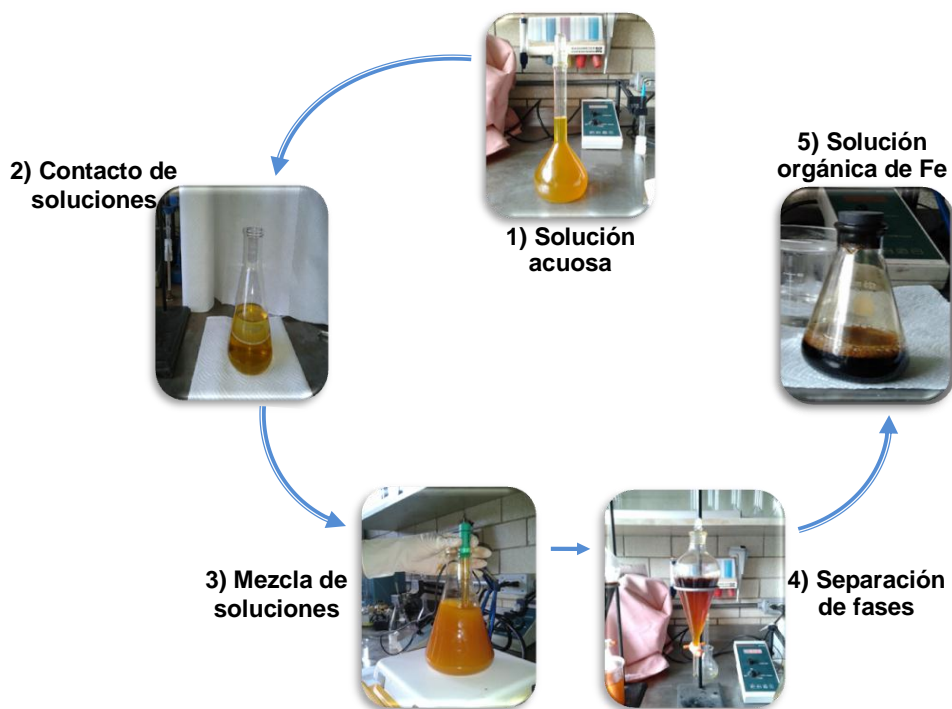


Figura 8. Proceso de preparación de solución carboxilada de hierro, extracción directa.

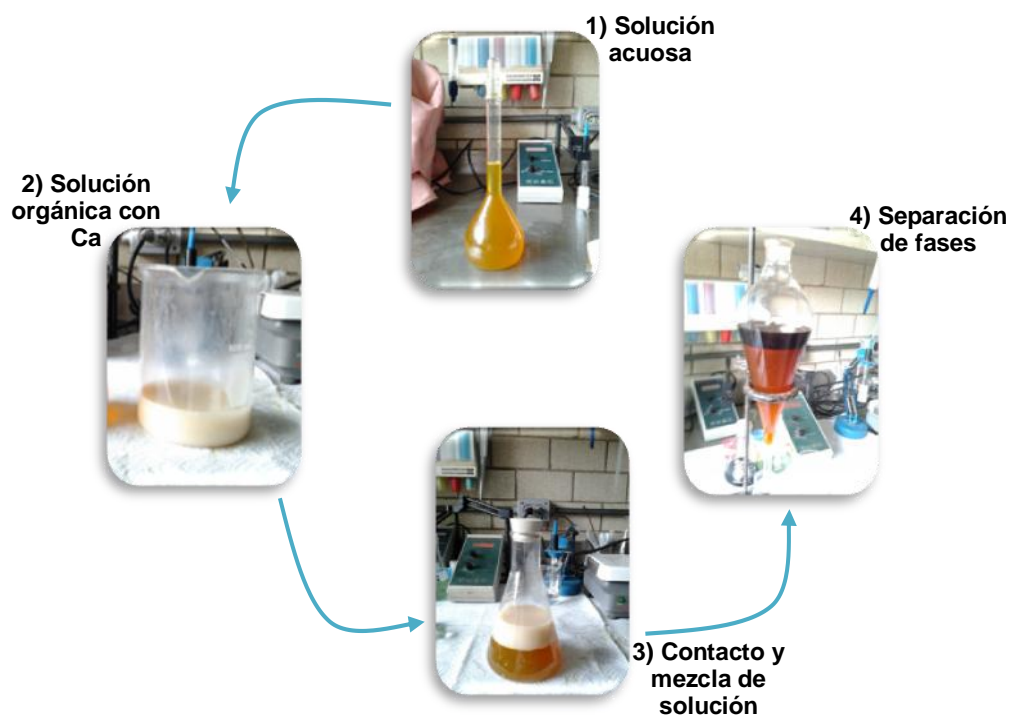


Figura 9. Proceso de preparación de solución carboxilada de hierro, intercambio catiónico.

3.3 Despojamiento hidrolítico

Las soluciones carboxiladas que se someten a despojamiento hidrolítico se prepararon por mezcla de las soluciones de Fe y Ni+M. El volumen requerido de cada solución para obtener una relación molar $Fe/(Ni+M) = 2/1$ en la mezcla se calculó en base al análisis químico.

La solución orgánica obtenida se pone en contacto con agua en una relación ORG/AQ de 10/1 (v/v) en tubos de cultivo sin labio, que fueron sellados con flama de óxido-butano; las capsulas obtenidas (Figura 10) se colocan dentro de un horno (Furnace A51120) previamente calentado a 180°C, y son llevadas a 200°C en un tiempo menor a 5 minutos, para evitar la formación de hematita^[21]. Una vez alcanzada la temperatura de operación, se mantiene constante durante dos horas. Los tubos se dejan enfriar dentro del horno para después abrirlos cuidadosamente, evitando que el vidrio caiga dentro de ellos. Posteriormente se centrifugan (Centrífuga Thermo electron 1L GP) para facilitar la separación de las fases (acuosa, orgánica y sólida). Las fases se separan por decantación y filtrado con papel Whatman #542. Los polvos obtenidos se lavan con acetona, se secan a 50°C en un tiempo de 5 a 10 minutos y se guardan en frascos de vidrio listos para ser caracterizados por AA, FTIR, DRX, MEB y VSM. Las soluciones orgánicas se analizan por espectroscopia FTIR.



Figura 10. Capsula con la solución de reacción antes de someter a reacción.

3.4 Elaboración de ferritas con material electrodico de pilas

Una vez determinadas las condiciones para la obtención de ferritas base Ni utilizando reactivos analíticos, se utilizó el material electrodico procedente de una pila Ni-HM agotada, marca Nokia tipo BMS-2S de 3.6V. Los polvos del material catódico fueron homogeneizados con el anódico en un mortero de ágata. Muestras de 1.552, 0.6 y 0.0155 gr del material se disolvieron con HCl concentrado para su análisis químico por AA. Se lixiviaron 10 gr de material electrodico con 250 cm³ de H₂SO₄ 2M a 50°C durante 2 horas.

La solución lixiviante se coloca en un reactor de tres bocas equipado con un agitador (Heidolph/RZR 2021) con flecha de acero inoxidable y un refrigerante para evitar la evaporación. El reactor se sumerge en un baño isotérmico (PolyScience/modelo: 8102) y se inicia la agitación (500 rpm); cuando se alcanza la temperatura de operación (50 °C) se introduce el material a lixiviar por una de las bocas del reactor, cuidando que no se adhiera a las paredes y se inicia la medición del tiempo de reacción con la ayuda de un cronómetro.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se apagan los controladores de temperatura y agitación y se registra el valor de pH final. Cuando el licor de lixiviación alcanza la temperatura ambiente, se filtra (Wattman #42), se mide el volumen final. Tanto el licor como los residuos sólidos se analizan por AA. El volumen del licor de lixiviación se completa a 250 cm³ en matraz volumétrico.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Soluciones carboxiladas Ni+M

Para la determinación del pH óptimo de extracción, se utilizó ácido nafténico como agente extractante a dos potenciales (pH =6 y 6.8); en la Tabla 8, se presentan los resultados obtenidos del análisis químico elemental (AA) realizado a las soluciones carboxiladas de Ni+M, a diferentes pH.

Tabla 8. Porcentajes de extracción en función del pH utilizando ácido nafténico. ORG/AQ=1

| Metal | % Extracción pH = 6 | % Extracción pH = 6.8 |
|-------|------------------------|--------------------------|
| Ni | 18.83 | 79.71 |
| Co | 7.49 | 69.61 |
| Mn | 4.22 | 58.26 |
| Zn | 63.88 | 99.52 |
| Cu | 47.91 | 99.58 |
| Cd | 100 | 89.69 |

Como puede observarse, a pH = 6.8 se alcanzan los porcentajes de extracción más altos para todos los metales presentes, con excepción de Cd. La extracción de Ni aumenta de 18.83 a 79.71%, indicando que podría incrementarse más elevando el pH. En general, la miscibilidad con agua de los ácidos carboxílicos se incrementa al aumentar el pH^[22]; en particular, los ácidos nafténicos reaccionan con NaOH formando naftenatos de sodio^[23], que son solubles en agua, por lo que no se consideró adecuado evaluar la extracción a valores de pH superiores a 7.

En la Figura 11 se presentan los espectros FTIR del medio orgánico (espectro a) y de las soluciones carboxiladas obtenidas a ambos valores de pH (espectros b y c).

En la Tabla 9 se enlista la frecuencia de las bandas observadas en los 3 espectros y la asignación correspondiente. El análisis se centró en las bandas $\nu\text{C=O}$ y $\nu\text{CO}_{\text{asym}}$, correspondientes a la vibración de estiramiento del grupo carbonilo y de estiramiento asimétrico del ligando carboxilato, O=C-O- , respectivamente. Las bandas restantes no son relevantes para la presente investigación.

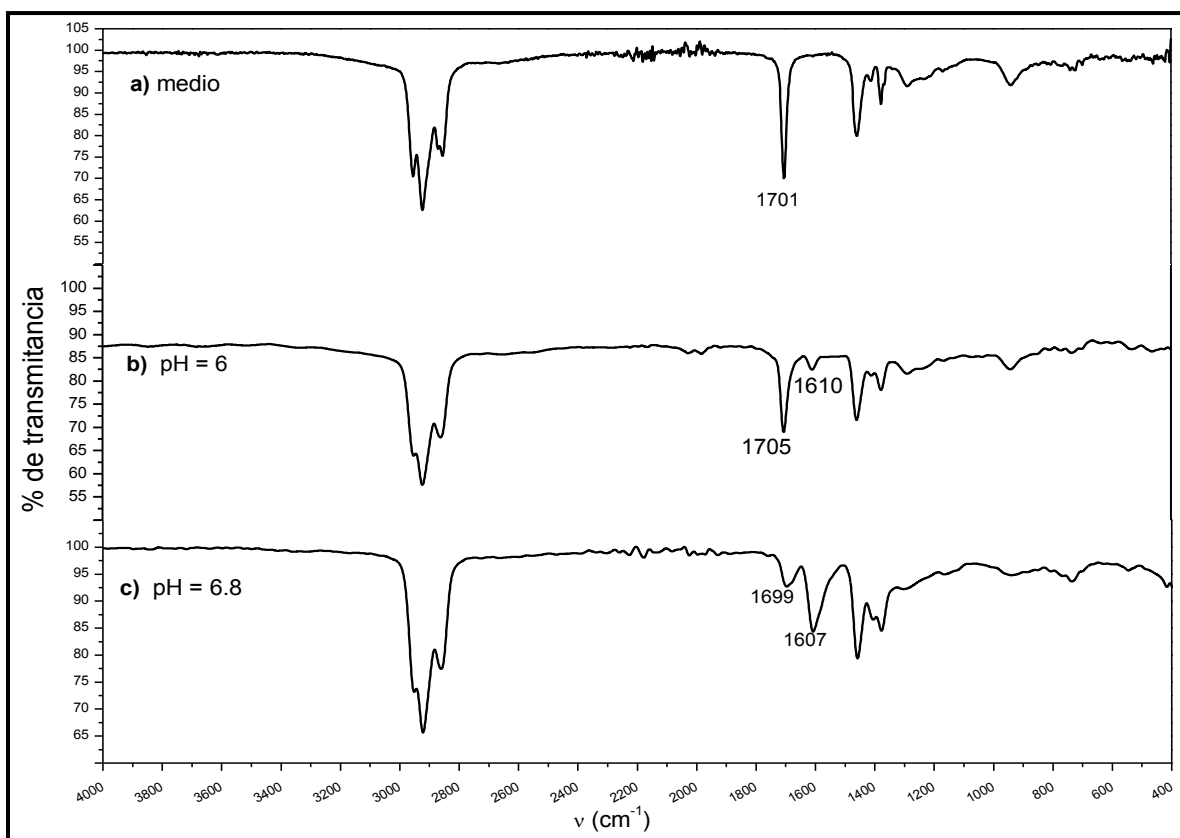


Figura 11. Espectros FTIR de las soluciones carboxiladas (Ni+M) obtenidas variando pH de extracción con ácido nafténico

La banda $\nu\text{C=O}$ del ácido nafténico, que se observa en 1701 cm^{-1} en el espectro (a), aparece en 1705 y 1698 cm^{-1} en los correspondientes a las soluciones carboxiladas (espectros b y c). La aparición de la banda $\nu\text{CO}_{\text{asym}}$ a $1610\text{-}1607\text{ cm}^{-1}$ en las soluciones carboxiladas indica la presencia de carboxilatos metálicos covalentes. Comparando con el espectro del ácido nafténico, la disminución en la intensidad de la banda $\nu\text{C=O}$ y el correspondiente aumento en la intensidad de la

banda $\nu\text{CO}_{\text{asym}}$ en las soluciones carboxiladas indica la carga metálica, mucho mayor en la solución obtenida a $\text{pH} = 6.8$ que la obtenida a $\text{pH} = 6$, confirmando los resultados obtenidos del análisis químico elemental (AA). Dado que Ni es el catión de mayor concentración, la frecuencia de la banda $\nu\text{CO}_{\text{asym}}$ es similar a las observadas para carboxilatos de Ni en otros trabajos^{[22], [24]}.

Tabla 9. Asignación de bandas IR en los espectros de la figura 9

| Vibración fundamental asignada | Región (cm^{-1}) |
|---------------------------------|-----------------------------|
| dimero νOH | 2954, 2923, 2870, 2855 |
| dimero $\nu\text{C} = \text{O}$ | 1701, 1701, 1699 |
| $\nu\text{C} = \text{O}$ | 1610, 1607 |
| dimero δOH | 1458, 1411, 1406 |
| Monomero δOH | 1375 |
| dimero $\nu\text{C} - \text{O}$ | 1293 |
| dimero πOH | 944 |
| dimero δCO_2 | 730 |

Una vez determinado el pH adecuado, se analizó la reproducibilidad del porcentaje de extracción obtenido, tanto con ácido nafténico como utilizando ácido Neodecanoic®. Como puede observarse en la Tabla 10, para Ni, Mn, Zn y Cu los porcentajes de extracción obtenidos son muy similares con ambos ácidos, mientras que Co y Cd son más eficientemente extraídos por el ácido nafténico. Sin embargo, en el caso de Ni, que es el metal de mayor concentración en la solución y por lo tanto el más importante de extraer, la eficiencia es prácticamente igual.

Tabla 10. Porcentajes de extracción en función del agente extractante. ORG/AQ=1, pH=6.8

| CATIÓN | % Extracción* | |
|--------|---------------|--------------|
| | Nafténico | Neodecanoic® |
| Ni | 75 | 74 |
| Co | 78 | 60 |
| Mn | 48 | 45 |
| Zn | 99 | 100 |
| Cu | 99 | 100 |
| Cd | 70 | 64 |

* $\pm 2\%$

En la Figura 12 se presentan los espectros FTIR obtenidos para el ácido Neodecanoic® y la solución carboxilada correspondiente. La banda $\nu\text{C}=\text{O}$

característica del ácido Neodecanoico[®] se observa en 1700 cm^{-1} en el espectro (b); su intensidad disminuye drásticamente pero permanece en la misma frecuencia, en el espectro correspondiente a la solución carboxilada (espectro a). A diferencia de las soluciones de ácido nafténico, en la Figura 12(a) se observa la aparición de dos bandas, una a 1666 y otra en 1597 cm^{-1} . La segunda banda puede asignarse a la presencia de carboxilatos metálicos covalentes^{[22][24]}, mientras que la primera es evidencia fuerte de que el ácido Neodecanoico[®], además de reaccionar con los cationes metálicos (coordinación covalente), se encuentra como solvatante en las especies formadas (asociación por fuerzas de van der Waals^[22]). Esto se confirma comparando la banda $\nu\text{C=O}$ correspondiente a cada ácido (nafténico Figura 11(a), Neodecanoico[®] Figura 12(b)), que es mucho más intensa para el ácido nafténico, indicando una mayor concentración de ácido libre, no obstante que la concentración de los metales en ambas soluciones es muy similar.

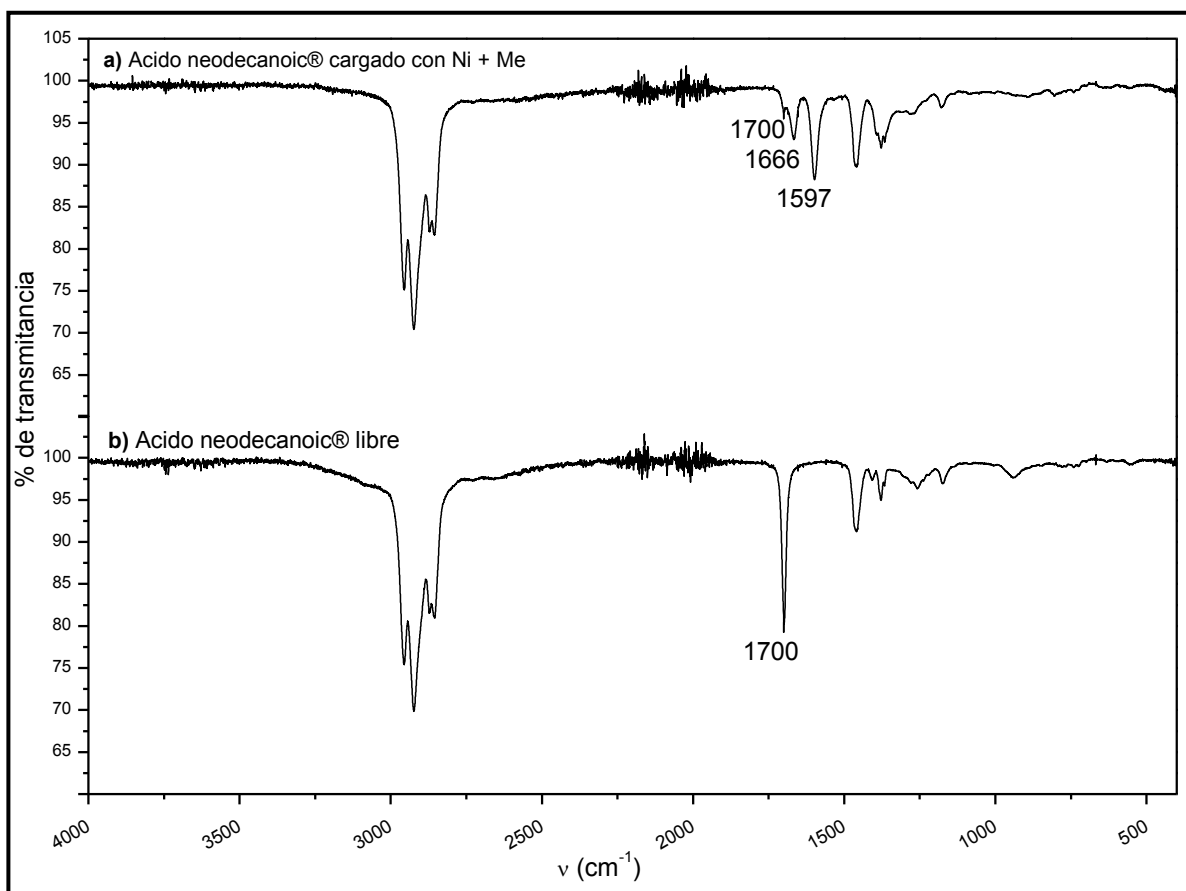
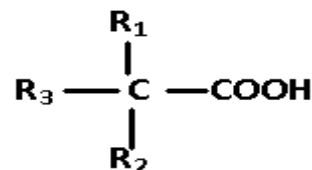
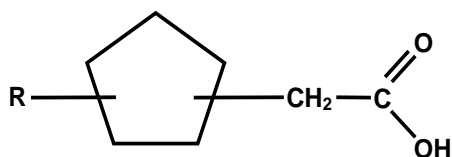


Figura 12. Espectro FTIR de la solución carboxilada (Ni+M) obtenida con ácido Neodecanoico[®]

Tomando en cuenta las fórmulas químicas desarrolladas de ambos ácidos:



Ácido naftético

Acido neodecanoic®

puede decirse que el ciclo pentil del ácido naftético le impide asociarse por solvatación en las especies carboxiladas metálicas presentes en las soluciones.

En el proceso de despojamiento hidrolítico, la naturaleza de los productos obtenidos depende tanto de la composición de los carboxilatos presentes como de su estructura^{[101][102]}. Entonces, a pesar de la similitud en la concentración de los cationes en las soluciones carboxiladas obtenidas con los dos agentes extractantes, los resultados obtenidos indican que las especies carboxiladas metálicas formadas en las soluciones Ni+M de ácido Neodecanoic® tienen una estructura más favorable para la formación de complejos carboxilados mixtos que las presentes en las soluciones de ácido naftético.

4.2 Soluciones carboxiladas de Fe (III)

En la Tabla 11 se presentan los resultados obtenidos del análisis químico de soluciones carboxiladas de Fe (III), preparadas por los métodos de intercambio catiónico con calcio y extracción directa.

Tabla 11. Eficiencias de extracción de Fe (III) por diferentes métodos

| Método | % extracción | |
|----------------------------------|--------------|-----------|
| | Neodecanoic® | Naftético |
| Intercambio catiónico con calcio | --- | 20.1 |
| Extracción directa | 73.5 | 68.5 |

Como es evidente en la tabla, el porcentaje de extracción obtenido por intercambio catiónico es muy bajo (20%), elevándose hasta 68.5% cuando se utiliza la extracción directa. La baja eficiencia obtenida por el método de intercambio catiónico se debe a la formación del llamado “crudo de extracción”^[94] (emulsión estable, con posible formación de hidróxidos férrico o ferroso) entre las fases orgánica y acuosa, evitando que el metal se transfiera a la solución orgánica. Por tal motivo, las soluciones carboxiladas utilizando ácido Neodecanoic® solo se prepararon por extracción directa; como en el caso de las soluciones carboxiladas Ni+M, la eficiencia de extracción de Fe (III), 73.5%, es muy similar a la obtenida con ácido nafténico. En la Figura 13, se presentan los espectros FTIR de las soluciones carboxiladas preparadas por extracción directa, con neodecanoic® y nafténico (espectros a y b respectivamente), y por intercambio catiónico (espectro c).

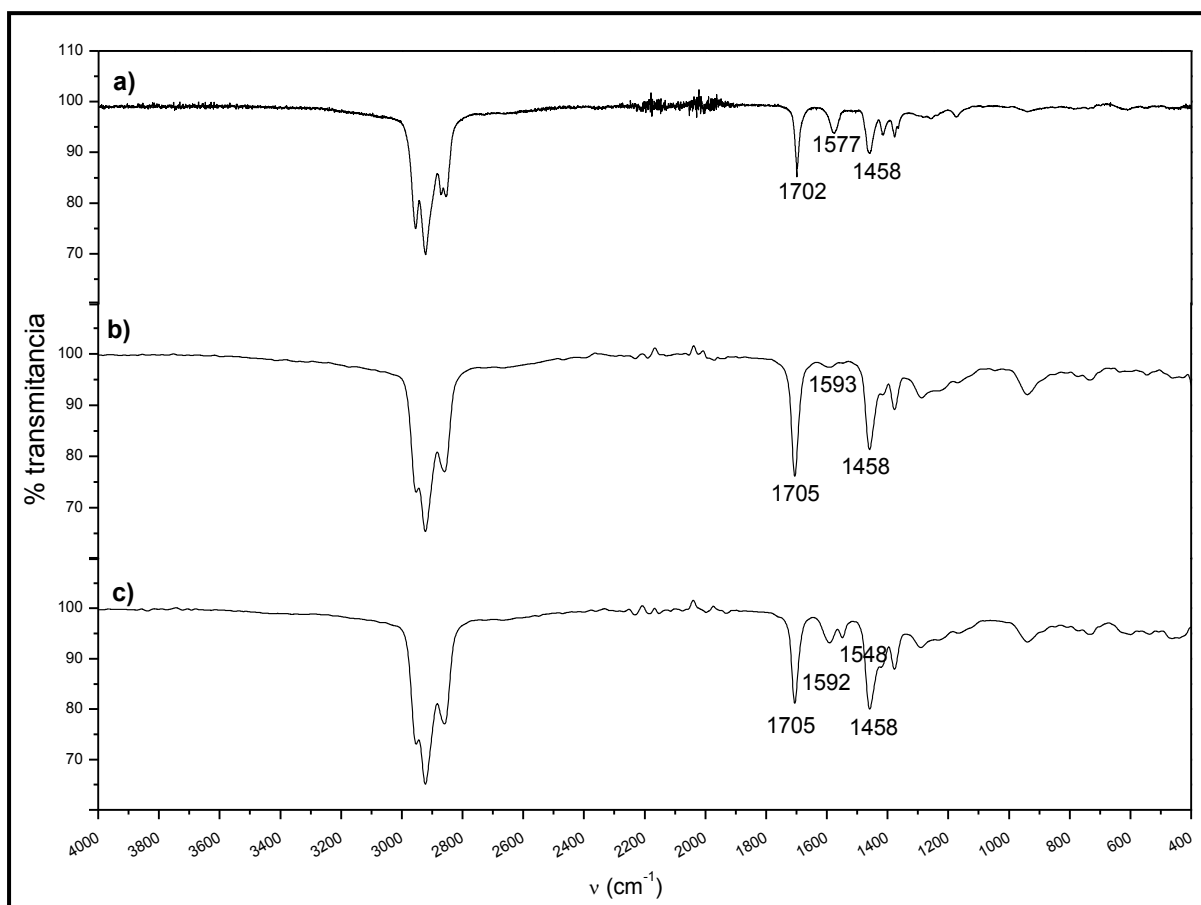


Figura 13. Espectros FTIR de soluciones carboxiladas de Fe(III). (a) Extracción directa, ácido Neodecanoic®; (b) Extracción directa, ácido nafténico; (c) Extracción por intercambio con Ca, ácido nafténico

Como puede observarse, en las soluciones preparadas por extracción directa aparece una sola banda $\nu\text{CO}_{\text{asym}}$, que puede asignarse a los ligandos carboxilatos asociados con Fe(III) correspondientes: neodecanoato (1577 cm^{-1})^{[22],[24]} en el espectro (a) y naftenoato (1593 cm^{-1})^[24] en el espectro (b). La intensidad de las bandas no depende de la concentración de Fe (III), sino de la concentración del ligando coordinado; entonces, puede decirse que la especie carboxilada formada con ácido nafténico tiene un menor número de ligandos asociados al Fe(III) que la formada con ácido neodecanoic®, indicando nuevamente el impedimento estérico que provoca el ciclo pentil al ácido nafténico^[23].

En el espectro de la solución preparada por intercambio catiónico (Figura 13, espectro c), se observa la banda correspondiente al naftenoato férrico en 1592 cm^{-1} . La banda que aparece a más baja frecuencia e intensidad, 1548 cm^{-1} , corresponde al carboxilato formado con el calcio remanente en la solución^[104], evidenciando la baja eficiencia de la reacción de intercambio catiónico que se lleva a cabo.

De acuerdo a los resultados obtenidos, solo se utilizó la técnica de extracción directa de Fe(III) en la experimentación posterior.

4.3 Soluciones carboxiladas Fe/ (Ni+M) = 2

Las soluciones carboxiladas mixtas para la reacción de despojado hidrolítico se prepararon por mezcla de las soluciones de Fe (III) y (Ni+M), preparadas por extracción por solventes directa, con los ácidos Neodecanoic® y nafténico. El volumen necesario de cada solución para la obtención de la relación molar correspondiente a la ferrita espinel, $\text{Fe}/(\text{Ni}+\text{M}) = 2$, se determinó en base al análisis químico elemental (AA) de cada solución, utilizando el balance de equivalentes $C_1V_1 = C_2V_2$. Para completar el volumen total de mezcla (100 cm^3) se adicionó solución del ácido correspondiente diluido al 33% keroseno; en la Tabla 12 se presenta un ejemplo de cálculo. Una vez preparadas, las soluciones

carboxiladas mixtas se analizan mediante espectroscopia FTIR; en la Figura 14 se presentan los espectros correspondientes a las soluciones carboxiladas mixtas de ácido nafténico (a) y neodecanoico® (b).

Tabla 12. Cálculo de volúmenes para mezcla de soluciones carboxiladas

| Solución | C ₁ (M) | C ₂ (M) | V requerido (cm ³) |
|----------|--------------------|--------------------|--------------------------------|
| Ni+M | 0.512 | 0.1 | 19.5 |
| Fe | 0.278 | 0.2 | 72.0 |

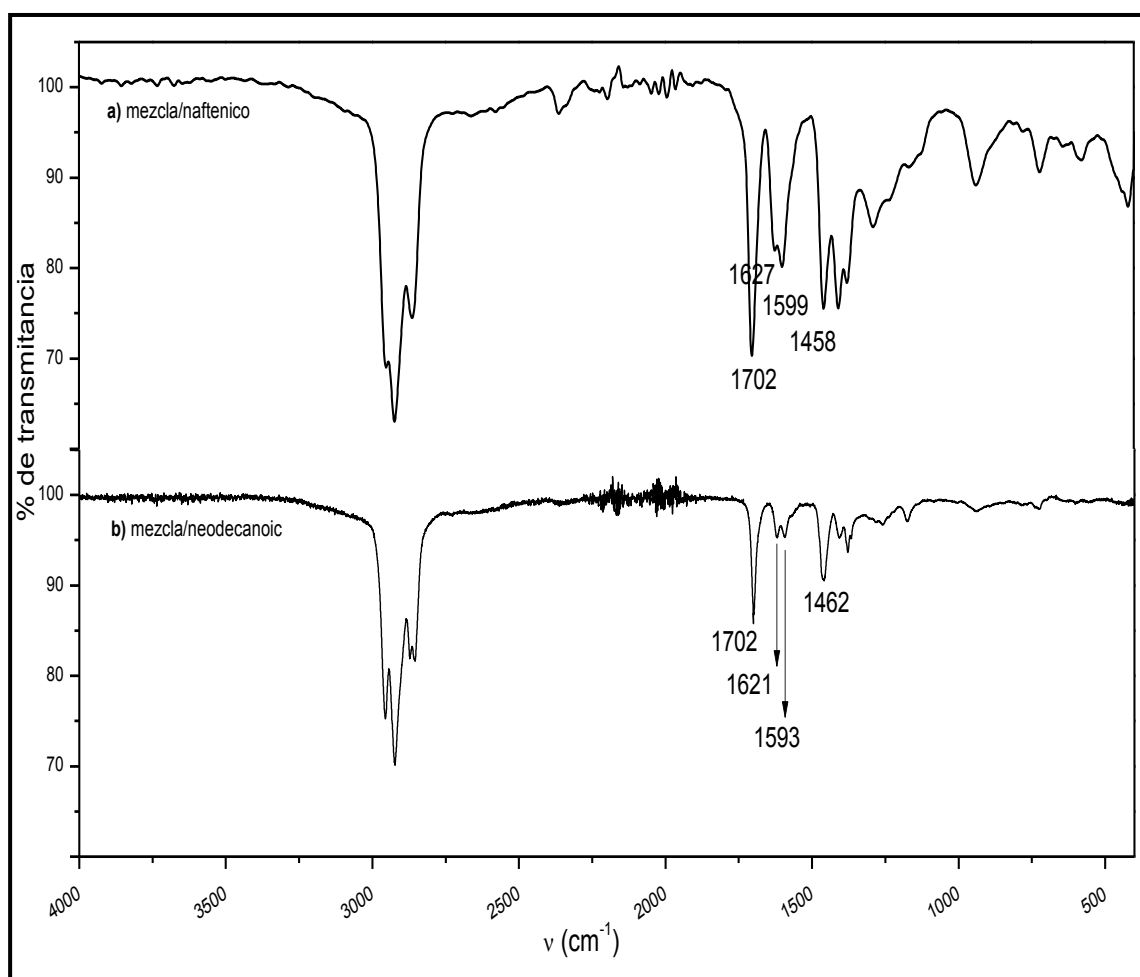


Figura 14. Espectros FTIR de las soluciones carboxiladas mixtas [Fe + (Ni + M)]. a) Ácido nafténico y b) ácido neodecanoico®

En los espectros mostrados en la Figura 14, se observan dos bandas en la región del ligando carboxilato, que aparecen a las frecuencias de 1627 y 1599 cm⁻¹ en las soluciones con nafténico (Figura 14(a)) y a 1621 y 1593 cm⁻¹ en las soluciones con

neodecanoic® (Figura 14(b)). En la solución carboxilada con ácido nafténico, la banda de menor frecuencia es la más intensa, mientras que en la de ácido neodecanoic® ambas bandas son de intensidad similar. La frecuencia de estas bandas no corresponde a las observadas en las soluciones originales de Fe (III) y Ni+M, para ninguno de los ácidos carboxílicos, como es evidente en la Tabla 13, donde se comparan las frecuencias de las bandas observadas en las Figura 13 y Figura 14. La aparición de las bandas ν_1 y ν_2 es evidencia de la formación de carboxilatos mixtos. Estas bandas han sido asignadas a ligandos carboxilato coordinados en forma tetraédrica (ν_1) y octaédrica (ν_2)^[24] con cationes metálicos, en forma similar al arreglo cristalino de las ferritas espinel.

Tabla 13. Bandas IR características de carboxilatos metálicos covalentes en las soluciones orgánicas (Fe+Ni+M), (Ni+M) y Fe (III).

| Solución carboxilada | (Fe+Ni+M) ν_1 (cm^{-1}) | (Ni+M) $\nu_{\text{CO asym}}$ (cm^{-1}) | (Fe+Ni+M) ν_2 (cm^{-1}) | Fe(III) $\nu_{\text{CO asym}}$ (cm^{-1}) |
|----------------------|--|--|--|---|
| Ácido nafténico | 1627 | 1607 | 1599 | 1593 |
| Ácido neodecanoic® | 1621 | 1597 | 1593 | 1577 |

Las bandas ν_1 y ν_2 han sido observadas en varias soluciones carboxiladas mixtas, bimetálicas y trimetálicas, que contienen Fe(III) y metales divalentes, como Fe/Ni, Fe/Zn, Fe/Mn, Fe/Co, Fe/Ni/Zn y Fe/Ni/Mn; en cambio, en soluciones carboxiladas mixtas sin presencia de Fe, como Ni/Zn, Ni/Co y Mn/Zn, solo aparecen las bandas características $\nu_{\text{CO asym}}$ de los carboxilatos unimetálicos presentes^{[22][24]}.

Entonces, la evidencia espectroscópica indica que ambos ácidos carboxílicos, nafténico y neodecanoic®, forman especies carboxiladas mixtas de Fe (III) y metales divalentes.

4.4 Despojamiento hidrolítico de naftenoatos Fe/ (Ni+M) = 2

El despojamiento hidrolítico de carboxilatos metálicos de ácido nafténico, de relación molar Fe/(Ni+M) = 2, se llevó a cabo incrementando la temperatura de entrada de los tubos al horno, con el fin de disminuir el tiempo de precalentamiento de las fases en contacto. Las condiciones se muestran en la

Tabla 14. Los tubos, conteniendo las fases orgánica y acuosa en contacto, se mantuvieron por dos horas dentro del horno a partir de que el termómetro marcaba 200°C.

Tabla 14. Condiciones de calentamiento para el despojado hidrolítico de naftenoatos

| Muestra | T _{entrada} (°C) | T _{final} (°C) | T _{precalentamiento} (min) |
|----------|---------------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| DH-NAF-2 | 137 | 205 | 7 |
| DH-NAF-1 | 153 | 205 | 5 |
| DH-NAF-3 | 173 | 205 | 3 |
| DH-NAF-4 | 193 | 220 | 1 |
| DH-NAF-5 | 195 | 216 | 1 |
| DH-NAF-6 | 194 | 220 | 1 |

Para los experimentos se prepararon 2 lotes de soluciones orgánicas Fe+(Ni+M); las muestras DH-NAF-1, 2 y 3 provienen del primer lote y las DH-NAF- 4, 5 y 6 del segundo. Como puede observarse en la tabla, el tiempo de precalentamiento en el primer lote se disminuyó de 7 a 3 minutos, mientras que en el segundo se mantuvo constante en un minuto. Sin embargo, en las primeras tres muestras la temperatura de operación se mantuvo prácticamente constante, oscilando entre 200 y 205°C durante las 2 horas de reacción, mientras que en las muestras del segundo lote la temperatura se elevó hasta 220°C (muestras 4 y 6) y 216°C (muestra 3), requiriéndose alrededor de 30 minutos para que la temperatura disminuyera al nivel deseado. En los 3 experimentos del primer lote la precipitación fue completa, con la fase orgánica remanente de color muy similar al medio orgánico original. En cambio, del segundo lote de muestras se obtuvo una precipitación mínima en la muestra DH-NAF-4 y no se obtuvo precipitación en las muestras DH-NAF-5 y 6. Todos los precipitados obtenidos fueron oscuros, de aspecto lustroso y respuesta magnética positiva ante la presencia de un imán. Los resultados obtenidos del análisis químico por AA de los precipitados obtenidos se presentan en la Tabla 15 . Como puede observarse, el contenido metálico es prácticamente constante en las muestras DH-NAF-1, 2 y 3, con una relación $Fe/(Ni+M) < 2$, mientras que en la muestra DH-NAF-4, perteneciente al segundo lote, la relación molar se invierte: $Fe/(Ni+M) > 2$.

Tabla 15. Resultados obtenidos del análisis químico por AA (% mol) de los polvos obtenidos utilizando ácido nafténico

| Muestra | Ni | Cd | Cu | Co | Mn | Zn | Fe | Fe/(Ni+M) |
|----------|--------|-------|------|-------|-------|-------|--------|-----------|
| DH-NAF-1 | 40.093 | 0.123 | 1.42 | 0.824 | 0.185 | 1.590 | 55.763 | 1.26 |
| DH-NAF-2 | 43.397 | 0.235 | 0.18 | 1.009 | 0.371 | 1.912 | 52.894 | 1.12 |
| DH-NAF-3 | 42.796 | 0.194 | 0.22 | 1.803 | 0.661 | 1.803 | 52.528 | 1.11 |
| DH-NAF-4 | 23.212 | 0.083 | 0.09 | 2.475 | 0.490 | 0.905 | 72.744 | 2.67 |

4.4.1 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 15 se presentan los difractogramas correspondientes a los polvos obtenidos a partir de ácido nafténico. Como puede observarse, en las muestras con tiempos de precalentamiento mayores (DH-NAF-1,2, 3) se identifican solo los planos (220), (311), (400), (422), (511), (440) y (731), correspondientes a la fase espinel, mientras que en la muestra DH-NAF-4 se observan además bandas correspondientes a la fase hematita, lo que es congruente con el exceso de Fe presente en la muestra. La muestra con el mayor tiempo de precalentamiento (DN-NAF-2) presenta el espectro mejor definido. Los patrones de difracción obtenidos fueron comparados con las cartas JCPDS correspondientes a NiFe_2O_4 (44-1485), MnFe_2O_4 (10-0319), ZnFe_2O_4 (22-1012), CuFe_2O_4 (25-0283), CdFe_2O_4 (22-1063), $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoO}$ y Fe_2O_3 (22-1086). Debido a que los precipitados contienen diversos metales divalentes, no existe patrón alguno que tenga la cantidad de metales que en el presente trabajo se encuentran evaluados, por lo que a partir de los resultados de DRX no puede determinarse si los precipitados están compuestos de una sola fase espinel o de una mezcla física de ferritas.

Por otro lado, si bien en trabajos anteriores^{[23][24]} se afirma que al aumentar la temperatura de entrada al horno (i.e. disminución del tiempo de precalentamiento) se desfavorece la formación de fases no deseadas, los resultados obtenidos muestran que la presencia de hematita en la muestra DH-NAF-4 no es debida a este parámetro, puesto que dicha fase no aparece en los experimentos del primer lote, con temperaturas de entrada entre 137 y 173°C.

Como se mencionó en párrafos anteriores, la temperatura máxima alcanzada en el horno para esta muestra fue de 220°C, mientras que en los tres casos anteriores

la temperatura se mantuvo en 200-205°C. Por otro lado, de acuerdo a lo observado en los espectros FTIR de las soluciones carboxiladas, los naftenoatos formados poseen un menor número de moléculas de ácido asociadas con los metales que los correspondientes al ácido neodecanoico®, debido a impedimento estérico.

Entonces, es probable que la fase hematita presente en la muestra DH-NAF-4 sea resultado de un rompimiento del complejo mixto formado, de baja estabilidad química, favorecido por la alta temperatura alcanzada durante el proceso.

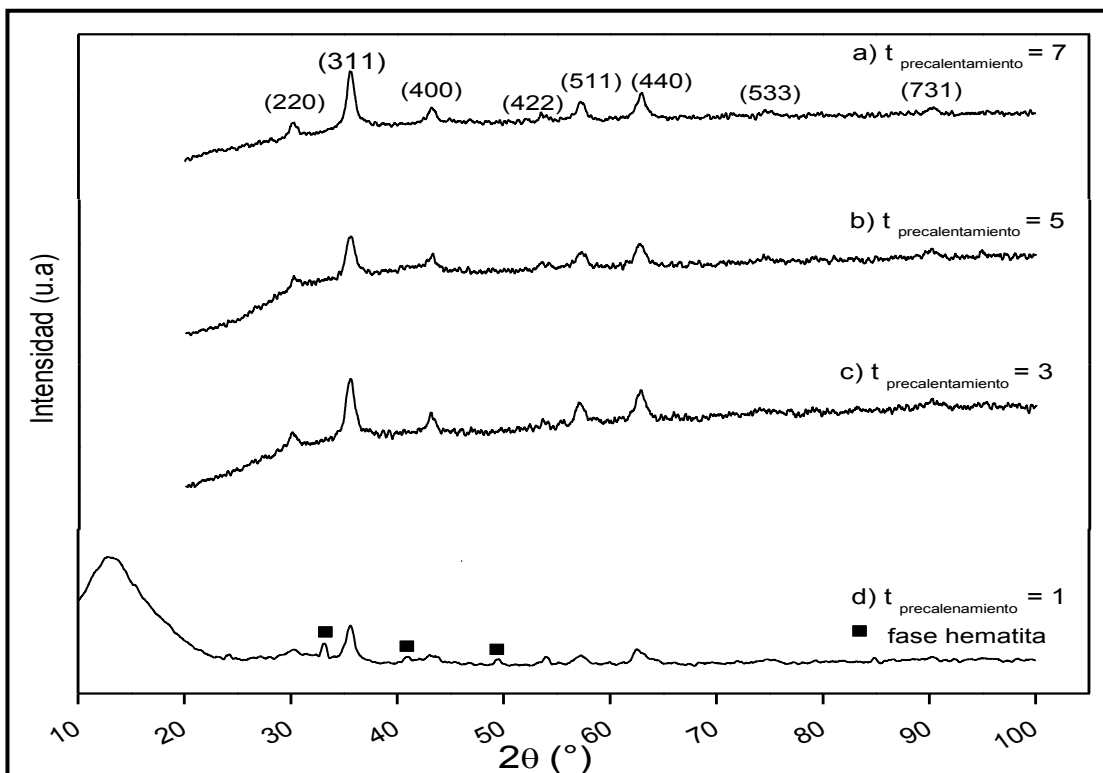


Figura 15. Espectro de DRX de sólidos precipitados con ácido nafténico; a) DH-NAF-2, b) DH-NAF-1, c) DH-NAF-3, d) DH-NAF-4

Utilizando la banda más intensa (plano (311)) en cada espectro, se calculó el tamaño de cristalita de acuerdo a la fórmula de Scherrer:

$$D = \frac{K * \lambda}{\beta * \cos \theta}$$

donde k es el factor de forma del cristal = 0.9, λ la longitud de onda = 1.5405, β el ensanchamiento medio del pico de máxima intensidad (FWHM) en radianes y θ es el ángulo de Bragg; en la Tabla 16 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 16. Tamaño de cristalita de muestras obtenidas a partir de ácido nafténico

| Muestra | t _{precalentamiento} (min) | D (nm) |
|----------|-------------------------------------|--------|
| DH-NAF-2 | 7 | 14 |
| DH-NAF-1 | 5 | 12 |
| DH-NAF-3 | 3 | 22 |
| DH-NAF-4 | 1 | 14 |

Como puede observarse en la Tabla 16 el tamaño de cristalita calculado no se relaciona con el tiempo de precalentamiento; el mayor tamaño se obtiene para la muestra con 3 minutos de precalentamiento, siendo menor y prácticamente igual en los casos restantes. La definición del patrón de difracción indica la calidad cristalina de la muestra; si el patrón de difracción se encuentra definido claramente, se dice que la muestra presenta una calidad cristalina buena; asimismo, a mayor definición del patrón se espera un mayor tamaño de cristalita. De acuerdo a esto, los tamaños de cristalita obtenidos no son congruentes, ya que la muestra DH-NAF-2 presenta el patrón más claramente definido, mientras que el tamaño de cristalita mayor se obtiene en la muestra NAF-3. El tamaño de cristalita también indica la forma de nucleación del sistema; a mayor temperatura de reacción se espera que la nucleación se lleve a cabo mucho más rápido, resultando en tamaños de cristalita mayores; esta tendencia tampoco se observa en las muestras.

4.4.2 Espectroscopia de infrarrojo

En la Figura 16 se presentan los espectros obtenidos en la región lejana del infrarrojo, para los polvos precipitados usando como medio de reacción al ácido nafténico. Las bandas encontradas arriba de los 1000 cm^{-1} son atribuidas a los residuos de solución orgánica remanente en el polvo; las bandas fundamentales de estudio se encuentran en la región 200 - 1000 cm^{-1} . Las bandas características de la fase espinel que se reportan en la literatura son variables; algunos autores

aseguran la existencia de solo dos bandas, que aparecen en las regiones de 578-670 cm^{-1} (ν_1) y 457-419 cm^{-1} (ν_2), asignadas a vibraciones correspondientes a enlaces MO en sitios tetraédricos y octaédricos respectivamente^{[103],[105][106][107]} Por otro lado, Sayed y col. reportan la existencia de tres bandas vibracionales; ν_1 (alrededor de 570 cm^{-1}) asociada a los grupos tetraédricos, ν_2 (alrededor de 400 cm^{-1}) asociada con grupos octaédricos y ν_3 (240 cm^{-1}), relacionada con las fuerzas isotrópicas de los cationes presentes en ambos sitios^[108]. Finalmente, Hussein & col. y Marqrutty & col. reportan 4 bandas: una de alta frecuencia, ν_1 (630-560 cm^{-1}), y 3 de baja frecuencia, ν_2 (525-390 cm^{-1}), ν_3 (380-335 cm^{-1}) y ν_4 (255 y 170 cm^{-1}); las bandas ν_1 y ν_4 son asignadas a vibraciones correspondientes al grupo MO_6 en sitios octaédricos, mientras que las bandas ν_2 y ν_3 son vibraciones complejas asignadas tanto a sitios tetraédricos como octaédricos^{[109][110]}. Como se observa en la Figura 16, en todos los espectros se observan 2 bandas amplias, centradas en 577, 587, 577 y 541 cm^{-1} y en 362, 354, 350 y 368 cm^{-1} , para los espectros a, b, c, y d respectivamente; las frecuencias corresponden a las bandas ν_1 y ν_3 . La banda que se observa en la región media de todos los espectros corresponde a la banda ν_1 localizada en la región lejana; si bien existe una variación considerable en la frecuencia, esta se atribuye a la precisión que se gana al cambiar el detector del equipo. De acuerdo a lo anterior, se puede ratificar la existencia de la fase espinel en todas las muestras.

La fase orgánica descargada o fase residual, se analizó por FTIR. En la Figura 17 se muestra el espectro del residuo de la muestra DH-NAF-2, comparándolo con los espectros de la fase orgánica original y el correspondiente a la solución carboxilada (Fe/(Ni+M)); las fases residuales de las demás muestras son muy similares. Como puede observarse, en la solución residual (espectro (c)) se presenta una banda localizada en 1606 cm^{-1} , correspondiente a los carboxilatos metálicos (Ni+M), evidenciando que la precipitación no es completa y por tanto la regeneración del ácido no se logra al 100%.

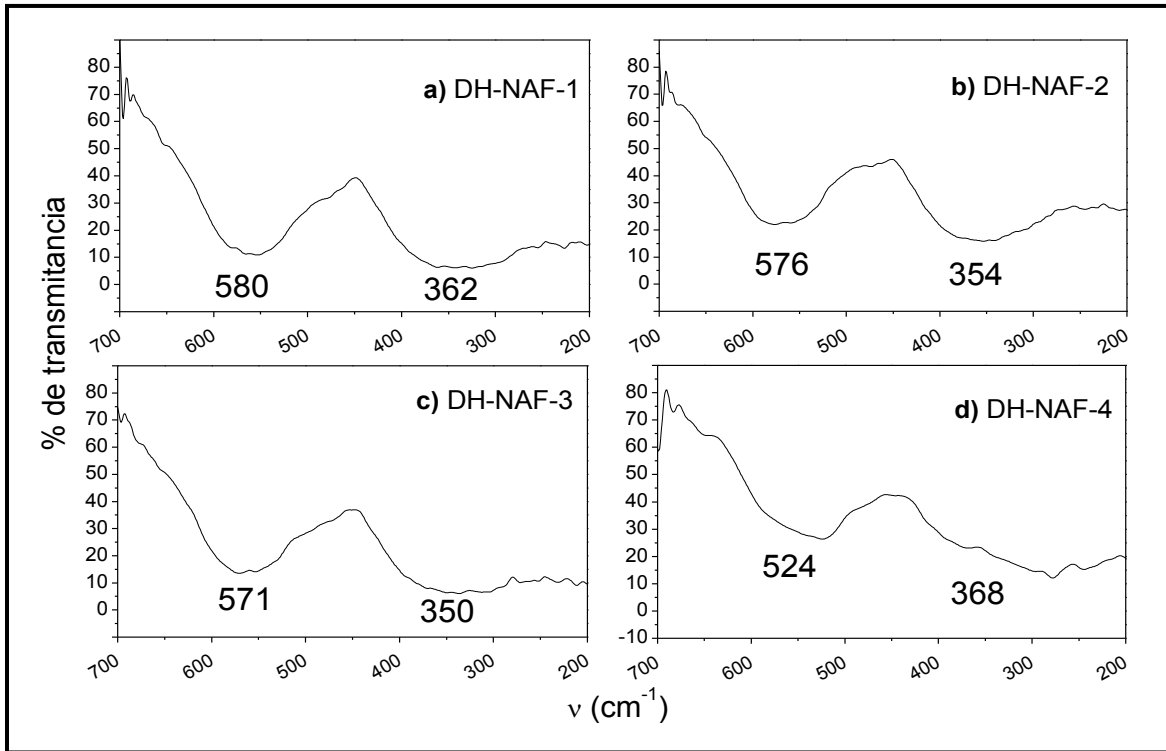


Figura 16. Espectros FTIR de sólidos precipitados con ácido nafténico en la región lejana del IR

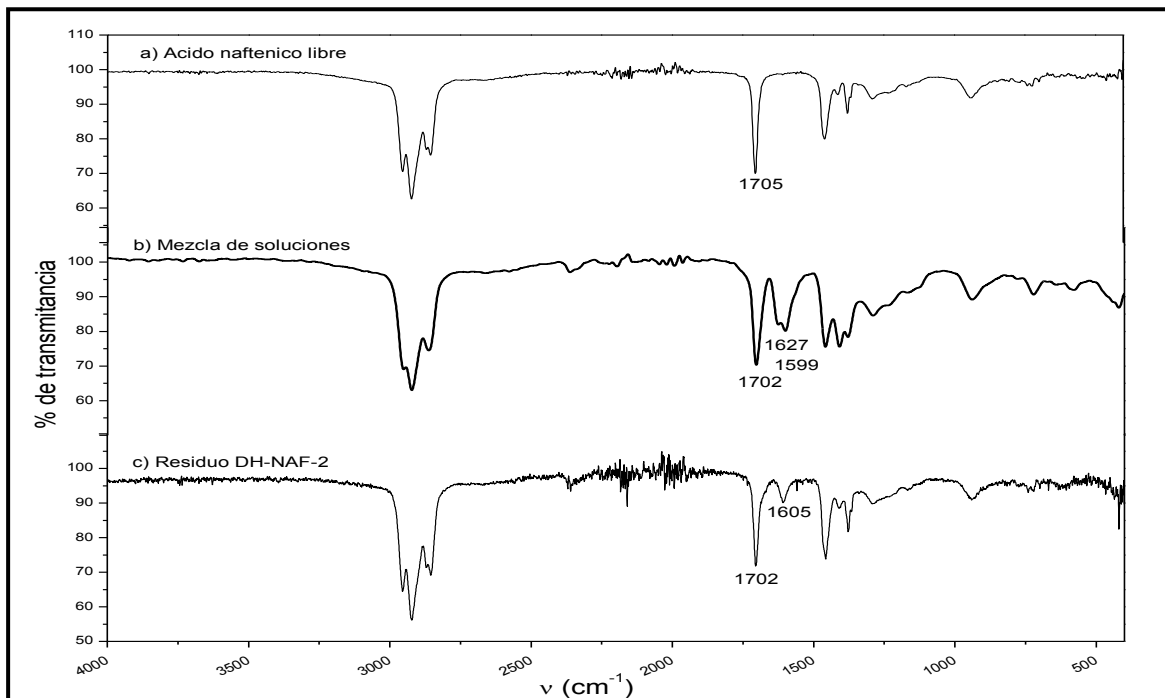


Figura 17. Soluciones carboxiladas antes y después del despojado hidrolítico, para a. nafténico

Dado que los precipitados en las muestras DH-NAF-1, 2, 3 están compuestos por ferritas espinel, ya sean mixtas o simples, la composición de los sólidos precipitados se estimó utilizando la siguiente relación molar:

$$\text{Oxígeno total} = \Sigma (\% Ni + \%M) + \frac{3}{2} \% Fe$$

basada en la estequiometría general de las ferritas espinel, (i.e. se considera oxígeno total = 4 como base de cálculo). La relación se utilizó también para estimar la relación molar global de los metales en la muestra DH-NAF-4, además de realizar un cálculo adicional, estimando un 10% de hematita (Fe_2O_3) presente en la muestra. Los resultados del cálculo se presentan en la Tabla 17.

Tabla 17. Composiciones estimadas de las ferritas espinel sintetizadas. Base de cálculo $O_T = 4$.

| Muestra | Ni | Cd | Cu | Co | Mn | Zn | Fe | Fe/Ni+M |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
| DH-NAF-1 | 1.254 | 0.004 | 0.045 | 0.026 | 0.006 | 0.050 | 1.744 | 1.26 |
| DH-NAF-2 | 1.373 | 0.007 | 0.006 | 0.032 | 0.012 | 0.060 | 1.673 | 1.12 |
| DH-NAF-3 | 1.373 | 0.006 | 0.007 | 0.057 | 0.021 | 0.057 | 1.664 | 1.09 |
| DH-NAF-4* | 0.681 | 0.002 | 0.003 | 0.073 | 0.014 | 0.027 | 2.134 | 2.67 |
| DH-NAF-4** | 0.740 | 0.003 | 0.003 | 0.079 | 0.016 | 0.029 | 2.087 | 2.40 |

* Relaciones molares globales

**Considerando 10% de hematita en la muestra.

Como se observa en la tabla, todas las ferritas obtenidas son no-estequiométricas; en las primeras tres muestras son deficientes en Fe, mientras que en la muestra DH-NAF-4 Fe está presente en exceso, como era de esperarse; sin embargo, la estequiometría de esta última muestra es la más cercana a la teórica, lo que es acorde con las propiedades magnéticas que presenta la muestra (ver sección 4).

El hecho de que las muestras no presenten la relación estequiométrica Fe/(Ni+M) adecuada no implica que los precipitados no presenten la estructura espinel, como lo demuestra la evidencia obtenida por DRX y FTIR, ya que para que exista tal acomodo basta con que haya una compensación de cationes divalente por trivalentes o viceversa^{[56]-[59]}, situación que en las muestras se cumple; de acuerdo a la fórmula general $Ni_{1-x}M_xFe_2O_4$, 3 moles de cationes metálicos están presentes en cada mol de ferrita, 2 cationes trivalentes (Fe(III)) por cada catión divalente (Ni, Cu, Mn, Co, Cd, Zn); la suma de los coeficientes calculados (Tabla 17) es muy cercana a 3, lo que puede explicar la formación de la fase espinel en los sólidos precipitados.

4.4.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

Mediante esta técnica de caracterización puede evaluarse con detalle la morfología y tamaño de grano de las muestras. En la Figura 18 se presenta la micrografía tomada a X3000, correspondiente a la muestra DH-NAF-3 obtenida a partir de ácido nafténico, en donde se observa la naturaleza heterogénea de los polvos; el tamaño de grano oscila en un rango de 1 a 5 μm . El tamaño de grano y la morfología de las 3 muestras, DH-NAF-1, 2 y 3 es muy similar, por lo que solo se presenta la micrografía de una sola muestra. El tamaño de cristalita y los patrones de difracción correspondientes a esta muestra son acordes al tamaño de grano observado, ya que como se mencionó en la sección correspondiente, el tamaño de cristalita menor y la poca definición de los picos de difracción resultan en precipitados de baja calidad cristalina, ocasionada principalmente por los defectos en la cristalita inicial.

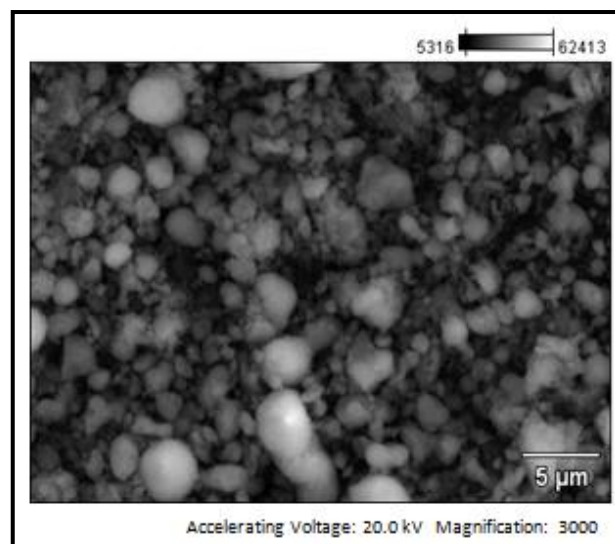


Figura 18. Micrografías de sólidos precipitados a) DH-NAF-3 y b) DH-NAF-4

De acuerdo a los resultados obtenidos del análisis cualitativo por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) de las muestras DH-NAF-1, 2 y 3, se detecta la presencia de Fe, Ni y Zn en la muestra 1, mientras en las muestra 2 y 3 se detecta Cu además de los metales ya mencionados. En la Figura 19, se presenta el espectro EDS correspondiente a la muestra DH-NAF-3. Estos resultados son incongruentes con los obtenidos mediante AA (Tabla 15), donde Co, Mn y Cd fueron cuantificados en las tres

muestras; asimismo, el contenido de Cu en la muestra 1 es alrededor de 7 veces mayor al correspondiente a las otras dos muestras. Lo anterior posiblemente indica la existencia de varias fases espinel presentes en las muestras DH-NAF-1, 2 y 3.

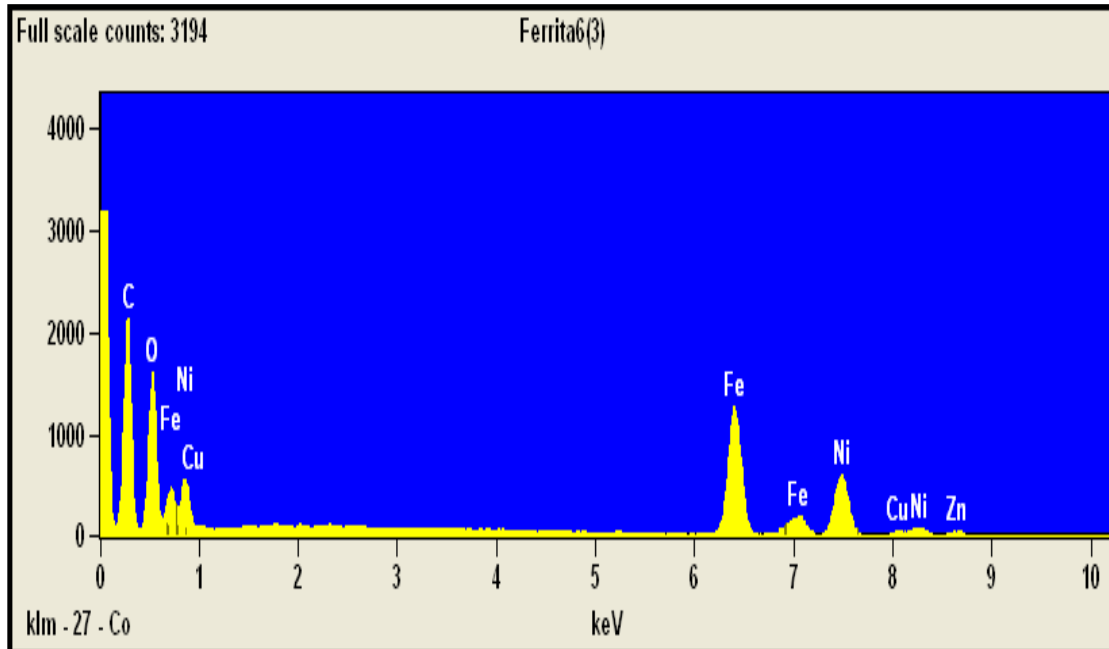


Figura 19. EDS cualitativo de muestra DH-NAF-3

En contraste, en la serie de micrografías presentada en la Figura 20, correspondientes a la muestra DH-NAF-4, se observa una morfología más ordenada, con tamaños de grano menores a 1 μm . Como se reporta en la Tabla 16, la temperatura de ingreso al horno de esta muestra es mayor al de las tres anteriores, requiriéndose un menor tiempo para llegar a la temperatura de reacción; por consiguiente existe una mejor reestructuración y acomodo de las cristalitas, resultando en un sólido más homogéneo. La presencia de aglomerados en la muestra probablemente se deba a que el disparo de temperatura observado durante el proceso de despojado, provocó que los polvos iniciaran un proceso de sinterización, además de favorecer la precipitación de hematita, como ya se mencionó anteriormente.

Los resultados del mapeo EDS presentados en la Figura 21, son congruentes con los obtenidos por AA y DRX, a pesar de que no se detecta Cd en la muestra y de la distribución no homogénea del oxígeno observada. En cambio, se observa que la distribución de todos los metales es muy homogénea, confirmando que el sólido

precipitado es un óxido mixto. El exceso de Fe es muy evidente, evidenciando la presencia de hematita en los polvos observada por DRX.

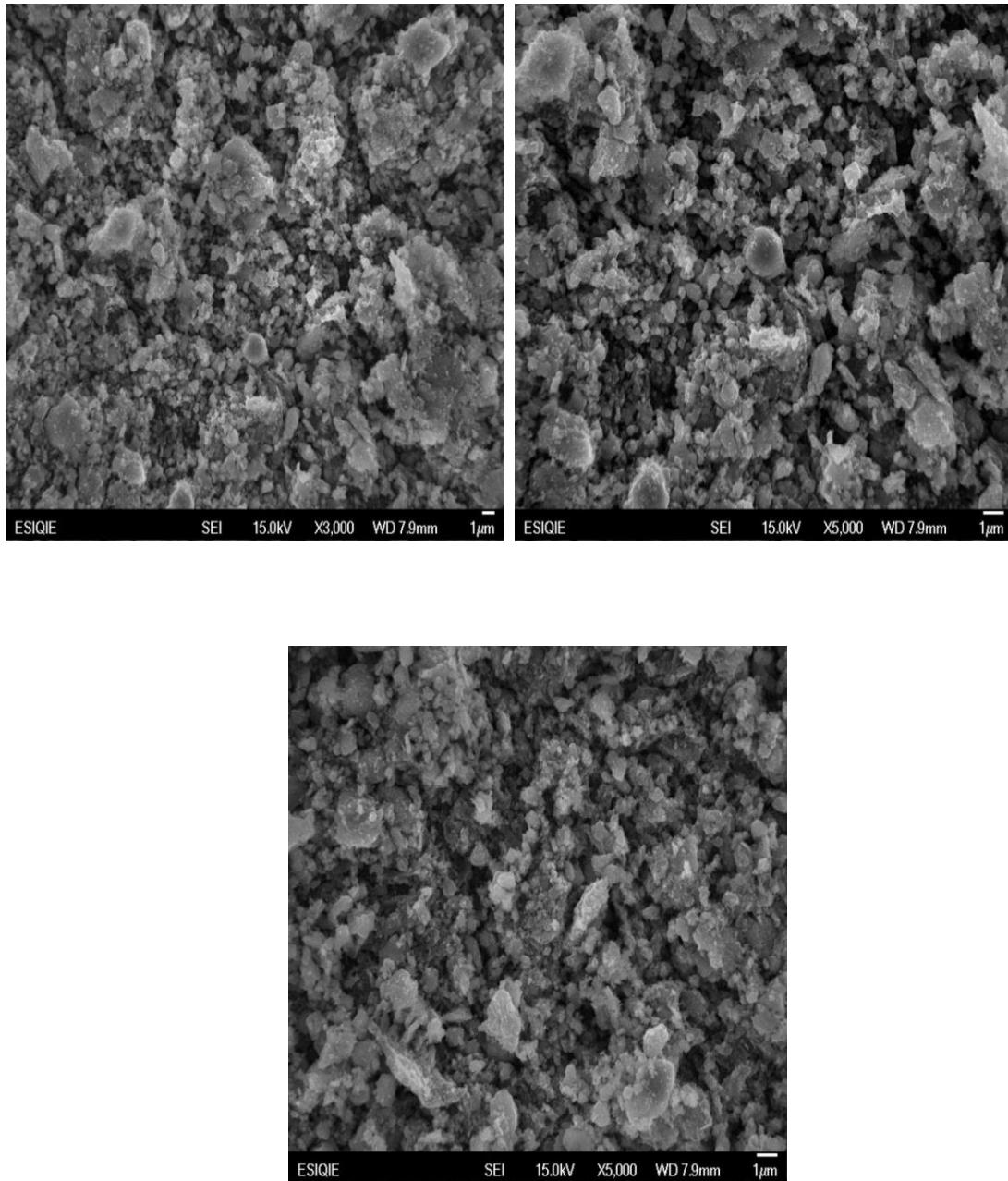


Figura 20. Micrografías de DH-NAF-4, tomadas a 3000X y 5000X en diferentes localizaciones.

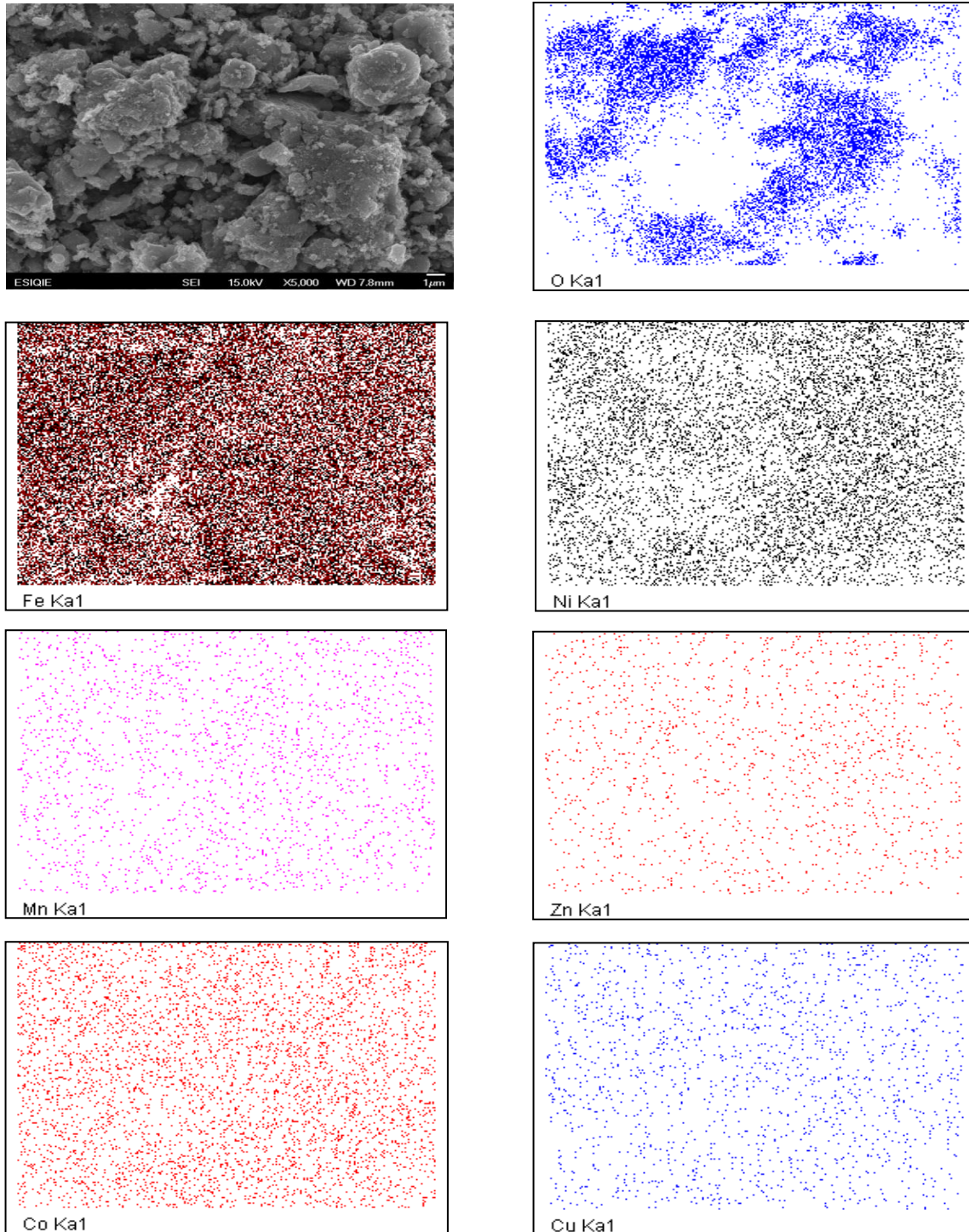


Figura 21. Mapeo del sólido precipitado de DH-NAF-4, a 5000X, a partir de ácido nafténico.

Además del mapeo, se obtuvo también el análisis semi-cuantitativo por EDS de la muestra DH-NAF-4; el espectro correspondiente se presenta en la Figura 22 y en la Tabla 18 se presentan los resultados numéricos, comparándolos con los obtenidos por AA.

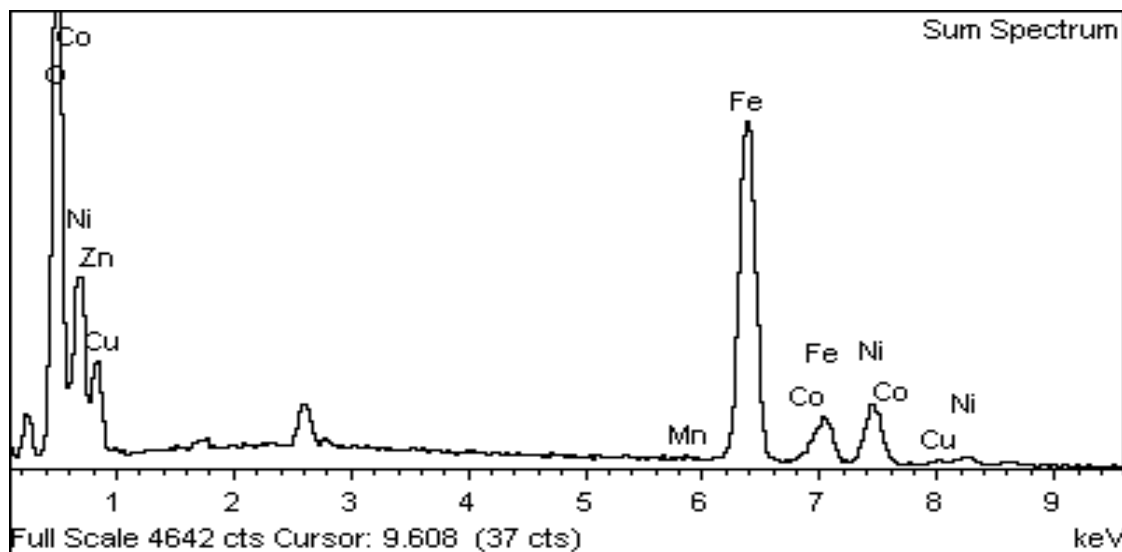


Figura 22. EDS cualitativo de muestra DH-NAF-4

Tabla 18. Comparación de resultados obtenidos del análisis químico por AA (% mol) vs EDS (% atómico), ácido nafténico, para la muestra DH-NAF-4.

| Ni | | Cd | | Cu | | Co | | Mn | | Zn | | Fe | |
|--------|------|-------|-----|------|------|--------|-------|---------|-------|---------|-------|--------|--------|
| AA | EDS | AA | EDS | AA | EDS | AA | EDS | AA | EDS | AA | EDS | AA | EDS |
| 23.212 | 22.5 | 0.083 | N/D | 0.09 | 0.00 | 2.475 | 2.191 | 0.490 | 0.554 | 0.905 | 1.061 | 72.744 | 73.749 |
| 3.07% | | 100% | | 100% | | 11.47% | | -13.06% | | -17.24% | | -1.38% | |

Como puede observarse, las diferencias son despreciables para Fe y Ni y menores a 20% para Co, Mn y Zn, mientras que Cd y Cu no se detectan por EDS.

4.4.4 Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

En la Figura 23 se presentan los ciclos de histéresis correspondientes a los polvos precipitados usando ácido nafténico como medio de reacción. Como puede observarse, en todos los casos se obtuvieron curvas típicas de materiales

magnéticamente suaves; las muestras con los menores valores de saturación magnética alcanzan la saturación a magnitudes de campo menores a 5000 Oe. En la Tabla 19 se presentan los valores de saturación magnética y coercitividad alcanzadas por cada muestra, además de la relación Fe/(Ni+M) y el tamaño de cristalita obtenidas en cada caso.

Tabla 19. Propiedades magnéticas de los polvos precipitados a partir de carboxilatos de ácido nafténico

| METAL | Ms (emu/g) | Hc (oersted) | Fe/(Ni+M) | D (nm) |
|-----------------|---------------|-----------------|-----------|--------|
| DH-NAF-4 | 45.5 | 81.4 | 2.67 | 14 |
| DH-NAF-2 | 33.6 | 76.81 | 1.12 | 14 |
| DH-NAF-1 | 38 | 78.2 | 1.26 | 12 |
| DH-NAF-3 | 28.3 | 87 | 1.09 | 22 |

Como es evidente en la tabla, la saturación magnética está directamente relacionada con la composición de las muestras; el valor de saturación disminuye a medida que la relación molar Fe/(Ni+M) en los polvos es menor. No obstante que la muestra DH-NAF-4 contiene hematita, su nivel de saturación magnética es mayor que el del resto de los polvos obtenidos; esto es de esperarse, puesto que las inclusiones no afectan a la saturación, sino a la coercitividad^[22]. Considerando que dicha muestra contiene 10% de hematita, la relación molar Fe/(Ni+M) en la ferrita disminuye a 2.4, con un valor de saturación calculado de 50.6 emu/g.

La fuerza coercitiva es una propiedad que depende principalmente de la microestructura del material. Como puede observarse en la tabla 19, la diferencia en la coercitividad de las muestras DH-NAF-1 y 2 es despreciable ($\Delta H_c = 1.39$ Oe), congruentemente con la similitud en su tamaño de cristalita (13 ± 1 nm), mientras que la muestra DH-NAF-3, con un tamaño de cristalita mayor (22 nm), posee una fuerza coercitiva de 87 Oe. En el caso de la muestra DH-NAF-4, la segunda fase (hematita) presente en los polvos también debería afectar la Hc, lo que no parece reflejarse en los resultados.

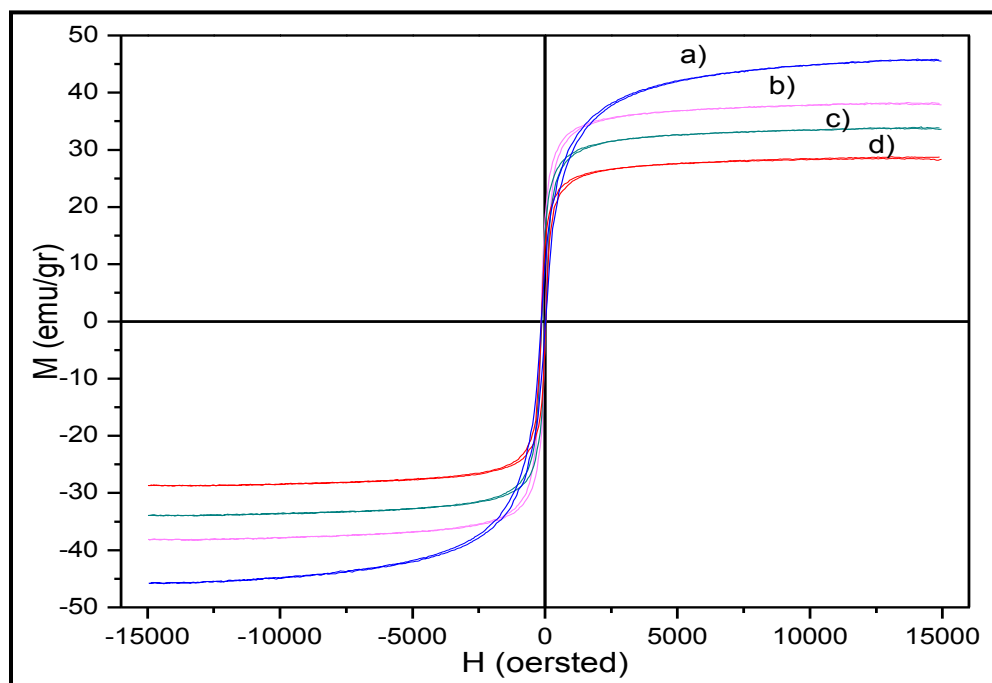


Figura 23. Ciclo de histéresis de muestras; a) DH-NAF-4, b) DH-NAF-1, c)DH-NAF-2, d)DH-NAF-3, a partir de ácido nafténico

4.5 Despojamiento hidrolítico de neodecanoatos $Fe/(Ni + M) = 2$

El despojamiento hidrolítico de carboxilatos metálicos de ácido neodecanoico® de relación molar $Fe/(Ni+M) = 2$, se llevó a cabo a tiempos de precalentamiento de las fases en contacto de 3 y 1 minutos, como se muestra en la Tabla 20. A diferencia de los experimentos con ácido nafténico como medio de reacción, se tuvo un mejor control de la temperatura del horno, por lo que puede considerarse que la reacción se llevó a cabo a temperatura constante de $207 \pm 6 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 20. Identificación de muestras, sintetizadas a partir de ácido neodecanoico®

| Muestra | T _{entrada} (°C) | T _{máx.} (°C) | t _{precalentamiento} (min) |
|----------|---------------------------|------------------------|-------------------------------------|
| DH-NEO-1 | 184 | 210 | 3 |
| DH-NEO-2 | 186 | 209 | 3 |
| DH-NEO-3 | 186 | 209 | 3 |
| DH-NEO-4 | 195 | 211 | 1 |
| DH-NEO-5 | 197 | 213 | 1 |
| DH-NEO-6 | 196 | 207 | 1 |

Las muestras DH-NEO-1,2,3 provienen del primer lote y las DH-NEO-4,5,6 del segundo. En todos los experimentos la precipitación fue completa, con la fase orgánica remanente de color muy similar al medio orgánico original, obteniéndose precipitados oscuros, de aspecto lustroso y respuesta magnética positiva ante la presencia de un imán. Los resultados obtenidos del análisis químico por AA de los precipitados obtenidos se presentan en la Tabla 21 Tabla 15. Como puede observarse, las relaciones molares obtenidas son más próximas a la teórica, $Fe/(Ni+M) = 2/1$, que cuando se utilizó ácido nafténico, principalmente en el segundo lote (DH-NEO-4,5,6). Dado el mejor control en las condiciones experimentales, en este caso si es posible establecer claramente que a menor tiempo de precalentamiento de las fases en contacto mejor será la composición de los precipitados.

Tabla 21. Resultados obtenidos del análisis químico por AA (% mol) de los polvos obtenidos utilizando ácido neodecanoic®

| Muestra | Ni | Cd | Cu | Co | Mn | Zn | Fe | Fe/(Ni+M) |
|----------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-----------|
| DH-NEO-1 | 15.174 | 0.152 | 0.019 | 1.644 | 0.500 | 0.880 | 81.631 | 4.44 |
| DH-NEO-2 | 21.766 | 0.209 | 0.030 | 2.315 | 0.786 | 3.772 | 71.122 | 2.46 |
| DH-NEO-3 | 19.857 | 0.207 | 0.017 | 2.244 | 0.751 | 1.715 | 75.209 | 3.03 |
| DH-NEO-4 | 30.668 | 0.196 | 0.083 | 2.833 | 0.544 | 3.075 | 62.600 | 1.67 |
| DH-NEO-5 | 22.403 | 0.274 | 0.113 | 3.063 | 0.543 | 2.913 | 70.691 | 2.41 |
| DH-NEO-6 | 21.680 | 0.224 | 0.033 | 3.081 | 0.584 | 3.556 | 70.842 | 2.43 |

4.5.1 Difracción de rayos X (DRX)

En las Figura 24 se observan los difractogramas correspondientes a las muestras DH-NEO; estos patrones fueron cotejados con los patrones JCPDS ya mencionados (sección 4.4.1). Es evidente que en todos los sólidos precipitados la fase espinel es la única presente. Los patrones de difracción presentan bandas intensas y bien definidas, además de que se identifica la mayoría de los planos correspondientes a la fase espinel, (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440),

(5539, 731), evidenciando que la cristalización se lleva a cabo de manera no preferencial.

Los polvos precipitados a partir de ácido Neodecanoico[®], comparados con los obtenidos con ácido nafténico, presentan una mejor calidad cristalina, que posiblemente se deba a la mayor facilidad del Neodecanoico[®] para formar carboxilatos mixtos que el nafténico, debido a impedimento estérico que presenta este último, como se discutió en la sección de FTIR. Así, los neodecanoatos reaccionan más fácilmente para formar los óxidos mixtos y por consiguiente, el reacomodo de los cationes en la red cristalina se realiza con mayor facilidad.

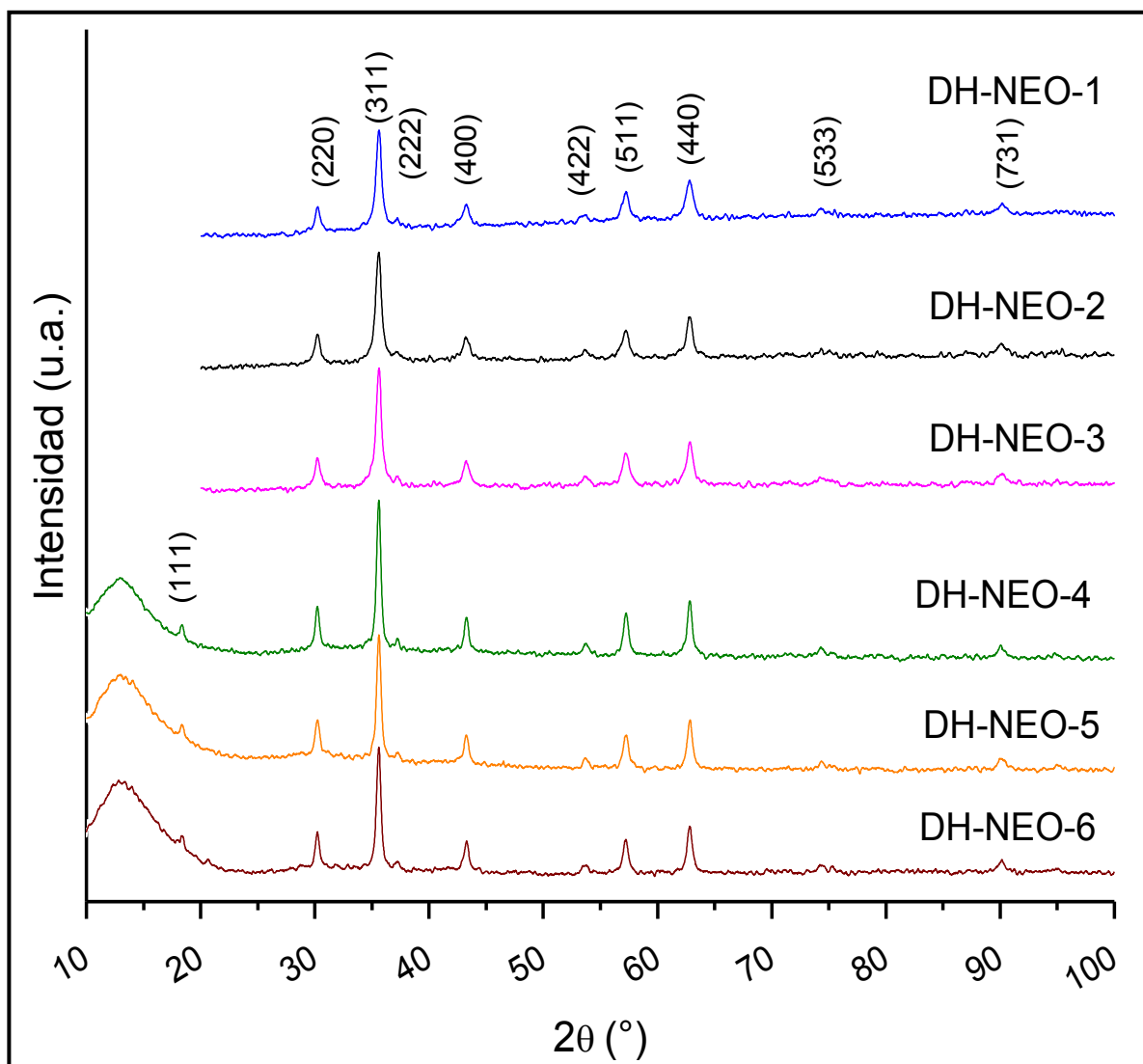


Figura 24. Espectro DRX de sólidos precipitados con ácido Neodecanoico[®]

Se calculó el tamaño de cristalita (D) de acuerdo a la ecuación de Scherrer, utilizando el pico de mayor intensidad de los espectros (plano [311]). En la Tabla 22 se presentan los tamaños de cristalita obtenidos para cada muestra.

Tabla 22. Tamaño de cristalita obtenido para cada muestra, a partir de ácido Neodecanoic®

| METAL | D (nm) |
|-----------------|---------------|
| DH-NEO-1 | 22.02 |
| DH-NEO-2 | 16.36 |
| DH-NEO-3 | 16.49 |
| DH-NEO-4 | 25.13 |
| DH-NEO-5 | 22.67 |
| DH-NEO-6 | 22.49 |

Los tamaños de cristalita obtenidos a partir de neodecanoatos son en general mayores a los obtenidos con ácido nafténico, en concordancia con los resultados obtenidos en DRX; cuanto mayor definición presente el patrón de difracción mayor será el tamaño de cristalita y por tanto la calidad cristalina de la muestra será mayor. También puede observarse en la Tabla 22 que el tamaño de cristalita de las muestras precipitadas en el segundo lote es mayor, por lo que puede decirse que mientras más cercana sea la temperatura de entrada a la temperatura de reacción, mayor será el tamaño de cristalita presente, por lo que se espera que el acomodo de los granos sea de mayor uniformidad y homogeneidad en cuanto al tamaño.

4.5.2 Espectroscopia infrarrojo (FTIR)

Al igual que en la composición y la estructura cristalina de los precipitados, en los espectros IR de las muestras es evidente el efecto del tiempo de precalentamiento de las fases. En la Figura 25 se presentan los espectros IR de los polvos obtenidos en el primer lote (DH-NEO-1,2,3) y los correspondientes al segundo (DH-NEO-4,5,6). Al igual que en todas las muestras obtenidas con ácido nafténico, en la Figura 25 espectros a,b y c se observan solo dos bandas características en

los tres espectros, en 558 y 344 cm^{-1} en el espectro (a), a 560 y 348 cm^{-1} en el (b) y 567 y 357 cm^{-1} en el espectro (c). Las bandas observadas en las tres muestras pueden asignarse a las vibraciones del grupo MO en los sitios tetraédricos (567-560 cm^{-1}) y octaédricos (344-357 cm^{-1}) de la fase espinel^{[103],[105],[106],[107],[108]}. Sin embargo, en todos los espectros de la Figura 25 espectros d, e y f, correspondientes a las muestras del segundo lote, además de las dos bandas principales, aparecen 2 bandas débiles y un hombro en la banda ν_1 , que se ubican a las mismas frecuencias con ligeros corrimientos, como se detalla en la Tabla 23. Estos resultados confirman que el tiempo de calentamiento de las fases en contacto es como ya se mencionó en la sección (4.4.2), existen discrepancias en la literatura tanto en el número como en la asignación de bandas en los espectros IR de ferritas espinel; las 2 bandas principales y el hombro en la banda ν_1 , observadas en la Figura 25 espectros d,e y f, son congruentes con el trabajo de Sayed y col.^[108], que afirman que además de las bandas correspondientes a los sitios tetraédricos y octaédricos (ν_1 , ν_2), las fuerzas isotrópicas de los cationes presentes en ambos sitios dan lugar a la aparición de una tercera banda, ν_3 , en los espectros de las ferritas con estructura espinel. Por otro lado, es posible que la presencia de los cationes adicionales (Co, Mn, Zn, Cd y Cu) en la estructura básica de las ferritas de Ni sintetizadas en este trabajo ocasione la aparición de bandas adicionales a las observadas en los espectros de ferritas menos complejas.

Tabla 23. Bandas IR observadas en los espectros de los polvos obtenidos utilizando ácido Neodecanoic® como medio de reacción

| Bandas | Bandas débiles no asignadas | | ν_1 | ν_2^* | ν_3 |
|----------|-----------------------------|-----|---------|-----------|---------|
| | | | | | |
| Muestra | (cm ⁻¹) | | | | |
| DH-NEO-4 | 682 | 654 | 550 | 478 | 347 |
| DH-NEO-5 | 690 | 673 | 556 | 473 | 345 |
| DH-NEO-6 | 681 | 656 | 554 | 470 | 351 |

*como hombro en ν_1 .vc

Entonces, los resultados obtenidos del análisis de bandas IR de todas las muestras obtenidas a partir de neodecanoatos (DH-NEO) confirman la existencia de la fase espinel en ellas.

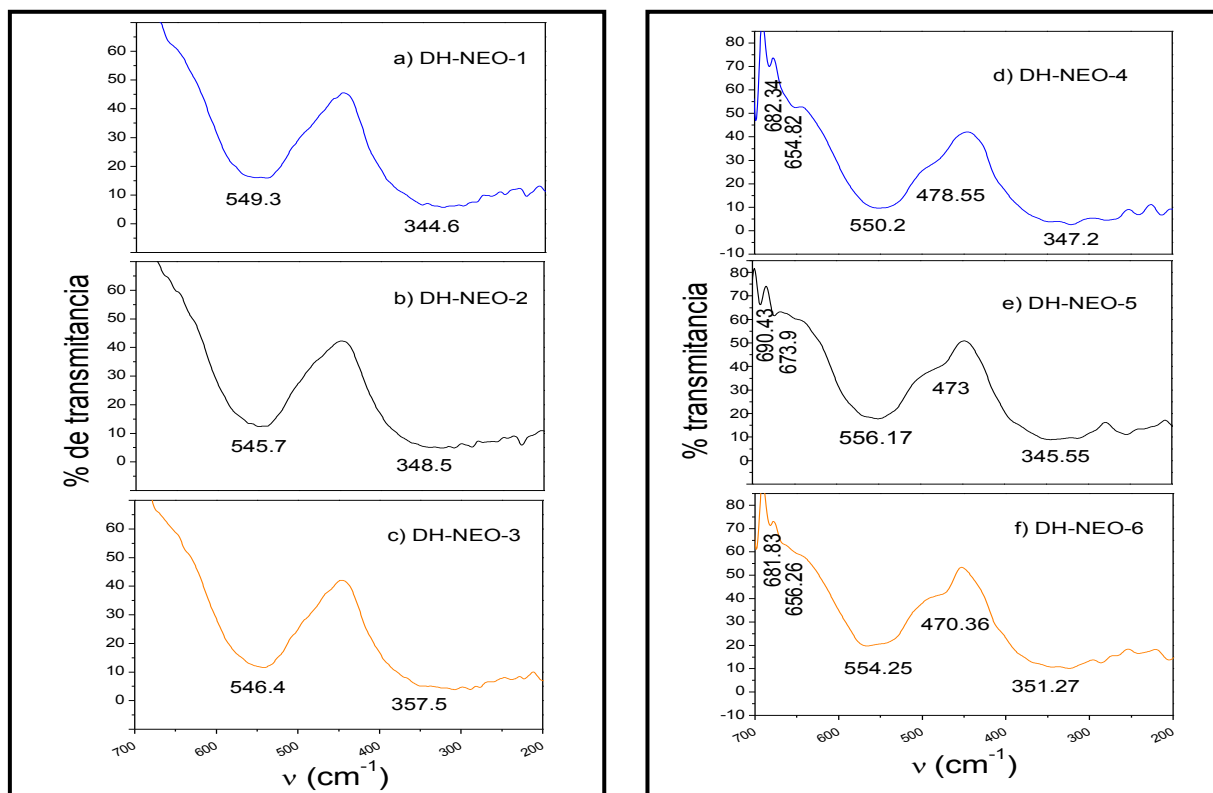


Figura 25. Espectros FTIR en la región lejana de polvos obtenidos con ácido Neodecanoic®.
 t_{precalentamiento} = 3 min, espectros (a), (b) y (c); t_{precalentamiento} = 3 min, espectros (d), (e) y (f)

En cuanto a la fase orgánica descargada o fase residual, en la Figura 26 se muestra el espectro del residuo de la muestra DH-NEO-4, comparándolo con los espectros de la fase orgánica original y el correspondiente a la solución carboxilada (Fe/(Ni+M)); la fase residual de las demás muestras son muy similares. Como puede observarse, las bandas correspondientes a la solución carboxilada (espectro (b)), no aparecen en el espectro (c), que es idéntico al correspondiente al medio orgánico original (espectro (a)) en todo el intervalo de frecuencia analizado, evidenciando la regeneración del ácido. Este hecho le da al proceso de obtención de ferritas por despojado hidrolítico un plus, ya que de acuerdo a los espectros el ácido podría ser reciclado en el proceso; claro está que

es necesario analizar si el grado de acidez no se afectó por el calentamiento a que fue sometido el ácido. Puede decirse entonces que el proceso es amigable con el medio ambiente.

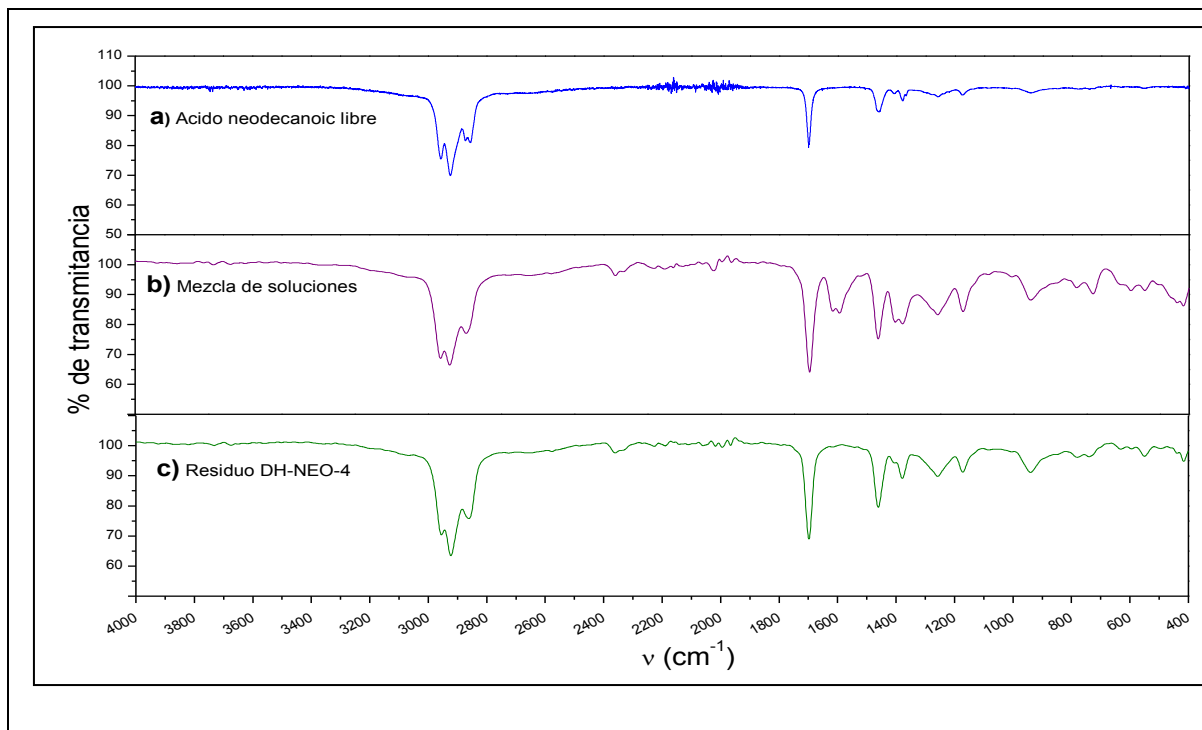


Figura 26. Regeneración de la fase orgánica en el despojado hidrolítico. (a) Acido neodecanoico[®] 33% (v/v) en keroseno; (b) Mezcla carboxilada (Fe,Ni,M)/neodecanoico; (c) Solución residual.

En la Tabla 24 se presentan los coeficientes estequiométricos de las ferritas obtenidas mediante despojado hidrolítico de los neodecanoatos, muestras DH-NEO-1 a 6, calculadas en base al oxígeno total (ver sección 4.4.3). Como puede observarse, los coeficientes estequiométricos para Fe(III) calculados en todos los casos son muy cercanos al valor teórico de 2; los mejores resultados se obtienen en las muestras correspondientes al segundo lote (DH-NEO-4,5,6), donde la suma de coeficientes de los metales divalentes (Ni+M) es más cercana a 1. Comparando con las muestras obtenidas con ácido nafténico, es evidente que el ácido neodecanoico[®], además de favorecer la extracción de los metales, también favorece la precipitación de ferritas de mejor composición y mayor calidad cristalina, como se observó en los difractogramas correspondientes.

Tabla 24. Composición estimada de las ferritas espinel sintetizadas utilizando ácido neodecanoico®. Base de cálculo $O_T = 4$

| Muestra | Ni | Cd | Cu | Co | Mn | Zn | Fe |
|----------|------|---------------------|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------|
| DH-NEO-1 | 0.43 | 4×10^{-3} | 5×10^{-4} | 4.7×10^{-2} | 1.4×10^{-2} | 2.5×10^{-2} | 2.32 |
| DH-NEO-2 | 0.64 | 10×10^{-3} | 9×10^{-4} | 7×10^{-2} | 2×10^{-2} | 11×10^{-2} | 2.10 |
| DH-NEO-3 | 0.58 | 10×10^{-3} | 5×10^{-4} | 7×10^{-2} | 2×10^{-2} | 5×10^{-2} | 2.19 |
| DH-NEO-4 | 0.93 | 6×10^{-3} | 3×10^{-3} | 86×10^{-2} | 1.7×10^{-2} | 9.4×10^{-2} | 1.91 |
| DH-NEO-5 | 0.66 | 8×10^{-3} | 3×10^{-3} | 9.1×10^{-2} | 1.6×10^{-2} | 8.6×10^{-2} | 2.09 |
| DH-NEO-6 | 0.64 | 7×10^{-3} | 1×10^{-3} | 9.1×10^{-2} | 1.7×10^{-2} | 10×10^{-2} | 2.09 |

4.5.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

La morfología de los polvos precipitados a partir de ácido Neodecanoico® es más homogénea que la observada en los precedentes de ácido nafténico. El tamaño de grano de los precipitados con $t_{\text{precal}} = 3$ min (DH-NEO-1,2,3) es mayor que el observado en las muestras con $t_{\text{precal}} = 1$ min (DH-NEO-4,5,6). En la Figura 27 se presentan las micrografías (X3000) correspondientes a las muestras DH-NEO-3 y DH-NEO-6 y En la Figura 28 se muestra una serie de micrografías de la muestra DH-NEO-6, magnificadas X5000 (figuras (a) y (b)) y X10000 (figura (c)). Como puede observarse, ambas muestras están constituidas por partículas esféricas, de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ (figura 29(a)) y 150 nm (figura 30(c)), que coalescen para formar partículas de mayor tamaño. El efecto del tiempo de precalentamiento es evidente en las micrografías; la cinética de la reacción de hidrólisis es más rápida cuando $t_{\text{precal}} = 1$ min, generando la precipitación de partículas de menor tamaño, que sinterizan al mantenerse a $200\text{-}210^\circ\text{C}$ durante más tiempo que para $t_{\text{precal}} = 3$ min.

De acuerdo al mapeo presentado en la Figura 29, la distribución de los metales presentes en la muestra es homogénea, indicando la formación de una sola fase espinel, i.e. una ferrita mixta constituida por todos los metales presentes en los precipitados.

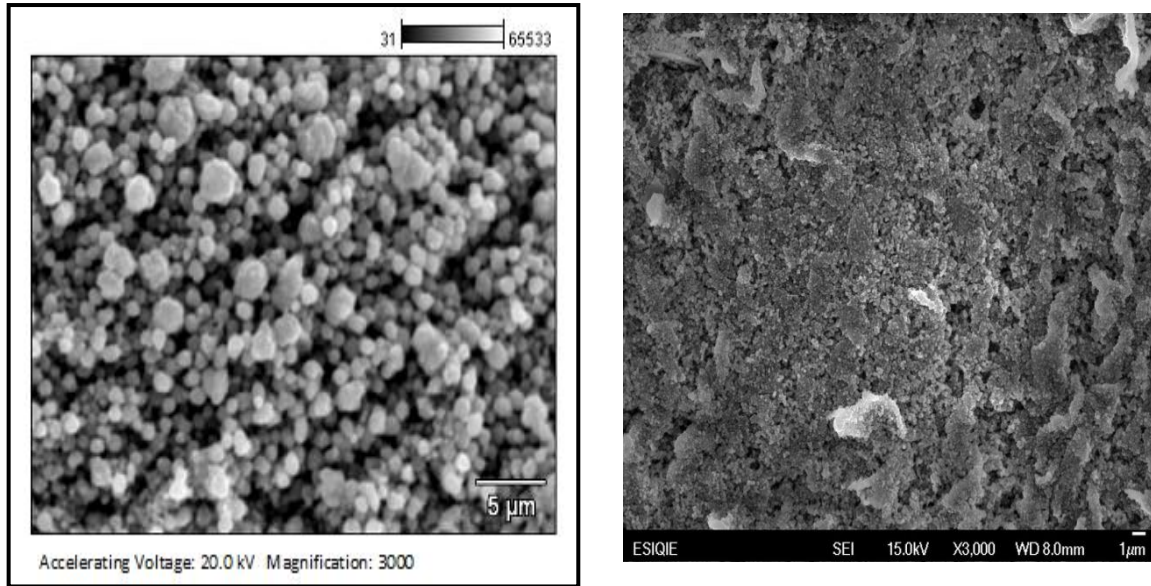


Figura 27. Comparación de Micrografía de muestra DH-NEO-3 y DH-NEO-6, tomada a X3000

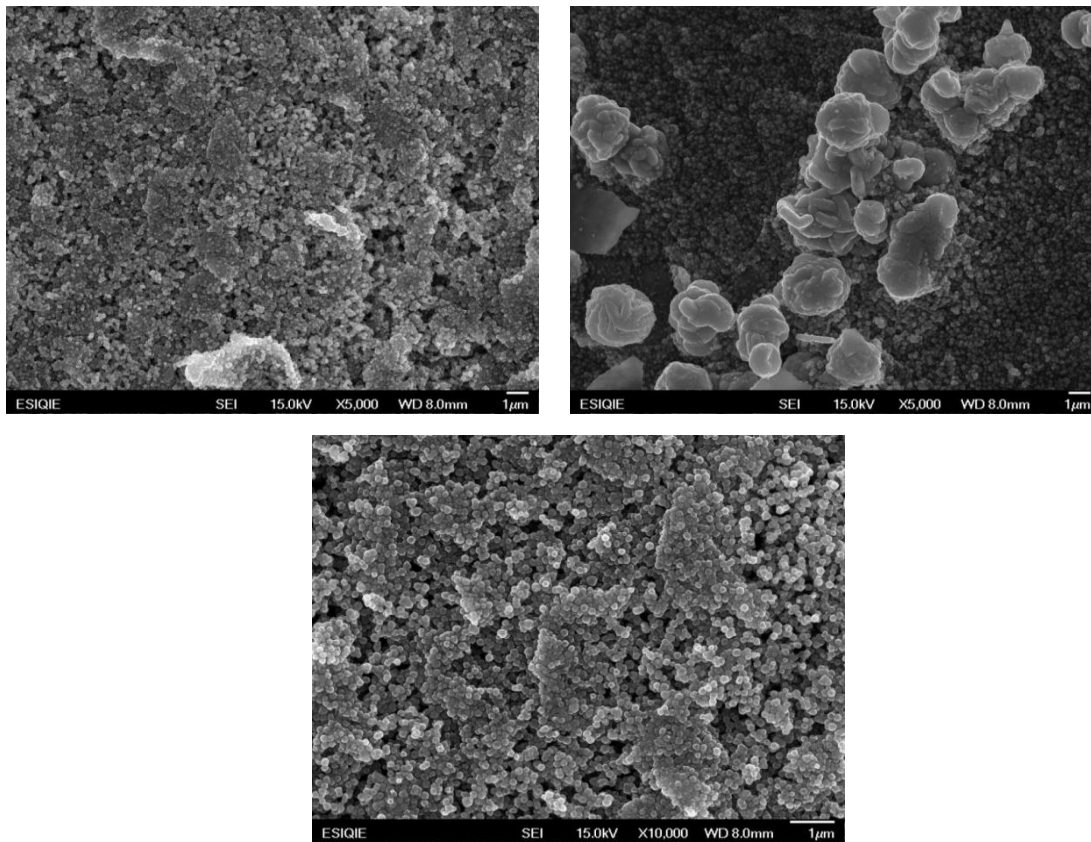


Figura 28. Micrografías DH-NEO-6, tomadas a 5000X y 10000X, en distintas localizaciones

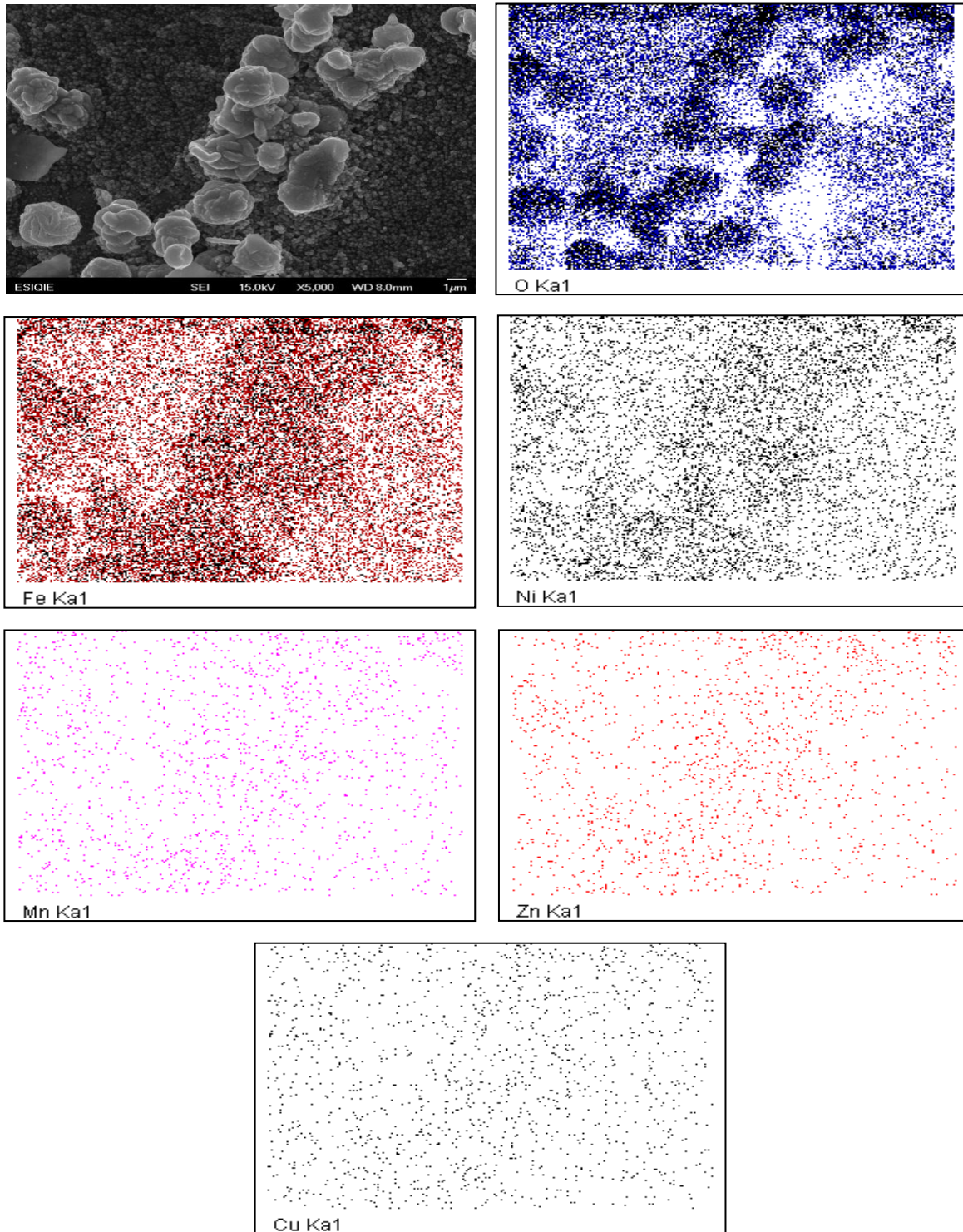


Figura 29. Mapeo de muestra DH-NEO-6, segundo lote; a 5000X

Entonces, la evidencia experimental obtenida indica que la precipitación de una sola fase espinel, de morfología homogénea y tamaño de grano sub-micrométrico se lleva a cabo mediante el despojado hidrolítico a 200°C de neodecanoatos complejos, llevados rápidamente a la temperatura de operación.

4.5.4 Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

En la Figura 30 se presentan los ciclos de histéresis correspondientes a las ferritas base Ni obtenidas utilizando ácido neodecanoico como medio de reacción. Como puede observarse, en todos los casos se obtuvieron valores de saturación magnética y fuerza coercitiva superiores a los obtenidos con ácido nafténico. En la Tabla 25 se especifican los valores de saturación magnética (M_s) y coercitividad (H_c) calculados a partir de los ciclos; en la misma tabla se presentan las relaciones molares $Fe/(Ni+M)$ y el tamaño de cristalita correspondiente a cada muestra. Como era de esperarse, los valores más altos de saturación magnética, 60-63 emu/g fueron alcanzados por las ferritas obtenidas del segundo lote, DH-NEO-4,5,6, cuya composición estequiométrica es más cercana a la teórica. Asimismo, la relación entre coercitividad y microestructura es directamente proporcional.

Para efectos de comparación, se sintetizó una ferrita de Ni por el mismo método, cuyo ciclo de histéresis se compara con el correspondiente a la muestra DH-NEO-6; como puede observarse en la Figura 31, los metales divalentes presentes en la muestra DH-NEO-6 afectan de manera notable la propiedades magnéticas de la ferrita; la M_s para la ferrita de Ni es de 42.3 emu/g, con un campo coercitivo de 89 Oe, mucho menor que los obtenidos para las ferritas mixtas. Estos resultados demuestran que el conjunto de metales contribuyen al mejoramiento de las propiedades magnéticas.

En este sentido, se ha estudiado el efecto de la sustitución de Ni por Cu en las propiedades magnéticas de ferritas de Ni, $Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$, sintetizadas por el método cerámico de doble sinterización; se encontró que al aumentar el contenido de Cu, se incrementa el valor de M_s , de 35 emu/g para $x = 0$ hasta 40 emu/g para

$x = 0.2$. Además de aumentar la M_s , se encuentra que el campo coercitivo también se incrementa al aumentar el contenido de Cu ^[111]. Otro elemento estudiado ha sido la sustitución de Cd en las ferritas del tipo $\text{Li}_{0.5-x/2}\text{Cd}_x\text{Bi}_{0.02}\text{Fe}_{2.48-x/2}\text{O}_4$, sintetizadas por el mismo método de cerámico de doble sinterización, encontrándose que al aumentar el contenido de Cd hasta $x = 0.3$ se incrementa la M_s , disminuyendo para $x > 0.3$. El incremento de los momentos magnéticos con Cd es explicado por el modelo de Neel de doble subred, donde se considera que el momento magnético es la suma vectorial de los momentos magnéticos de red^[89]. En otro estudio se ha estudiado el efecto del ion Mn^{2+} y Zn , para ferritas del tipo $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtenidas mediante el método de combustión de sol-gel, en donde se encontró que al disminuir el contenido de Mn y por consiguiente aumentar el contenido de Zn , la M_s se incrementa^[112]. Para la ferrita $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0.5 < x < 0.75$) sintetizada por el método de coprecipitación, se encontró que al aumentar el contenido de Co tanto M_s como la coercitividad se incrementan, manifestándose el carácter magnéticamente duro de la ferrita de Co , debido a que existe una menor sustitución de iones Co por iones Zn .

Tabla 25. Magnetización de saturación, campo coercitivo, relación $\text{Fe}/(\text{Ni}+\text{M})$ y tamaño de cristalita para muestras obtenidas con carboxilatos de Neodecanoic®

| Muestra | M_s (emu/g) | H_c (oersted) | $\text{Fe}/(\text{Ni}+\text{M})$ | D (nm) |
|----------|---------------|-----------------|----------------------------------|----------|
| DH-NEO-6 | 62.95 | 137.35 | 2.43 | 22.49 |
| DH-NEO-5 | 60.92 | 145.3 | 2.41 | 22.67 |
| DH-NEO-4 | 60.2 | 146.2 | 1.67 | 25.13 |
| DH-NEO-1 | 58 | 142.9 | 4.44 | 22.02 |
| DH-NEO-3 | 57.9 | 143.45 | 3.03 | 16.49 |
| DH-NEO-2 | 54.8 | 134.95 | 2.46 | 16.36 |
| DH-Ni-1 | 42.3 | 88.95 | | |

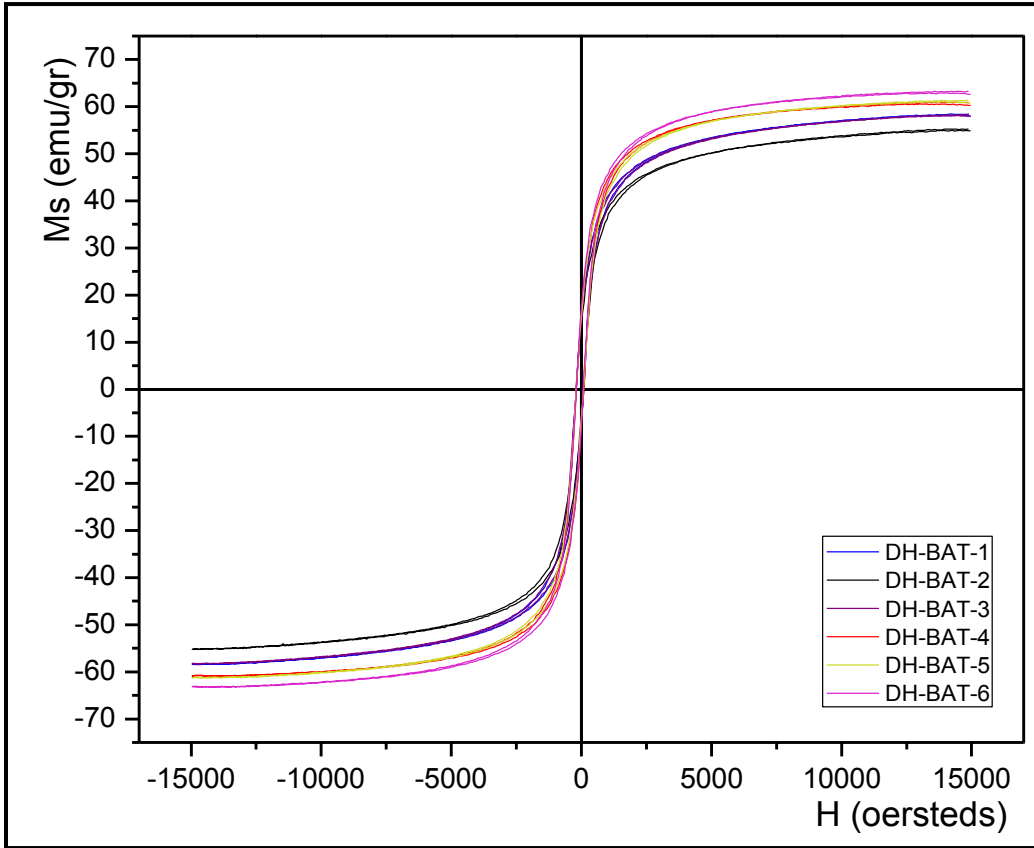


Figura 30. Ciclo de histéresis de muestras DH-NEO-3, obtenidas a partir de ácido neodecanoico.

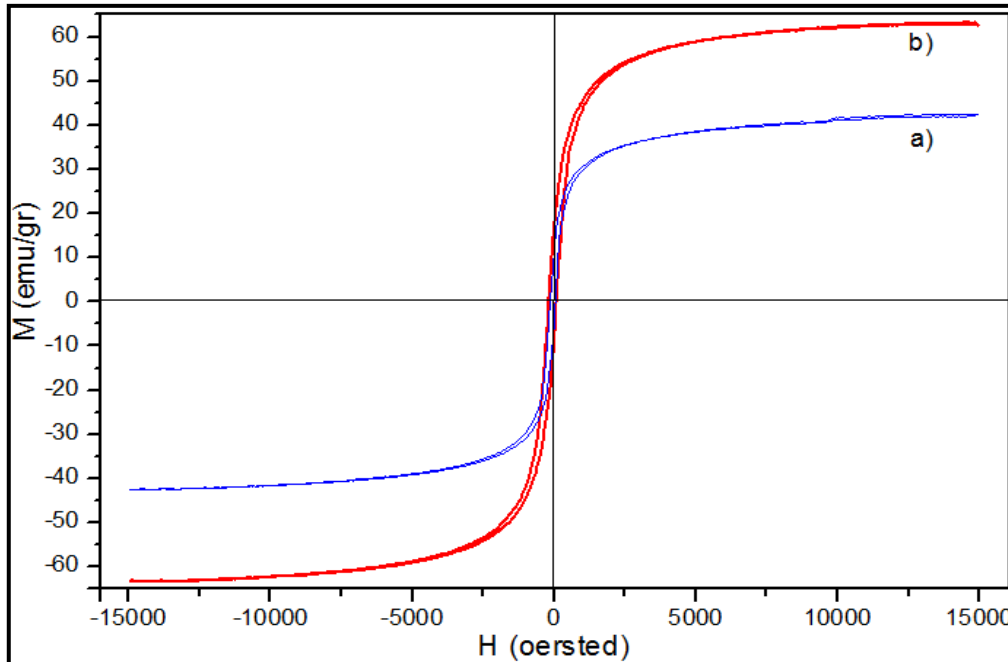


Figura 31. Comparación de ciclos de histéresis para; ferrita mixta a) DH-NEO-6 y ferrita simple de Ni b) DH-NEO-Ni

4.6 Precipitación de sólidos a partir de material electrodico de pila Ni-HM

La metodología desarrollada para la obtención de ferritas base Ni se utilizó para el tratamiento de material electrodico de una pila Ni/HM agotada. Previamente, el contenido metálico del material electrodico se determinó mediante AA y EDS y la solución acuosa (Ni+M) se obtuvo mediante lixiviación ácida del material, como se describe en el capítulo III. Para la preparación de las soluciones carboxiladas y el despojado hidrolítico se utilizaron las condiciones experimentales a las cuales se obtuvieron los mejores resultados en los experimentos ya descritos en la Tabla 26. Es importante hacer notar que solo se llevó a cabo una prueba de disolución de material electrodico.

Tabla 26. Condiciones óptimas para la obtención de ferritas fase espinel

| Lixiviación | Extracción por solventes | Despojado hidrolítico |
|---|---|--|
| C = 2M H ₂ SO ₄ T = 50°C t = 2 horas | pH = 6.8 Agente extractante: Ácido Neodecanoic | T precalentamiento = 197 t alcanzar la T reacción = 1 min t reacción = 2 horas |

En la Tabla 27 se presentan los resultados obtenidos del análisis químico por AA y EDS del material electrodico. Como puede observarse, de acuerdo a EDS el material no contiene Fe, Zn, Cu ni Cd, que sí fueron cuantificados por AA. En cuanto a las tierras raras, de acuerdo a EDS el material contiene La, Ce y Nb en cantidad apreciable. De las 3 TR, solo el contenido de La puede ser determinado mediante AA debido a limitaciones de la técnica. Los resultados cuantitativos obtenidos por ambas técnicas no son comparables entre sí, puesto que la base de cálculo de los porcentajes reportados es diferente: peso real de la muestra disuelta para el análisis por AA y peso total de los elementos detectados en el caso de EDS.

Tabla 27. Composición del material electrodo, comparando resultados de AA y EDS. Composición del licor de lixiviación por AA

| Metales | Material electrodo | | |
|---------|--------------------|--------|-----------|
| | AA | EDS | |
| | % (w/w) | % peso | % atómico |
| Fe | 0.2373 | 0 | 0 |
| Ni | 45.7871 | 49.81 | 63.14 |
| Co | 8.7097 | 11.58 | 14.63 |
| Mn | 4.8328 | 2.12 | 2.87 |
| Zn | 0.1420 | 0 | 0 |
| Cu | 0.0040 | 0 | 0 |
| Cd | 0.0042 | 0 | 0 |
| La | 7.5488 | 13.71 | 7.35 |
| Ce | NR | 17.66 | 9.38 |
| Nd | NR | 5.12 | 2.64 |

En la Tabla 28 se presentan los resultados del análisis químico del licor de lixiviación, comparando la composición obtenida con la correspondiente a las soluciones sintéticas (Ni+M).

Tabla 28. Porcentajes del contenido de metales en el licor de lixiviación obtenidos

| Metales | Lixiviación | Sol. sintética |
|---------|-------------|----------------|
| | AA | AA |
| | % (w/w) | % (w/w) |
| Fe | 0.3209 | - |
| Ni | 65.9125 | 78.997 |
| Co | 12.01 | 10.882 |
| Mn | 7.1 | 4.863 |
| Zn | 0.1284 | 4.133 |
| Cu | 0.002578 | 0.072 |
| Cd | 0.00287 | 1.052 |
| La | 6.4275 | - |
| Ce | NR | - |
| Nd | NR | - |

Como puede observarse, el contenido de los metales base en ambas soluciones es muy similar. Sin embargo, el valor de pH del licor de lixiviación (pH = 0.6) se encuentra muy por debajo del pH inicial (pH = 3.93) de las soluciones sintéticas

(Ni+M), por lo que para alcanzar el pH de extracción establecido (pH = 6.8) se analizaron 2 procedimientos:

1. Poner en contacto el licor de lixiviación con el medio orgánico y posteriormente elevar el pH para llegar al óptimo de extracción.
2. Aumentar el pH del licor de lixiviación a un valor cercano al de las soluciones sintéticas y posteriormente ponerlo en contacto con la solución orgánica.

Los mejores resultados se obtuvieron en la muestra DH-BAT-1, debido a que al aplicar el segundo método se observó la formación de crudos en la extracción, disminuyendo la eficiencia de la extracción por solventes.

No obstante lo anterior, ambas soluciones carboxiladas (Ni+M) se utilizaron para la preparación de las soluciones mezcla Fe/(Ni+M), en cuyos espectros FTIR se observan las bandas que indican la formación de complejos carboxilados, en 1596 y 1620 cm^{-1} (Figura 32).

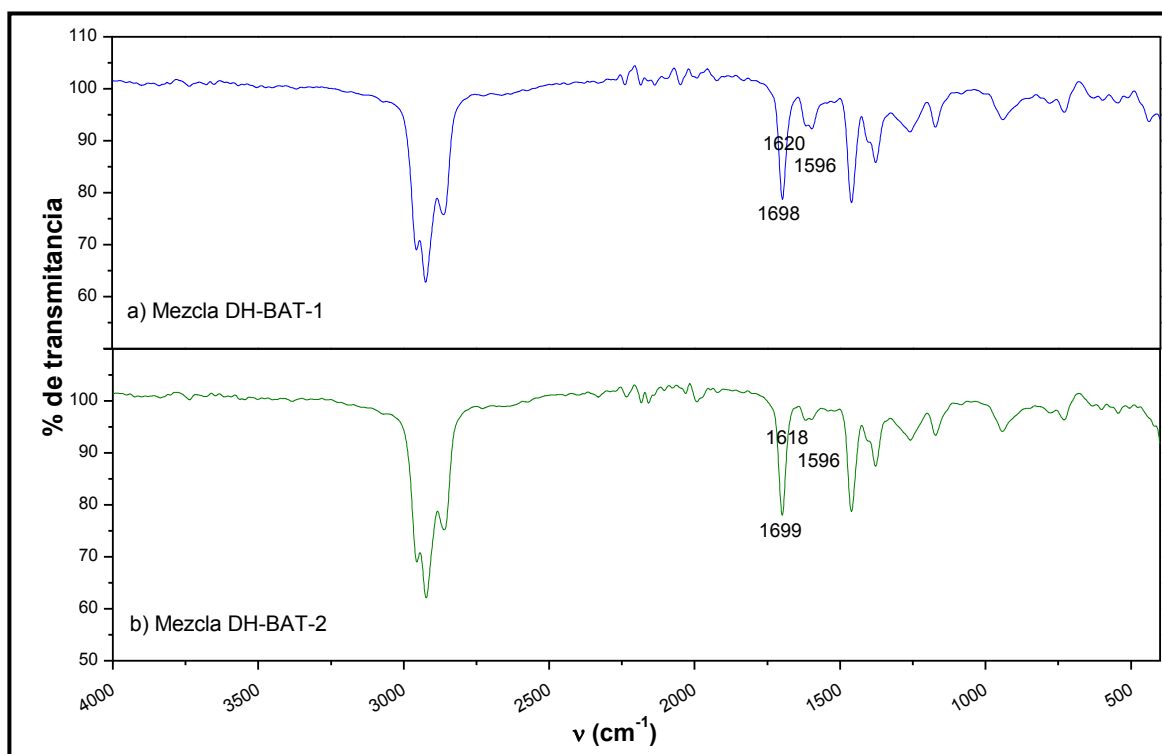


Figura 32. Espectros FTIR de mezcla de soluciones orgánicas para muestras procedimiento 1, a) DH-BAT-1 y procedimiento 2, b) DH-BAT-2.

Siguiendo la metodología, las soluciones carboxiladas fueron sometidas al proceso de despojado hidrolítico. Los espectros FTIR de los precipitados obtenidos, presentados en la Figura 33, son muy similares a los obtenidos a partir de las soluciones sintéticas DH-NEO-4,5,6. En la Figura 34 se presentan los patrones de difracción de los polvos obtenidos, observándose que todos los picos corresponden a la fase espinel en las dos muestras. El patrón de difracción correspondiente a la muestra DH-BAT-2 (segundo método) presenta solo tres planos de difracción, mientras que la muestra DH-BAT-1 presenta todos los picos observados en los polvos obtenidos de las soluciones sintéticas. Los picos de difracción en ambas muestras son anchos y de baja intensidad, lo que concuerda con el tamaño de grano (< 50nm) observado en la microfotografía (c), Figura 35, tomada a X50,000 aumentos.

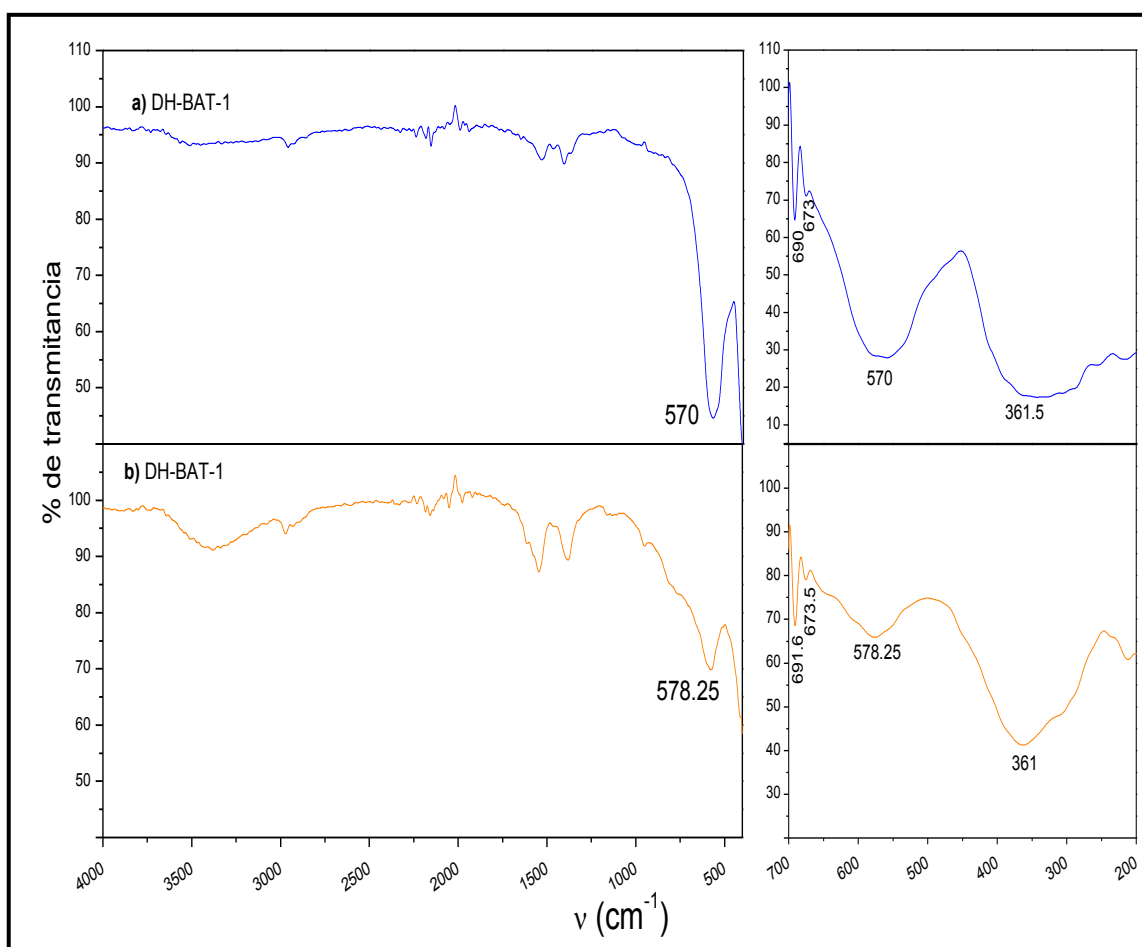


Figura 33. Espectros FTIR de polvos precipitados. a) DH-BAT-1

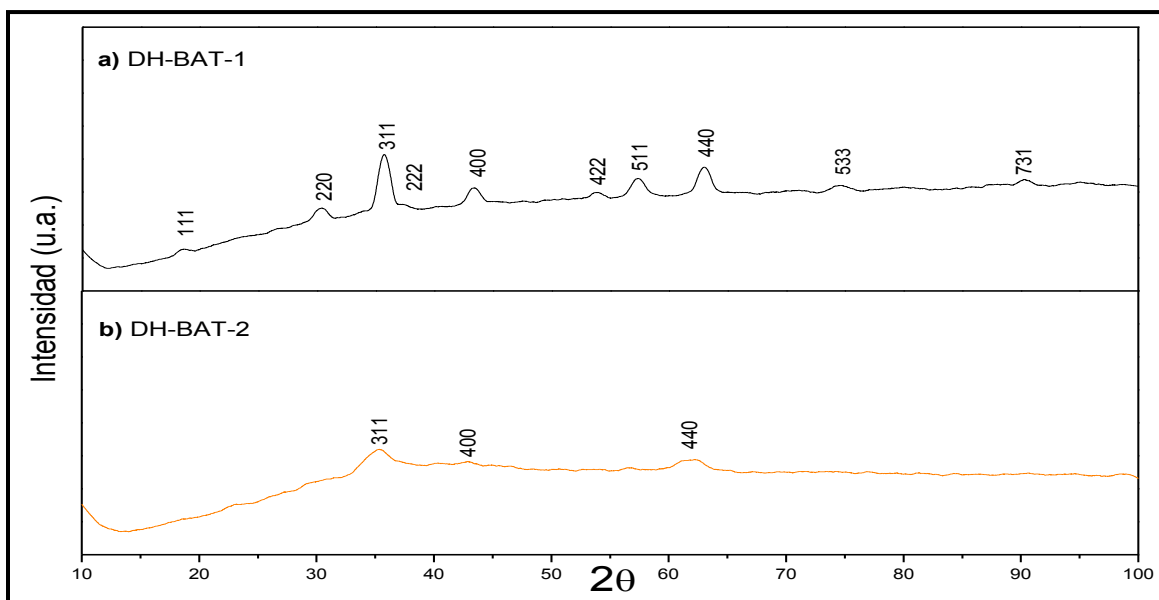


Figura 34. Difractogramas DRX de polvos obtenidos a partir de material electrodico. a) DH-BAT-1 Y b) DH-BAT-2.

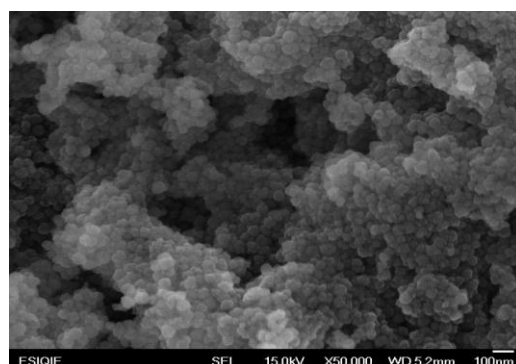
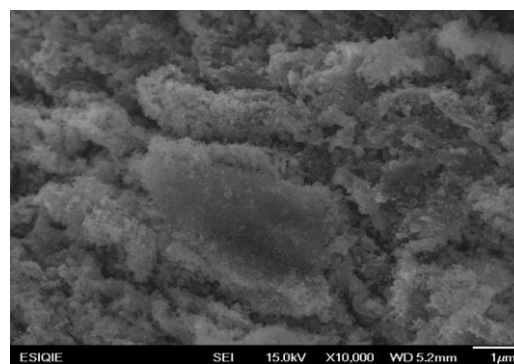
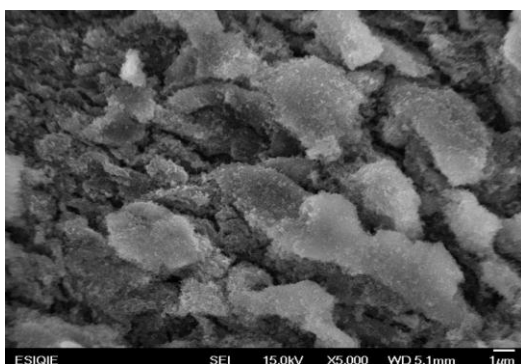


Figura 35. Micrografías del sólido precipitado DH-BAT-1. Tomadas a 5000X, 10,000X y 50,000X

De acuerdo a los espectros EDS (Figura 36 y Figura 37), únicamente Fe, Ni, y Cu están presentes en los precipitados, mientras que en los mapeos (Figura 38 y

Figura 39) se observa también la presencia de Zn; como puede observarse en estas figuras, los metales se encuentran distribuidos de manera uniforme en ambos casos.

Es importante mencionar que no se detecta la presencia de ninguna de las tierras raras contenidas en el material electrodico, La, Ce y Nb. Asimismo, los análisis por AA tampoco reportan la presencia de La. Estos resultados podrían indicar que mediante extracción por solventes con ácido neodecanoico es posible separar las tierras raras de los metales base presentes en el material electrodico. Sin embargo, es necesario analizar la reproducibilidad de los resultados obtenidos utilizando material electrodico, para confirmar los resultados obtenidos en esta única prueba realizada.

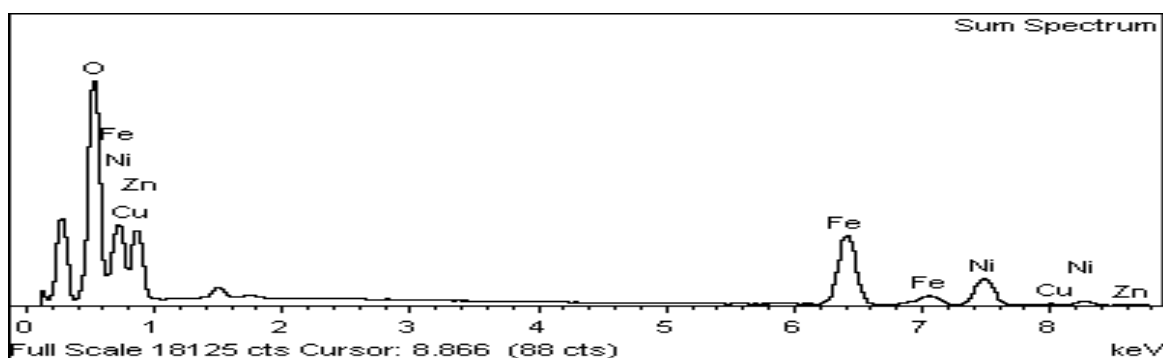


Figura 36. EDS de sólido precipitado (DH-BAT-1)/ primer método, a partir de material electrodico con a. Neodecanoico®

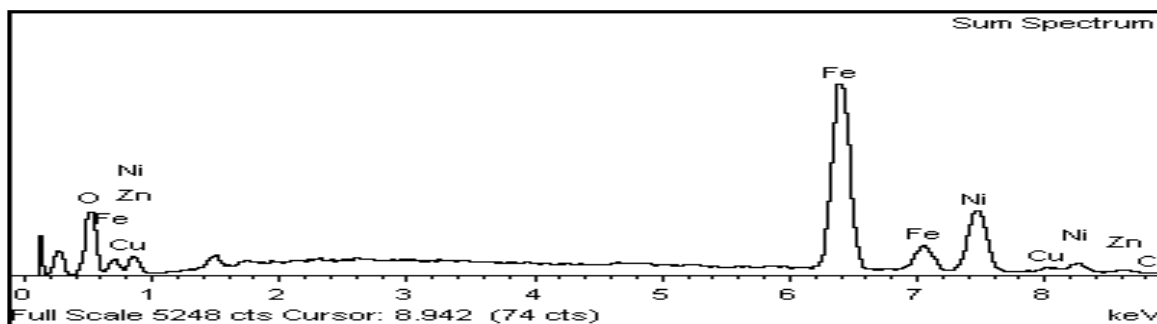


Figura 37. EDS cualitativo del polvo precipitado (DH-BAT-2)segundo método, a partir de material electrodico con a. Neodecanoico®

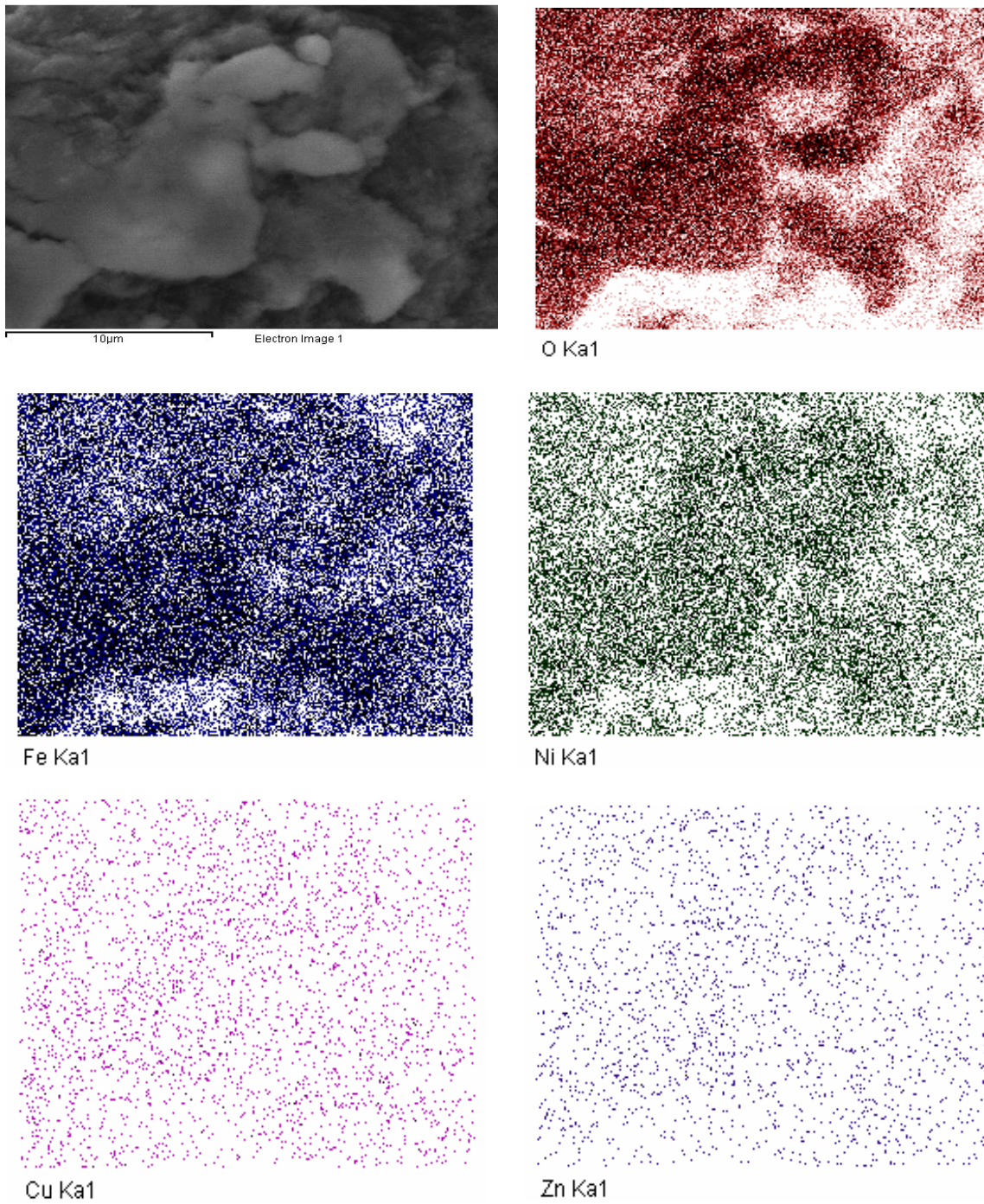


Figura 38. Mapeo de sólido precipitado DH-BAT-1

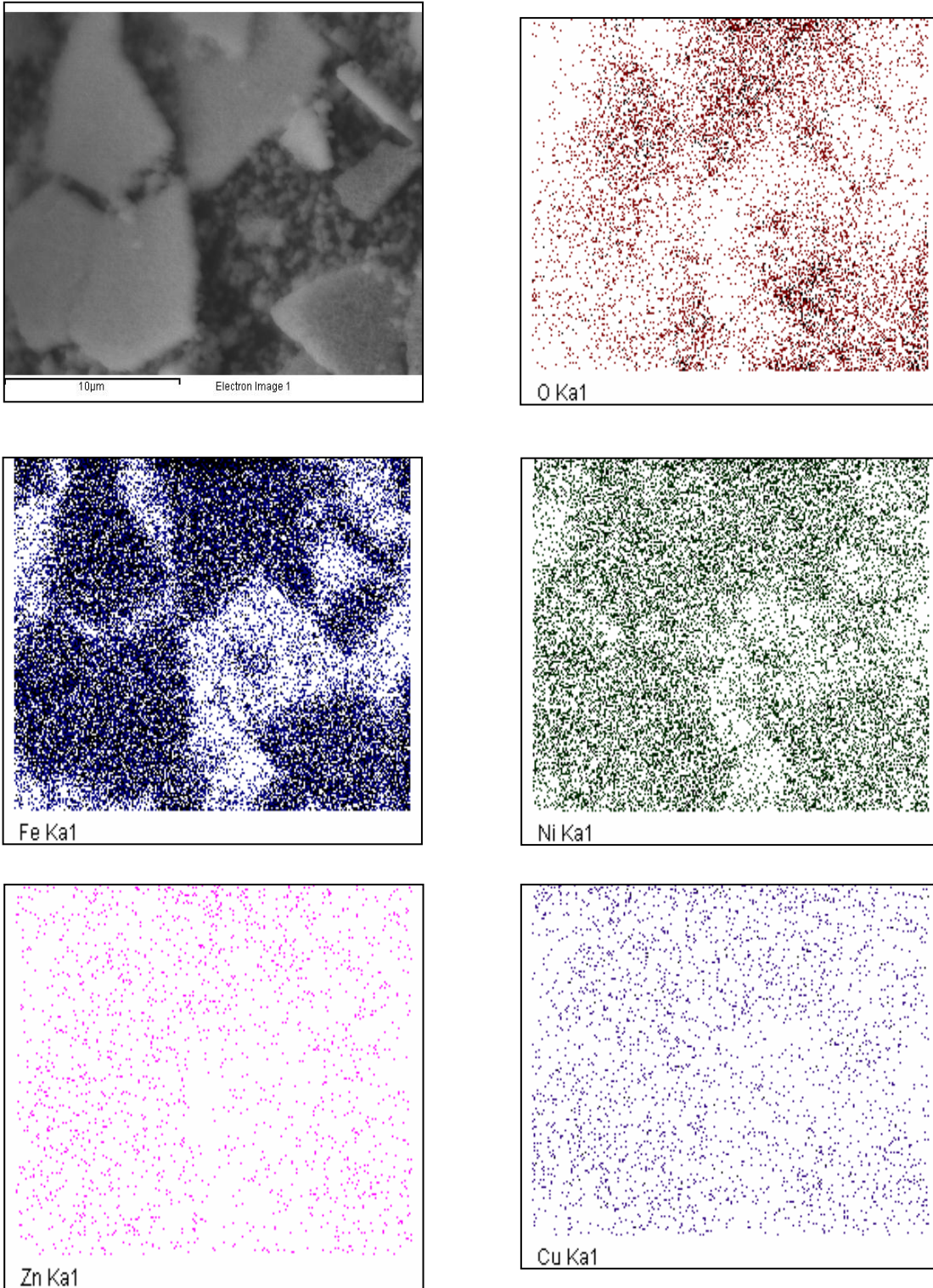


Figura 39. Mapeo de sólido precipitado de muestra DH-BAT-2

Finalmente, en la Figura 40 se presentan los ciclos de histéresis correspondientes. Las muestras DH-BAT-1 y DH-BAT-2 alcanzan una saturación magnética de 45.3 y 26 emu/g respectivamente. Los valores de coercitividad obtenidos son prácticamente iguales, 83.6 y 85.1 Oe respectivamente.

Los resultados obtenidos son directamente comparables con los obtenidos a partir de material electrodico de pilas Ni/HM agotadas mediante precipitación en fase acuosa de precursores y su posterior calcinación^[113], donde se obtuvieron ferritas base Ni del tipo $Ni_{1-x}M_xTR_yFe_{2-y}$ con saturación magnética y coercitividad máximas de 29.22 emu/g y 188 Oe respectivamente. Las diferencias observadas podrían atribuirse a la presencia de tierras raras en el caso de la saturación magnética y al método de procesamiento con respecto a la fuerza coercitiva de los materiales.

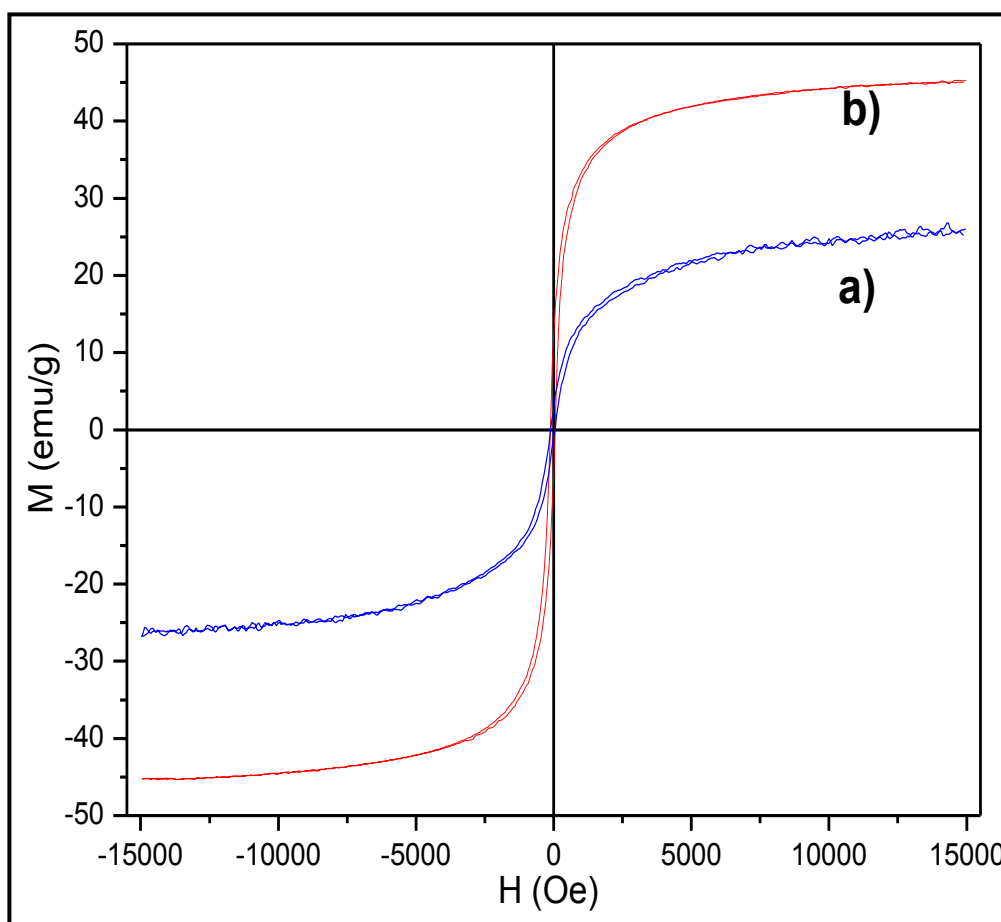


Figura 40. Curva de histéresis para a) DH-BAT-2 y b) DH-BAT-1

CAPITULO V

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización de ferritas base Ni a partir de soluciones sintéticas, mediante despojado hidrolítico, se concluye lo siguiente:

El método de extracción por solventes directa utilizando ácido neodecanoic como agente extractante es el más adecuado para la preparación de soluciones carboxiladas mixtas de Ni+M, M = Co, Cd, Mn, Zn y Cu, a pH = 6.8. Utilizando el mismo ácido carboxílico, Fe(III) es extraído a pH = 2.3.

Ferritas magnéticas de estructura espinel precipitan mediante despojado hidrolítico de soluciones carboxiladas mixtas Fe/(Ni+M), utilizando tanto ácido nafténico como ácido Neodecanoic; sin embargo los sólidos precipitados a partir de neodecanoatos poseen mejor estequiometría, alta cristalinidad, morfología más homogénea y mejores propiedades magnéticas que los obtenidos a partir de naftenoatos.

El tiempo de precalentamiento de fases afecta fuertemente la composición, estructura y morfología de los sólidos precipitados. Cuando el tiempo de precalentamiento es mínimo (1 min) se obtiene una ferrita de estructura espinel, con $M_s = 62.95$ emu/g, $H_c = 137.35$ Oe, relación molar Fe/(Ni+M) = 2.4 y fórmula estequiométrica $Ni_{0.64}(Cd,Cu,Co,Mn,Zn)_{0.22}Fe_{2.1}O_4$.

Mediante la aplicación de la metodología desarrollada, es posible obtener ferritas espinel magnéticas partir de material electrodico de batería Ni-HM, de tamaño de grano homogéneo, $M_s = 45$ emu/g y $H_c = 83.55$ oersted.

Las tierras raras presentes en el material electrolítico no son extraídas por el ácido Neodecanoico, por lo que éstas podrían ser recuperadas de la solución remanente del proceso de lixiviación del material electrolítico.

REFERENCIAS

- [1] Ferella F., Michelis I.D., Beochini F., Innocenzi V., Veglió F. “*Extraction of Zinc and Manganese from Alkaline and Zinc-Carbon Spent Batteries by Citric-Sulphuric Acid Solution*” International Journal of Chemical Engineering, (2010), Article ID 659434.
- [2] Ping Hu, De’an Pan, Shengen Zhang, Jianjun Tian, Alex A. Volinsky, “*Mn–Zn soft magnetic ferrite nanoparticles synthesized from spent alkaline Zn–Mn batteries*”, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 3991–3994.
- [3] Tae-Hyun Kim, Jin-Goo Kang, Jeong-Soo Sohn, Kang-In Rhee, Seoung-Won Lee, Shun-Myung Shin, “*Preparation of Mn-Zn Ferrite from Spent Zinc-Carbon Batteries by Alkali Leaching, Acid Leaching and Co-Precipitation*”, Metals and Materials International, Vol. 14, No. 5 (2008), pp. 655–658.
- [4] T-H. Kim, G. Senanayake, J-G. Kang, J-S. Sohn, K-I. Rhee, S-W. Lee, S-M. Shin, “*Reductive acid leaching of spent zinc–carbon batteries and oxidative precipitation of Mn–Zn ferrite nanoparticles*”, Hydrometallurgy 96 (2009) 154–158.
- [5] Chung-Wen Liu, Cheng-Hsiung Lin, “*Characterization of Mn–Zn Ferrite Prepared by a Hydrothermal Process From Used Dry Batteries and Waste Steel Pickling Liquor*”, J. Am. Ceram. Soc., 90 [10] 3349–3352 (2007).
- [6] Junmin Nan, Dongmei Han, Ming Cui, Minjie Yang, Linmao Pan, “*Recycling spent zinc manganese dioxide batteries through synthesizing Zn–Mn ferrite magnetic materials*”, Journal of Hazardous Materials B133 (2006) 257–261.
- [7] Peng Chang-hong, Bai Ben-shuai, Chen Yi-feng, “*Study on the preparation of Mn–Zn soft magnetic ferrite powders from waste Zn–Mn dry batteries*”, Waste Management 28 (2008) 326–332.
- [8] Guoxi Xi, Li Yang, Maixi Lu, “*Study on preparation of nanocrystalline ferrites using spent alkaline Zn–Mn batteries*”, Materials Letters 60 (2006) 3582–3585.
- [9] Guoxi Xi, Yunqing Li, YuMin Liu, “*Study on preparation of manganese–zinc ferrites using spent Zn–Mn batteries*”, Materials Letters 58 (2004) 1164–1167.
- [10] Rudkin E., Nikiel M., “*Hydrometallurgical recovery of cadmium and nickel from spent Ni–Cd batteries*” Hydrometallurgy 89 (2007), pag. 61–71.

- [11] Li, L., S. Xu, Z. Ju, and F. Wu., "Recovery of ni, co and rare earths from spent ni-metal hydride batteries and preparation of spherical ni(OH)₂". Hydrometallurgy 100(2009), (1-2): 41-46.
- [12] Jinhui Li, Xinhai Li, Qiyang Hu, Zhixing Wang, Junchao Zheng, Ling Wu, Lianxin Zhang, "Study of extraction and purification of Ni, Co and Mn from spent battery material", Hydrometallurgy 99 (2009) 7–12.
- [13] B. Ramachandra ReddyT, D. Neela Priya, S. Venkateswara Rao, P. Radhika, "Solvent extraction and separation of Cd(II), Ni(II) and Co(II) from chloride leach liquors of spent Ni–Cd batteries using commercial organo-phosphorus extractants", Hydrometallurgy 77 (2005) 253–261.
- [14] Supasan Sakultung, Kejvalee Pruksathorn, Mali Hunsom, "Simultaneous recovery of valuable metals from spent mobile phone battery by an acid leaching process", Korean J. Chem. Eng., 24(2), 272-277 (2007).
- [15] Stéphanie Mauchauffée, Eric Meuxa, Michel Schneider, "Selective precipitation of cadmium from nickel cadmium sulphate solutions using sodium decanoate", Separation and Purification Technology 62 (2008) 394–400.
- [16] C.A. Nogueira, F. Margarido, "Leaching behaviour of electrode materials of spent nickel–cadmium batteries in sulphuric acid media", Hydrometallurgy 72 (2004) 111– 118.
- [17] Ruey-Shin Juang, Hsiang-Chien Kao, "Extraction separation of Co(II)/Ni(II) from concentrated HCl solutions in rotating disc and hollow-fiber membrane contactors", Separation and Purification Technology 42 (2005) 65–73.
- [18] Ling Zhao, Dong Yang, Nan-Wen Zhu, "Bioleaching of spent Ni–Cd batteries by continuous flow system: Effect of hydraulic retention time and process load", Journal of Hazardous Materials 160 (2008) 648–654.
- [19] R. Mayén-Mondragón, J. G. Ibanez, R. C. Vasquez, A. Baeza, M. T. Oropeza, "Electrochemical Recovery of Cadmium from Simulated Waste Nickel–Cadmium Battery Solutions", Water Air Soil Pollut (2008) 194:45–55.
- [20] Assumpção Bertuol, D., Moura Bernardes, A., Soares Tenório, J.A., Spent NiMH batteries "The role of selective precipitation in the recovery of valuable metals", Journal of Power Sources, 193, (2009), 914–923.
- [21] Espinosa Ramírez, Y.A. Zepeda Mendoza, E.G. Palacios Beas, "Obtención de Ferritas (Ni,Zn)Fe₂O₄ por despojado hidrolítico", Memorias del VI Encuentro Participación de la Mujer en la Ciencia, Guanajuato, México (2009).
- [22] E.G. Palacios-Beas, The precipitation of ferrites by hydrolytic Stripping. Ph.D. Thesis, University of London. G.B.
- [23] Espinoza Ramírez I., "Síntesis y caracterización de sólidos densos Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ de estructura y estequiometría controlada", tesis pre doctoral, ESQIE, IPN, México, 2009.

- [24] Y. Zepeda, "Precipitación de materiales magnéticamente suaves mediante despojado hidrolítico", Tesis de Maestro en Ciencias, México, 2005.
- [25] Reguera P.I. "Obtención y caracterización de ferritas base Ni a partir de pilas secundarias Ni/HM gastadas mediante precipitación y calcinación" tesis maestría (2012), México DF.
- [26] R.J. Fowler, "Electricidad: Principios y aplicaciones". Ed. Reverté (1994), Barcelona.
- [27] Gavilán G.A., Rojas B. L., Barrera C. J., "Las pilas en México: un diagnóstico ambiental" Instituto Nacional de Ecología, informe marzo 2009.
- [28] Castro D. J., Díaz A. M.L., "La contaminación por pilas y baterías en México" Gaceta ecológica, julio-septiembre 072 (2004).
- [29] Tzanetakis, N., & Scott, K., "Recycling of nickel-metal hydride batteries. I: Dissolution and solvent extraction of metals". Journal of Chemical
- [30] Tzanetakis, N., & Scott, K. "Recycling of nickel-metal hydride batteries. II: Electrochemical deposition of cobalt and nickel", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 79(9)(2004), 927-934.
- [31] Obtenido de: <http://naturalle.blogspot.com/2007/03/contaminacin-de-pilas-y-bateras.html>.
- [32] Obtenido de: <http://ecoabc2.galeon.com/>.
- [33] "Necesidad y disponibilidad de minerales, en: Abriendo Brecha. Minería, minerales y desarrollo sustentable" (Capítulo IV). Instituto Internacional de Medio Ambiente y Desarrollo (IIED), Reino Unido (2007).
- [34] "Los límites físicos al desarrollo, en: Catastrofe o Nueva Sociedad? Modelo Mundial Latinoamericano" (Capítulo 3). Instituto Internacional de Medio Ambiente y Desarrollo (IIED)-América Latina, Argentina (2004).
- [35] United Nations World Population Prospects. The 2004 Revision, Volume III Analytical Report.
- [36] Negrão Cavalcanti, R., Desarrollo sustentable. "II Curso Internacional de Aspectos Geológicos de Protección Ambiental". <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/cd29/desa-susten.pdf> (consultado el 10/12/2012)
- [37] I. C. Nnorom, O. Osibanjo, "Heavy metal characterization of waste portable rechargeable batteries used in mobile phones" Ins. J. Environ Sci. Tech, 6 (4) (2009), 641-650.
- [38] V.E.O. Santos, V.G. Celante, M.F.F. Lelis, M.B.J.G. Freitas, "Chemical and electrochemical recycling of the nickel, cobalt, zinc and manganese from the positives electrodes of spent Ni/MH batteries from mobile phones", Journal of Power Sources 218 (2012) 435-444.
- [39] Li J., Li X., Hu Q., Wang Z., Zheng J., Wu L., Zhang L., "Estudy of extraction and purification of Ni, Co and Mn from spent battery material" Hydrometallurgy 99 (2009), 7- 12.
- [40] Espinosa, D. C. R., Bernardes, A. M., & Tenório, J. A. S. "Brazilian policy on battery disposal and its practical effects on battery recycling". Journal of Power Sources, 137(1) (2004), 134-139.
- [41] Obtenido de: <http://lme.com/nickel.asp>

- [42] Ulrica Sorensen Carina, *“Implementation, impact and opportunitie of the (2006/66/EC) Battery Directive”*, Master of Science Thesis in Chemical Engineering, Göteborg, cap. 6, Sweden, 2009, pp. 23-38.
- [43] Zeynep Yeşilyurt, Kerim Türkdoğan, Cansu Hande Cıder, Gülay Bulut, *“Recovery of Metals From WEEE, Used Batteries and Plastic Recycling-A Review”*, Istanbul Technical University, İstanbul, Turkey.
- [44] Aline L. Salgado, Aline M.O. Veloso, Daniel D. Pereira, Glayson S. Gontijo, Adriane Salum, Marcelo B. Mansur, *“Recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries by liquid–liquid extraction with Cyanex 272”*, Journal of Power Sources 115 (2003) 367–373.
- [45] Huang, K., Li, J., Xu, Z., *“Enhancement of the recycling of waste Ni–Cd And Ni–MH batteries by mechanical treatment. Waste Management”*, 31(2011), 1292-1299.
- [46] Piña S.H., *“Recuperación de metals de pilas de desecho Ni-HM”*, tesis profesional, México D.F., noviembre 2008.
- [47] Obtenido de: <http://www.inf-cr.uclm.es/www/dptofisica/Tema10.pdf>
- [48] Obtenido de: http://www.lancasterprd.com/client_images/catalog20029/pages/files/Ferrites_Processing_paper.pdf.
- [49] Obtenido de: <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/357014/magnetic-ceramics>
- [50] Obtenido de: <http://www.uca.edu.sv/facultad/clases/ing/m210031/Tema%2021.pdf>.
- [51] Obtenido de: <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/205072/ferrite>
- [52] L. Néel, *“Magnetic properties of ferrites – Ferrimagnetism and antiferromagnetism”*. Ann.Phys., 3 (1948), 137-198.
- [53] Obtenido de: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/solids/ferro.html>.
- [54] William D. Castiller, Jr., *“Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales 2”*, Editorial Reverte, pp.695.
- [55] Obtenido de: <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/205054/ferrimagnetism>.
- [56] V.L. Mathe, A.D. Sheikh, *Magnetostrictive properties of nanocrystalline Co Ni ferrites*, Physica B, (2010), 2-5.
- [57] Alexandre R. Buena, Maria L. Gregori, Maria C.S. Nóbrega, *“Effect of Mn substitution on the microstructure and magnetic properties of Ni_{0.50}–xZn_{0.50}–xMn₂Fe₂O₄ ferrite prepared by the citrate–nitrate precursor method”*, Materials Chemistry and Physics 105 (2007) 229–233.
- [58] M.A. Gabal, Reda M. El-Shishtawy, Y. M. AlAngari, *“Structural and magnetic properties of nano-crystalline Ni–Zn ferrites synthesized using egg-white precursor”*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 324(2012) 2258–2264.
- [59] G. Concas, G. Spano, C. Cannas, A. Musinu, D. Peddis, G. Piccaluga, *“Inversion degree and saturation magnetization of different nanocrystalline cobalt ferrites”*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 321(2009), 1893–1897.
- [60] Shaffer, Saxena, Antonolovich, Sanders, Warner, *“Ciencia y diseño de materiales para ingeniería”*. CECSA, 1^a ed., México 2000.

- [61] A. Goldman, Modern ferrite technology. Van Nostrand Reinhold, USA (1990).
- [62] J. Smit, *“Magnetic properties of materials”*. Interuniversity electronics series, 13, Mc Graw-Hill, USA (1971).
- [63] D. Jiles, *“Introduction to magnetism and magnetic materials”*. Chapman and Hall, 1ª ed., G.B. (1990), capítulos 12 y 13.
- [64] E.C. Snelling, *“Soft Ferrites. Properties and Applications”*. Butterworths, 2ª ed. G.B. (1988).
- [65] R.S. Trebble, y D.J. Craik, *“Magnetic Materials”*. Wiley – Interscience, G.B. (1969).
- [66] J Derek Craik., *“Electricity, Relativity and Magnetism”*, a unified text. John Wiley & Sons, G.B. (1999).
- [67] T.G. Reynolds, Ferritas, en Kirk-Othmer *“Enciclopedia de Tecnología Química. 9”*, John Wiley & sons, 3ª ed., USA (1980), 881-902.
- [68] W. Bolton, *“Electrical and magnetic properties of materials”*, Longman Scientific & Technical, G:B. (1992).
- [69] Kagotani, T., Kobayashi, R., Sugimoto, S., Inomata, K., Okayama, K., & Akedo, J., *“Magnetic properties and microwave characteristics of ni-zn-cu ferrite film fabricated by aerosol deposition method”*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials (2005), 290-291 PART 2, 1442-1445.
- [70] A.C. Razzitte, *“Diseño de ferritas para el desarrollo de dispositivos pasivos en la frecuencia de microondas”*. Universidad de Buenos Aires (1990).
- [71] Obtenido de: <http://www.acme.com.my>
- [72] Mukesh C. Dimri, A. Verma, Subhash C. Kashyap, D.C. Dubea, O.P. Thakur, Chandra Prakash, *“Structural, dielectric and magnetic properties of NiCuZn ferrite grown by citrate precursor method”*, Materials Science and Engineering B 133 (2006) 42–48.
- [73] V. G. Andreev, L. M. Letyuk, V. R. Maiorov, S. V. Podgornaya, and A. A. Strygin, *“Binders in the Manufacture of Magnetic Ceramics (Ferrites)”*, *Steel in Translation, 2007, Vol. 37, No. 7, pp. 589–592*.
- [74] Behshid Behdadfar, Ahmad Kermanpur, Hojjat Sadeghi-Aliabadi, Maria del Puerto Morales, Morteza Mozaffari, *“Synthesis of aqueous ferrofluids of Zn_xFe_{3-x}O₄ nanoparticles by citric acid assisted hydrothermal-reduction route for magnetic hyperthermia applications”* Journal of Magnetism and Magnetic Materials 324 (2012) 2211–2217.
- [75] M.M. Hessien, *“Synthesis and characterization of lithium ferrite by oxalate precursor route”*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 320 (2008) 2800– 2807.
- [76] K. Maaz, Arif Mumtaz, S.K. Hasanain, Abdullah Ceylan, *“Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles prepared by wet chemical route”*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 308 (2007) 289–295.
- [77] M.K. Shobana, Hoon Kwon, HeemanChoe, *“Structural studies on the yttrium-doped cobalt ferrite powders synthesized by sol–gel combustion method”*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 324 (2012), 2245–2248.

- [78] G. Thorsen y A.J. Monhemius, “*Precipitation of metal oxides from loaded carboxylic acid extractants by hydrolytic stripping*”. *Memorias 108^a AIME Ann. Metg.*, USA (1979), artículo seleccionado TMS A79-12.
- [79] Muddassar Naeem, Nazar Abbas Shah, Iftikhar Hussain Gul, Asghari Maqsood, “*Structural, electrical and magnetic characterization of Ni–Mg spinel ferrites*” *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 487, 739–743, 2009.
- [80] Liu, X. -, & Fu, S., “*Synthesis of nanocrystalline Zn_{0.5}Mn_{0.5}Fe₂O₄ via in situ polymerization technique*”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 308(1), (2007), 61-64.
- [81] Nalla Somaiah, Tanjore V. Jayaraman, P. A. Joy, Dibakar Das, “*Magnetic and magneto elastic properties of Zn-doped cobalt-ferrites-CoFe₂-xZnxO₄ (x=0, 0.1, 0.2 and 0.3)*”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324(2012), 2286–2291.
- [82] Ferritas para el futuro, electronica y comunicaciones, Cypsela S.L. tomado de http://www.cypsela.es/revista/revistas_anteriores/revista_215/articulos/art1.htm.
- [83] Hua Su, Huaiwu Z., Xiaoli T., Yulan J., Yingli L., “*Effects of composition and sintering temperature on properties of NiZn and NiCuZn ferrites*”. *Journal of magnetism and magnetic materials* 310 (2007) 17-21.
- [84] D. Sakellari, N.Frangis, E.K.Polychroniadis, “*A self-organized nanostructure induced by phase separation in NiCuZn-ferrites*”. *Physica E* 42 (2010) 1777–1780.
- [85] M. Manjurul Haquea, M. Huq, M.A. Hakim, “*Densification, magnetic and dielectric behaviour of Cu-substituted Mg–Zn ferrites*”, *Materials Chemistry and Physics* 112 (2008) 580–586.
- [86] M.M. Mallapur, B.K. Chougule, “*Synthesis, characterization and magnetic properties of nanocrystalline Ni–Zn–Co ferrites*”, *Materials Letters* 64 (2010) 231–234.
- [87] L. B. Kong, Z. W. Li, G. Q. Lin, and Y. B. Gan, “*Magneto-Dielectric Properties of Mg–Cu–Co Ferrite Ceramics: II. Electrical, Dielectric, and Magnetic Properties*”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 [7] (2007) 2104–2112.
- [88] A. B. Gadkari, T. J. Shinde, P. N. Vasambekar, “*Structural and magnetic properties of nanocrystalline Mg–Cd ferrites prepared by oxalate co-precipitation method*”, *J Mater Sci: Mater Electron* (2010) 21:96–103.
- [89] S. Akhter, M.A. Hakim, “*Magnetic properties of cadmium substituted lithium ferrites*”, *Materials Chemistry and Physics* 120 (2010) 399–403.
- [90] Seema Sharma, Kavita Verma, Umesh Chaubey, Vidyanand Singh, B.R. Mehta, “*Influence of Zn substitution on structural, microstructural and dielectric properties of nanocrystalline nickel ferrites*”, *Materials Science and Engineering B* 167 (2010) 187–192.
- [91] Jalaly, M., Enayati, M.H., Kameli, P., Karimzadeh, F., “*Effect of composition on structural and magnetic properties of nanocrystalline ball milled Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄ ferrite*”, *Physica B* 405, (2010) 507-512.
- [92] A.K.M. Akther Hossain, T.S. Biswas, T. Yanagida, H. Tanaka, H. Tabata, T. Kawai, “*Investigation of structural and magnetic properties of*

- polycrystalline Ni_{0.50}Zn_{0.50-x}Mg_xFe₂O₄ spinel ferrites*”, Materials Chemistry and Physics 120 (2010) 461–467.
- [93] Akther Hossain, A.K.M., Biswas, T.S., Mahmud, S.T., Yanagida, Takeshi, Tanaka, Hidekazu, Kawai, Tomoji, “*Influence of Mg and Cr substitution on structural and magnetic properties of polycrystalline Ni_{0.50}Zn_{0.50-x-y}Mg_xCr_yFe₂O₄*”, Materials Chemistry and Physics 113 (2009) 172–178.
- [94] Pelcastre G.M., “*Despojado hidrolítico de soluciones carboxiladas de hierro y caracterización de compuestos precipitados*”, Tesis Maestría, ESIQIE, IPN, México D.F.(2004).
- [95] G. Thorsen y A.J. Monhemius, “*Precipitation of metal values from organic media*”, USA (1981), Patente 4282189.
- [96] A.J. Monhemius y G. Thorsen, “*The application of hydrolytic stripping to the iron problem in hydrometallurgy*”. Memorias ISEC’80, 3, Bélgica (1980), 80-91.
- [97] A.J. Monhemius, “*Iron control by hydrolytic stripping in complex ore processing*”. CEC contract MA1M-0052-C, G.B. (1991).
- [98] Vincent V. Rogers, Karsten Liber, Michael D. MacKinnon, “*Isolation and characterization of naphthenic acids from Athabasca oil sands tailings pond water*”, Chemosphere 48 (2002) 519–527.
- [99] Joyce S. Clemente, N.G.N. Prasad, Michael D. MacKinnon, Phillip M. Fedorak, “*A statistical comparison of naphthenic acids characterized by gas chromatography–mass spectrometry*”, Chemosphere 50 (2003) 1265–1274.
- [100] M. Fefer, “*Neo Acids: Synthetic Highly Branched Organic Acids*”, Exxon Chemical Co., 8230 Stedman St., Houston, Texas 77029.
- [101] M.I. Stefanakis y A.J. Monhemius, “*Determination of organic phase complexes formed on extraction of iron (III) from aluminium nitrate solutions with Versatic 10*”. Hydrom., 15 (1985), 113-139.
- [102] E.G. Palacios y A.J. Monhemius, “*Infrared spectroscopy of metal carboxylates I. Determination of free acid in solution*”, Hydrom., 62 (2001), 135-143.
- [103] Dana Gingasu, Ioana Mindru, Lumnita Patron, Stefania Stoleriu, “*Synthesis of lithium ferrites from polymetallic carboxylates*”, J. Serb. Chem. Soc. 73 (10) 979–988 (2008).
- [104] Yongqiang Lu, Jan D. Miller, “*Carboxyl Stretching Vibrations of Spontaneously Adsorbed and LB-Transferred Calcium Carboxylates as Determined by FTIR Internal Reflection Spectroscopy*”, Journal of Colloid and Interface Science 256, 41–52 (2002).
- [105] R. D. Waldron, “*Infrared Spectra of Ferrites*” Physical review, volume 99, number 6, September 15, 1955.
- [106] T. T. Srinivasan, C. M. Srivastava, N. Venkataramani, M. J. Patni, “*Infrared absorption in spinel ferrites*” Bull. Mater. Sci., Vol. 6, No. 6, December 1984, pp. 1063-1067.
- [107] R.N. Bhowmik, N. Naresh, “*Structure, ac conductivity and complex impedance study of Co₃O₄ and Fe₃O₄ mixed spinel ferrites*”, International

- Journal of Engineering, Science and Technology, Vol. 2, No. 8, 2010, pp. 40-52.
- [108] A.M. El-Sayed, *"Influence of zinc content on some properties of Ni-Zn ferrites"*, Ceramics International 28 (2002) 363–367.
- [109] Hussein A. Dawoud, Mr. Samy K. Shaat, *"A Structural Study of Cu-Zn Ferrites by Infrared Spectra"*, H. Dawoud et al., J. Al-Aqsa Univ., 10 (S.E.) 2006.
- [110] Marykutty Thomas, K. C. George, *"Infrared and magnetic study of nanophase zinc ferrite"*, Indian Journal of Pure and Applied Physics, Vol. 47, February 2009, pp. 81-86.
- [111] D.R. Patil, B.K. Chougule, *"Effect of copper substitution on electrical and magnetic properties of NiFe₂O₄ ferrite"*, Materials Chemistry and Physics 117 (2009) 35–40.
- [112] J. Azadmanjiri, *"Preparation of Mn-Zn ferrite nanoparticles from chemical sol-gel combustion method and the magnetic properties after sintering"*, Journal of Non-Crystalline Solids 353 (2007) 4170–4173.
- [113] Ibrahim Sharifi, H. Shokrollahi, *"Nanostructural, magnetic and Mossbauer studies of nanosized Co_{1-x}Zn_xFe₂O₄ synthesized by co-precipitation"*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 324 (2012) 2397–2403.
- [114] A. T. J. Taylor, T. Reczek Steven y A. Rossen, *"Soft ferrite processing. Boletín americano de la sociedad de cerámicos"*, 74/4 (1995), 91-94.
- [115] Tangsali R.B, Keluscar H. S., Naik K.G., Budkuley J.S. *"Effect of sintering conditions of resistivity of nanoparticle Mn-Zn ferrite prepared by nitrilotriacetate precursor method"* J Mater Sci (2007), 42:878-882.
- [116] Bucko M. M., Haberko K., *"Hydrothermal synthesis of nickel ferrite powders, their properties"* Journal of the European Ceramic Society 27 (2007), 723-727.
- [117] Toksha B.G., Shirsath S. E., Patange S.M., Jadhav K.M., *"Structural investigation and magnetic properties of cobalt ferrites nanoparticles prepared by sol-gel auto combustion method"* Solid State Communications 147 (2008) 479-483.
- [118] B. Ramachandra Reddy, D. Neela Priya, Kyung Ho Park, *"Separation and recovery of cadmium(II), cobalt(II) and nickel(II) from sulphate leach liquors of spent Ni-Cd batteries using phosphorus based extractants"*, Separation and Purification Technology 50 (2006) pp. 161–166.
- [119] G. Granata, F. Pagnanelli, E. Moscardini, Z. Takacova, T. Havlikb, L. Toro, *"Simultaneous recycling of nickel metal hydride, lithium ion and primary lithium batteries: Accomplishment of European Guidelines by optimizing mechanical pre-treatment and solvent extraction operations"*, Journal of Power Sources 212 (2012) 205-211.
- [120] LI Jin-hui, LI Xin-hai, ZHANG Yun-he, HU Qi-yang, WANG Zhi-xing, ZHOU You-yuan, FU Fang-ming, *"Study of spent battery material leaching process"*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 19(2009) 751-755.
- [121] Kristian Larsson, Christian Ekberg, Arvid Ødegaard-Jensen, *"Using Cyanex 923 for selective extraction in a high concentration chloride"*

- medium on nickel metal hydride battery waste*", Hydrometallurgy 129–130 (2012) 35–42.
- [122] L. Pietrelli, B. Bellomo, D. Fontana, M.R. Montereali, "*Rare earths recovery from NiMH spent batteries*", Hydrometallurgy 66 (2002) 135–139.
- [123] D. Jiles, Introduction to magnetism and magnetic materials. Champan and Hall, 1^a ed., G.B