

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE FERRITAS OBTENIDAS A PARTIR DE MATERIALES DE DESECHO DE LA INDUSTRIA DEL NÍQUEL.

STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF OBTAINED FERRITES TO LEAVE OF MATERIALS OF WASTE OF THE INDUSTRY OF THE NICKEL.

Abdel Casanova Gómez ⁽¹⁾, Esteban Alfonso Olmo⁽¹⁾, Mercedes Arana ⁽²⁾, Paula Gabriela Bercoff, ⁽²⁾, José Antonio Alonso Pérez⁽¹⁾, Fátima Bugallo Davis⁽¹⁾

En este trabajo se realizó la caracterización estructural de ferritas hierro-níquel con dopaje o inclusión de metales en la estructura de las espinelas, tales como el cobalto y manganeso, entre otros de interés. Desarrolladas a través de un procedimiento previo de síntesis por vía húmeda, se utilizaron para ello y como aspecto novedoso desechos sólidos ricos en hierro provenientes de la tecnología Caron de la industria del níquel. Donde luego del tratamiento con ácido sulfúrico se precipitó de la solución de sulfato de hierro obtenida, la mezcla de óxidos hidratados con solución carbonato amoniacal de níquel de la propia industria.

Los resultados obtenidos por difracción de rayos-X para la caracterización estructural de los precursores sólidos -como óxidos hidratados- en las cinco pruebas realizadas, muestran la transformación de fases por efecto de los tratamientos térmicos. También ocurren cambios en la estructura cristalina en estos precursores para la nucleación y formación final de estas ferritas a las temperaturas de 110 - 1150 °C respectivamente. Para el conocimiento de los parámetros de la red y sistema cristalino de una de las ferritas se realizó el indexado y ajuste de perfil. Se determinó el tamaño aparente de cristalita en la dirección cristalográfica {220} con la finalidad de analizar la influencia del tratamiento térmico en el crecimiento del cristal para dicha familia de planos. Los resultados estructurales que se logran por DRX guardan estrecha relación con las propiedades magnéticas de las ferritas determinadas a través del empleo de un magnetómetro vibrante.

Palabras clave: Ferritas, caracterización estructural, desechos de la industria del níquel

In this work it was carried out the structural characterization of ferrites iron-nickel with doping or inclusion of metals in the structure of the pricks with thorns them such as the cobalt and manganese among others of interest. Developed through a previous procedure of synthesis for humid way, they were used for it and as novel aspect rich solid waste in iron coming from the technology CARON of the nickel industry. Where after the treatment with sulfuric acid threw of the obtained solution of iron sulfated the mixture of oxides moisturized with carbonate ammoniacal solution of nickel of the own industry.

The obtained results by diffraction of ray-X for the structural characterization of the solid precursors - as moisturized oxides - in the five carried out tests; they show the transformation of phases for effect of the thermal treatments. They also happen changes in the crystalline structure in these precursors for the nucleation and final formation of these ferrites to the temperatures of 110 - 1150 C° respectively. For the knowledge of the parameters of the net and crystalline system of one of the ferrites was carried out the indexed and profile adjustment. The apparent size of crystallite was determined in the address crystallographic {220} with the purpose of analyzing the influence of the thermal treatment in the growth of the glass for this family of planes. The structural results that are achieved by DRX keep narrow relationship with the magnetic properties of the certain ferrites through the use of a vibrant magnetometer.

Keywords: Ferrites, structural characterization, waste of the industry of nickel.

Recibido: 17 de septiembre del 2012

Aprobado en su forma original: 23 de mayo del 2013

(1) Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (CIPIMM), Varona 12028 Km1^{1/2} Boyeros, La Habana, Cuba, CP-10800 Correo electrónico: yilian@cipimm.minbas.cu

(2)Facultad de Matemática; Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina, Correo electrónico: bercoff@famaf.unc.edu.ar ; arana@famaf.unc.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Las ferritas son materiales homogéneos no metálicos de alta permeabilidad y resistencia eléctrica, cuya fórmula general es MFe_2O_4 , donde M es un metal divalente como el níquel o cobalto, o alguna combinación divalente de distintos cationes. Se fabrican con diversas formas y se utilizan para diversos fines: construir circuitos magnéticos, así como ferritas para cables especiales y toroides (Wert, C., Thomson M. 1967; Vocabulario de ferritas, 2008). Actualmente con el desarrollo de la nanociencia y la nanotecnología, las nanopartículas magnéticas han adquirido gran importancia y han encontrado numerosas aplicaciones en campos como la biomedicina, diagnóstico y tratamiento de cáncer, biología molecular, bioquímica, en tecnología de ferrofluidos y otras (López J., Espinoza-Beltrán F.J., Zambrano G. et al, 2012).

Las ferritas pueden ser sintetizadas por la vía cerámica o por la vía húmeda (coprecipitación y calcinación). En este trabajo se caracterizaron los sólidos obtenidos por el desarrollo de un procedimiento, donde se utilizó básicamente los desechos sólidos de la tecnología carbonato amoniacal de la industria del níquel, ricos en hierro, donde luego del tratamiento con ácido sulfúrico se precipitó de la solución de sulfato de hierro obtenida, la mezcla de óxidos hidratados con solución carbonato amoniacal de níquel de la propia industria (Alfonso E., Bercoff P.G., Alonso J.A., et. al, 2011).

El tamaño de las partículas juega un papel importante en las propiedades magnéticas de una ferrita. En el orden de los 100 nm a 10 nm, las nanopartículas son consideradas como partículas monodominio, presentando propiedades superparamagnéticas (López J., Espinoza-Beltrán F.J., Zambrano G. et al 2012). En este sentido, el ciclo de histéresis magnético está íntimamente ligado a la estructura de dominios presente en el material. La imantación de saturación también queda determinada únicamente por el material magnético estudiado, parámetros tales como la

imantación remanente ó el campo coercitivo dependen, no solo del material, sino también de su microestructura, tamaño de grano y presencia de defectos, y de su relación con los dominios magnéticos. La figura 1 muestra un esquema de la dependencia de la coercitividad con el tamaño de grano del material.

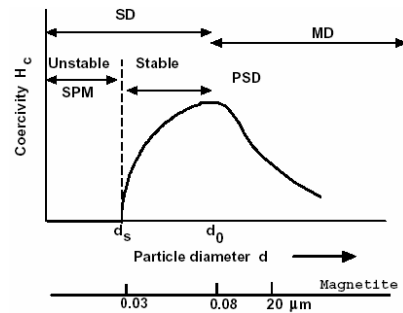


Figura 1 Esquema de la dependencia del campo coercitivo con el tamaño de grano

Se distinguen básicamente dos zonas: la zona multidominio (MD) en donde cada grano presenta en su interior varios dominios magnéticos y la zona de monodominio (SD) en donde cada grano está asociado a un único dominio. Los materiales magnéticos en la zona MD presentan campos coercitivos y remanencias bajas. En cambio en la zona SD se obtienen remanencias y coercitividades altas. Para la magnetita, el tamaño de grano de transición entre la zona SD y MD está en torno a los 80 nm.

Los materiales magnéticos blandos son fácilmente imantables y desimantables presentando curvas de histéresis de apariencia estrecha con bajos campos coercitivos y alta saturación, figura 2a. y teniendo por tanto altas permeabilidades magnéticas. Los materiales magnéticos duros se caracterizan por una alta fuerza coercitiva H_c y una alta inducción magnética remanente B_r ; de este modo, los ciclos de histéresis de estos materiales son anchos y altos (figura 2b) (Alonso J. 2010).

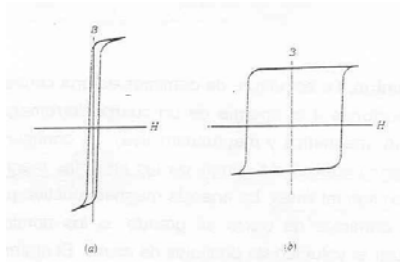


Figura 2 Curvas de histéresis magnética para a) materiales magnéticos blandos y b) duros

El tamaño del cristalito se obtiene midiendo la ampliación de la difracción de rayos X con reflexión plana particular dentro de la unidad de celda de cristal. La ampliación es inversamente relacionada con el semiancho de la altura máxima (FWHM) de un pico individual: Mientras más estrecho el pico, más grande el tamaño del cristalito. La fórmula de Scherrer es la utilizada para el cálculo del tamaño de cristal (τ). Donde K es una constante que toma valores de 0.9, λ es la longitud de onda a la cual se trabaja, β_{τ} es el ensanchamiento por difracción del máximo (en radianes) en la posición 2θ .

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta_{\tau} \cos \theta}$$

El objetivo del presente trabajo es caracterizar los sólidos obtenidos para conocer las características magnéticas y estructurales de las fases presentes, fundamentalmente las ferritas y determinar las propiedades físicas, tales como su tamaño aparente de cristalita, estructura cristalina y comportamiento magnético bajo la influencia de un campo externo y clasificarlas según sus propiedades para un posible uso posterior.

MATERIALES Y METODOS

Procedimiento para la obtención de ferritas.

Basados en la experiencia propia de pruebas preliminares y de la literatura consultada, las pruebas realizadas tuvieron

como objetivo obtener precipitados para tratarlos térmicamente y comprobar a escala de laboratorio las posibilidades reales de obtener ferritas. Para ello se utilizaron los licores obtenidos de la lixiviación de las colas de la industria, solución carbonato amoniacal de níquel como agente neutralizante y soluciones adicionales para asegurar la presencia de otros iones metálicos. Los sólidos obtenidos fueron triturados en un mortero de ágata manualmente. Para determinar la temperatura a la cual la mezcla de óxidos hidratados se transforma en la ferrita, con el menor gasto energético y de tiempo; se calentó el precipitado a varias temperaturas en un horno mufla (350°C, 500°C, 700°C, 900°C, 1150°C). Se realizaron cinco pruebas donde los sólidos obtenidos se calcinaron a 110°C y 1150°C.

Difracción de rayos X

Las muestras calcinadas fueron analizadas por difracción de Rayos X mediante el uso de un equipo marca Philips modelo PW-1710. Todos los difractogramas se registraron según variante de medición punto a punto; paso angular de 0.05° (2θ), en el rango de 20° a 80° (2θ), a un tiempo de medición en cada posición angular de 3 segundos.

Los datos fueron procesados con el programa "Origin 8.0". Las distancias entre planos se determinaron con el programa Ttod para PC. El análisis cualitativo de fases se realizó con la utilización de la base de datos PCPDFWIN-2003 (PCPDFWIN versión 2.4, junio 2003, copyright © 2003, JCPDS-ICDD).

Con el uso de los programas Dicvol y Treor se indexó el difractograma y con el uso del programa fullprof se ajustó el perfil (ajuste de Le Bail) de una ferrita de níquel y manganeso para conocer los parámetros de red y sistema cristalino. Esta ferrita fue tratada para eliminar el aluminio y el cromo presentes y así eliminar estos cationes indeseables para la síntesis.

Para la determinación del tamaño aparente de cristalita se utilizó la aproximación de Sherrer apoyándonos en el programa informático X-pert en la determinación del ensanchamiento de la reflexión [220] la cual es la más intensa que no presenta coincidencia con algún máximo de la hematita presente.

Propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas de las muestras térmicamente tratadas se determinaron en los laboratorios del Grupo Ciencia de Materiales de la Facultad de Matemática, Astronomía y Física, de la Universidad Nacional de Córdoba, Argentina. Para este propósito se utilizó un magnetómetro de muestra vibrante Lakeshore 7300, con campo máximo aplicado de 15 kOe.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto de la temperatura en la obtención de la ferrita

Se observó que la calcinación (a distintas temperaturas) del precipitado obtenido produce marcados cambios estructurales. Según puede inferirse a partir de los difractogramas de la Figura 3a, las reflexiones observadas corresponden a la ferrita. Los patrones de difracción no evidencian la presencia de una mezcla de óxidos ya que no hay dobletes en

los máximos, por lo tanto se obtiene por esta vía una ferrita (un óxido tipo espinela) pura compuesta por los metales presentes en el licor, en este caso, se obtuvo una ferrita de níquel y manganeso.

Las determinaciones de magnetización (M) en función del campo magnético aplicado (H) se realizaron a temperatura ambiente y se exponen también en la Figura 3b que muestra una mayor magnetización a 1150 °C.

Puede observarse que la magnetización de saturación es fuertemente dependiente de la temperatura de tratamiento térmico, incrementándose de un valor de 2.7 emu/g para T=500°C a 31.9 emu/g para T=1150°C. Este efecto está estrechamente vinculado con la formación de la ferrita y la cristalinidad que va adquiriendo. Se forma una estructura más estable y más libre de defectos cuando el tratamiento térmico se realiza a mayor temperatura, tal como se ve en los difractogramas con la aparición de máximos más finos e intensos. A partir de la calcinación a 900 °C el sólido pierde todo el material amorfo y a 1150 °C se observan máximos más intensos y finos de la ferrita por lo que se puede decir que esta temperatura es suficiente para obtener una ferrita totalmente cristalina con marcadas propiedades magnéticas.

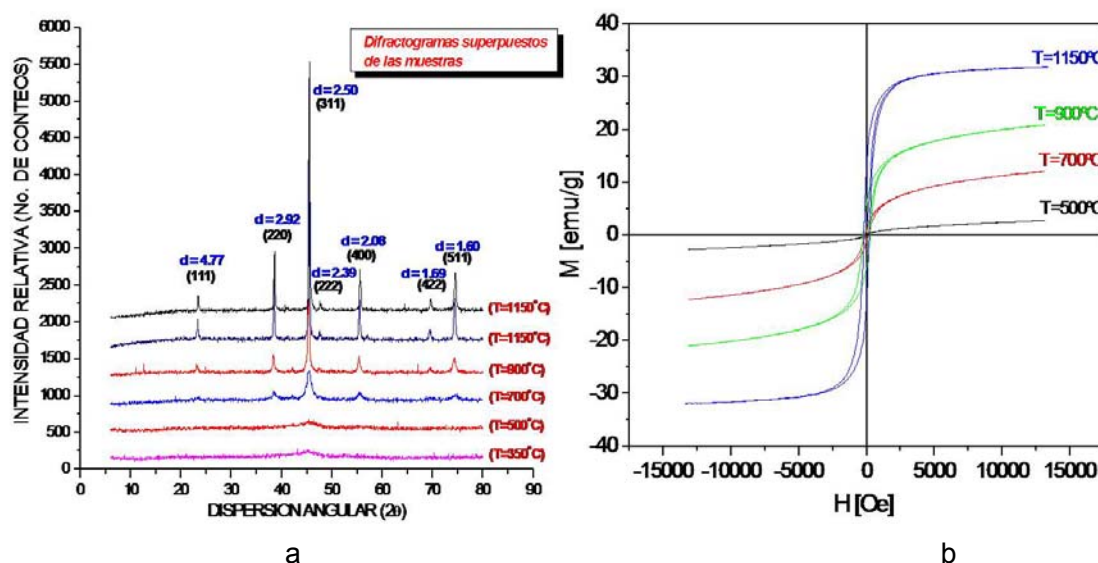


Figura 3 Difractogramas y propiedades magnéticas del precipitado tratado a diferentes temperaturas.

Caracterización en las cinco pruebas a la temperatura de 110 °C y 1150 °C

En las pruebas realizadas (Tabla I) donde se varió la composición de los licores, con el objetivo de evaluar el efecto del pH de precipitación y la solución de partida (composición de iones en la ferrita) se obtuvieron sólidos que a la temperatura de secado (110 °C) mostraban propiedades magnéticas.

Tabla 1. Características de cada una de las pruebas.

Prueba (P)	Componentes	Productos de partida	Composición Estequiométrica	M [emu/g] (Ferrita a 1150 °C)
<i>Efecto de la solución ácida de las colas y del pH de precipitación</i>				
55	Ni/Mn	solución sintética Fe ₂ (SO ₄) ₃ y FeSO ₄ (pH-7.5)	Ni _{0.81} Mn _{0.19} Fe ₂ O ₄	48.6
56	Ni/Mn	solución sintética Fe ₂ (SO ₄) ₃ y FeSO ₄ (pH-8.5)	Ni _{0.80} Mn _{0.20} Fe ₂ O ₄	59.0
57	Ni/Mn	solución purificada (con FeSO ₄)	Ni _{0.75} Mn _{0.25} Al _{0.06} Cr _{0.01} Fe _{1.93} O ₄	53.0
<i>Efecto de la presencia de FeSO₄ en ferritas con cobalto</i>				
58	Ni+Co	solución purificada (sin FeSO ₄)	Ni _{0.70} Co _{0.30} Al _{0.06} Cr _{0.02} Fe _{1.92} O ₄	51.0
59	Ni+Co	solución purificada (con FeSO ₄)	Ni _{0.70} Co _{0.30} Al _{0.06} Cr _{0.02} Fe _{1.92} O ₄	62.0

Este comportamiento se debe a la presencia de ferrita como una de las fases del sólido, como se observa en los difractogramas de la figura 4. En esta figura también se muestran los resultados de la magnetización donde se observa que precisamente las pruebas 58 y 59 (P-58 y P-59), que son las que no muestran

difracción de las ferritas, cuentan con las menores propiedades magnéticas. Sin embargo, las muestras P-55 y P-56 son las de mejor respuesta magnética, consecuente con la intensidad de los máximos de la ferrita en los difractogramas.

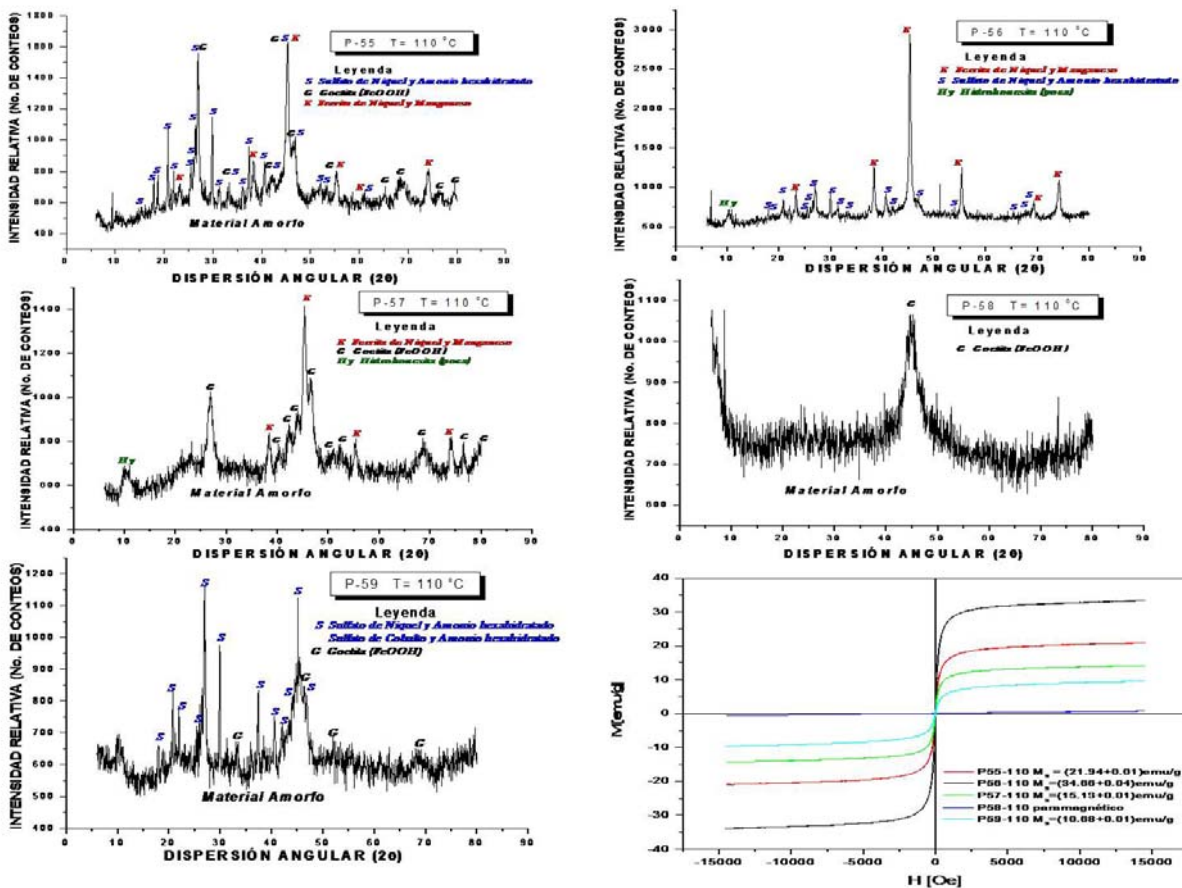


Figura 4. Difractogramas y magnetización de las cinco muestras secadas a 110 °C

El resto de las fases que se identifican en estos sólidos, que se consideran como los precursores de la espinela ferrita, aportan los iones metálicos (Ni y Fe) para la difusión de estos hacia los distintos sitios durante la formación y crecimiento del cristal de la espinela cúbica. Se señala como un aspecto de interés que la presencia de las impurezas influirá en las propiedades magnéticas finales.

Estas otras fases son fundamentalmente sulfato de níquel y amonio hexahidratado $(NH_4)_2Ni(SO_4) \cdot 6H_2O$ proveniente de la neutralización con la solución carbonato amoniacal de níquel; y goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), la cual coprecipita con otros iones presentes en la solución como Mn^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} y Cr^{3+} .

Las muestras de las cinco pruebas calcinadas a 1150 °C presentan como fase principal a la ferrita y como fase minoritaria a la hematita. La relación entre las concentraciones de las fases de cada muestra se comporta variable en este grupo donde las muestras de las pruebas 56 y 59 son las de mayor cantidad de ferritas, lo cual corresponde con sus propiedades magnéticas como se ve en la figura 5. En la prueba 55 aunque es elevada la intensidad de los máximos de la ferrita (Tanto como en las muestras P-56 y

P-59) presenta la menor magnetización entre las tres, lo cual se debe a una mayor concentración de hematita en esta muestra. Nótese que las muestras P-57 y P-58 presentan similares propiedades magnéticas al igual que el contenido de hematita. Esto se debe a que tanto la hematita como otras impurezas traen consigo pérdidas de histéresis debido a la disipación de energía requerida para desplazar las paredes de los dominios magnéticos bajo la acción del campo externo.

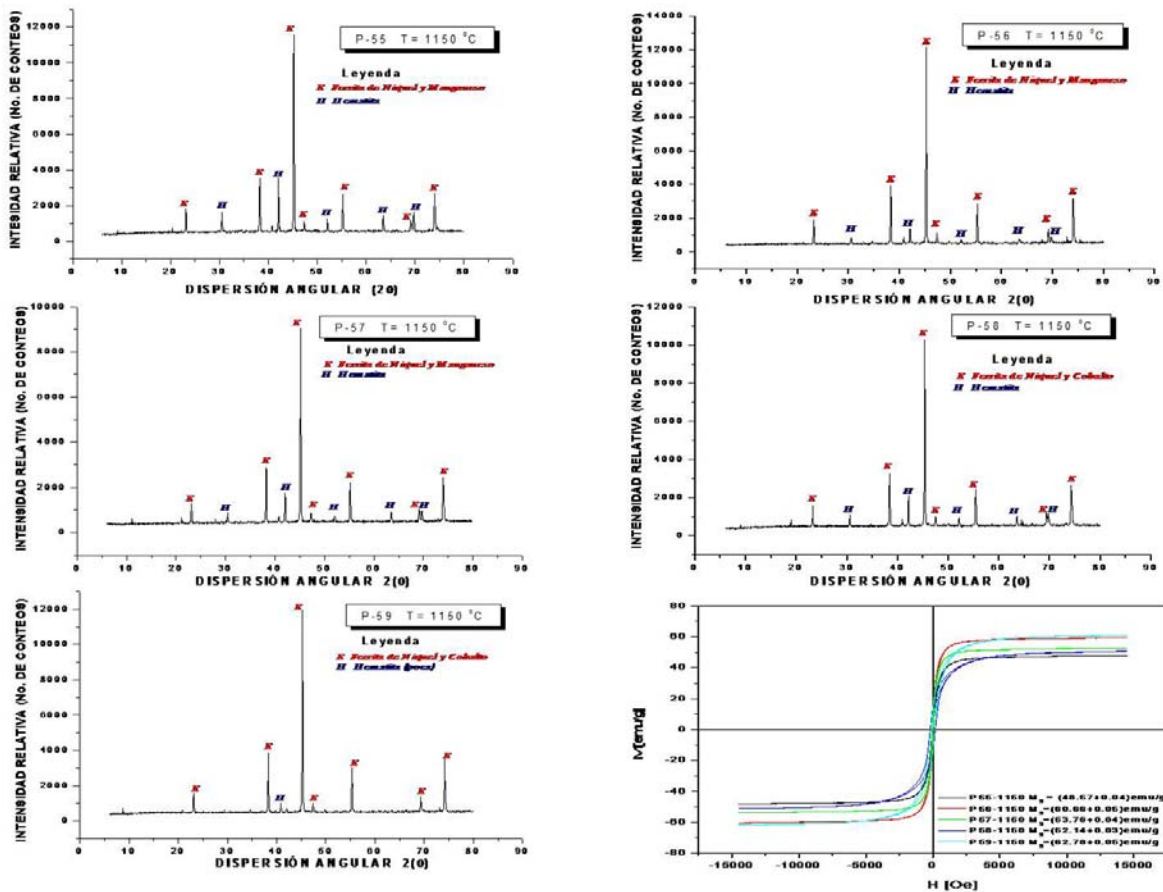
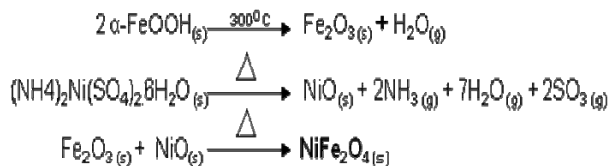


Figura 5. Difractogramas y magnetización de las cinco muestras calcinadas a 1150 °C

Estos análisis demuestran que la presencia de hematita en los sólidos calcinados a 1150 °C proviene fundamentalmente de la concentración de goethita en el sólido de partida si analizamos que las muestras **P-56** y **P-59** tratada a 110 °C son las de menor contenido de goethita. La utilización de FeSO₄ es fundamental para la formación de los cristales primarios de la ferrita a bajas temperaturas. Luego, la descomposición de las sales presentes con el incremento de la temperatura y con desprendimiento de gases, favorece la creación de intersticios y la migración de los átomos hacia los diferentes sitios en la red. A continuación se propone el mecanismo de formación de estas ferritas donde los dos primeros pasos ocurren a la vez y tanto el óxido de níquel como el de hierro (además del resto de los iones coprecipitados) surgen como especies activadas energéticamente lo cual favorece la nucleación y el crecimiento del cristal de la ferrita una vez favorecida la migración de iones.

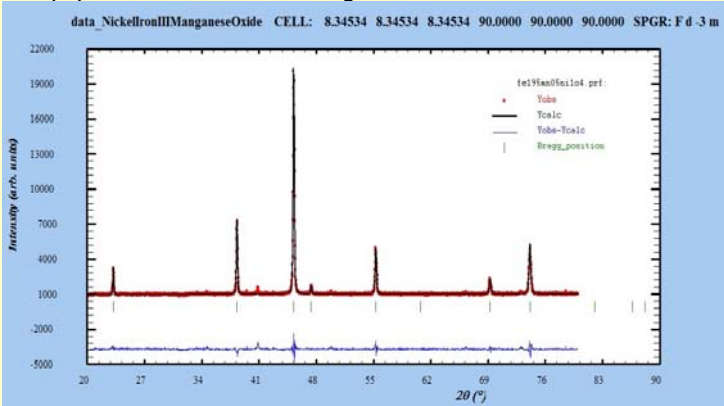


Analizando la forma de los ciclos de histéresis de las ferritas de las cinco pruebas presentadas en la figura 5 observamos que son fácilmente imantables y desimantables presentando curvas de histéresis de apariencia estrecha consistente con materiales magnéticos blandos.

Las medidas del tamaño aparente del cristalito fueron determinadas a partir de la relación de Scherrer con la ayuda del programa informático X-pert a través del cual se determinó el ensanchamiento de la difracción del máximo [220]. El tamaño aparente del cristal obtenido para cada una de las muestras estuvo alrededor de 70 nm como se observa en la tabla II donde la prueba 59 muestra los cristales más pequeños con 53 nm. En esta tabla se muestra además los resultados del ajuste de perfil de la ferrita **Ni_{0.8}Mn_{0.2}Fe₂O₄** donde se muestra la estructura cristalina y sus parámetros de red. Se observa una buena similitud en el tamaño de los cristales. Se aprecia de esta manera uniformidad en estas síntesis y que los cristales obtenidos se encuentran en el orden de las nanopartículas y corresponden a partículas monodominio

Tabla 2. Parámetros de la red y tamaño de cristalitas.

Pruebas	Tamaño de cristalita (Å)[220]		Parámetros de red (Å)	Volumen de red (Å) ³	Sistema cristalino
	110 °C	1150 °C	Bragg R-Factor=3.85 ; Rp=3.56; Rwp=5.04; Rexp=2.95; Chi ² =2.92		
Ni _{0.8} Mn _{0.2} Fe ₂ O ₄	434.51	673.42	a,b,c = 8.34 α,β,γ = 90°	581.18 d=5.655 g/cm ³	Cúbica (Fd-3m)
55	218.11	709.67			
56	431.31	706.19			
57	179.83	709.33			
58	*	727.96			
59	*	533.07			



*** No se observa la ferrita a esta temperatura de tratamiento.**

CONCLUSIONES

1. El uso de la difracción de rayos X como herramienta permitió evaluar el proceso de síntesis de ferritas a partir de materiales de desecho de la industria y determinar la calidad de las mismas.
2. Se calcularon los parámetros de la red de una de las ferritas obtenidas a través del ajuste de perfil o ajuste de Le Bail y el tamaño aparente del cristal de las cinco pruebas donde se constató que se obtienen cristales del orden de las nanopartículas y con el tamaño de partículas monodominio para las cinco pruebas. Se determinó el crecimiento de los cristales de estas ferritas en la dirección [220] hasta alcanzar los 70nm y 53nm en el caso de la prueba 59.
3. Los resultados del análisis magnético demostraron que las ferritas sintetizadas eran blandas, monodominio que pueden encontrar aplicación en la biomedicina, tratamiento de cáncer, biología molecular, núcleos para transformadores, motores,

generadores y equipos de comunicación de alta sensibilidad.

BIBLIOGRAFÍA

Alfonso, E.; Bercoff P.G.; Alonso, J.A., et. al. 2011. Procesamiento para obtener ferritas a partir de materiales de desecho de la industria del níquel, Cuba. INFOMIN. Vol.3, No.2: 43-51.

López.; Espinoza-Beltrán, F.J.; Zambrano, G.; Gómez, M.E.; Prieto, P. 2012. Caracterización de nanopartículas magnéticas de CoFe₂O₄ y CoZnFe₂O₄ preparadas por el método de coprecipitación química, México. Revista Mexicana de Física No.58.: 293-300.

Universidad de Navarra.2012. Curso de Magnetismo, (en línea) http://www.Tecnun.es/asignaturas/PFM_Mat/pr og/Matmagv2.pdf . (consulta: 30 de Julio del 2012)

Vocabulario de Ferritas.2008. (en línea) (consulta: 7 de agosto del 2012) <http://www.photomobiware.com/>

Wert, C.; Thomson, M. 1967. Física de los Sólidos. Ediciones del Castillo, S: A. Arapiles 17, Madrid..