

CARACTERIZACIÓN DE FERRITAS DE NÍQUEL OBTENIDAS MEDIANTE MECANOSÍNTESIS

Francisco Prieto García ^{1*}, Euridice Rivera Ramírez ¹, María A. Méndez Marzo ²,
Alberto Gordillo Martínez ¹

1: Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo km. 4.5, C.P. 42076, Ciudad Universitaria, Pachuca, Hidalgo, México.

2: Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo km. 4.5, C.P. 42076, Ciudad Universitaria, Pachuca, Hidalgo, México.

*E-mail: prietog@uaeh.edu.mx

Recibido: 11-Mar-2008; Revisado: 20-Oct-2008; Aceptado: 14-Ene-2009

Publicado On-Line: 27-Ene-2009

Disponible en: www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html

Resumen

Fueron sintetizadas partículas cristalinas de NiFe₂O₄ por molienda en molino de bola, a partir de una mezcla estequiométrica de NiO y α-Fe₂O₃. El proceso de mecanosíntesis se realizó a temperatura ambiente en recipientes de acero al carbono y con bolas del mismo material en una relación bolas/polvos 10:1 (m/m). El análisis de las fases se realizó por difracción de rayos X del polvo y el método de Rietveld fue utilizado para estudiar las transformaciones químicas producidas. La fase del compuesto cristalino NiFe₂O₄ comenzó a aparecer después de 5 h de molienda y alcanzó su contenido máximo (78% m/m) entre 7 y 9 h de molienda. Un tiempo prolongado de molienda (12 h y más) indujo a una contaminación con hierro metálico que se origina en el interior del recipiente por el deterioro de las bolas. Se determinó que la velocidad de formación de la ferrita de níquel mediante el método propuesto es de 0,067 g/h. Las ferritas alcanzaron una permeabilidad magnética relativa (μ_{REL}) de 58 kHz y un tamaño promedio de partículas de 166 μm. Finalmente, las técnicas de espectroscopía infrarroja y de microscopía electrónica de barrido permitieron describir la estructura y morfología de los productos de reacción.

Palabras Clave: Ferrita, Mecanosíntesis, Permeabilidad magnética, Método Rietveld

Abstract

NiFe₂O₄ crystalline particles were synthesized by milling in a ball mill, from a stoichiometric mixture of NiO and α-Fe₂O₃. The mechanosynthesis process was carried out at room temperature using a steel container and steel balls, maintaining a 10:1 ball / dust size ratio. Further analysis of phases was performed on powders by both, X-ray diffraction and Rietveld's method, the latter was used in order to study chemical transformations occurring within the system. The spinel phase of NiFe₂O₄ crystals started to appear after milling for 5 hours and increased up to its maximum composition level (78% w/w) detected between 7 to 9 hours of milling time. A longer period of milling time (more than 12 hours) caused a metallic iron contamination that was originated from inside the steel container, because of steel balls deterioration. It was also estimated the formation rate of nickel ferrites when using this method, which is about 0.067 g/h. The so obtained ferrites exhibited a magnetic permeability (μ_{REL}) of 58 kHz and an average particle size of 166 μm. Finally infrared spectroscopy (IR) and scanning electron microscopy (SEM) were performed, in order to characterise structure and morphology of products from the reaction.

Key words: Ferrite, Mechanical synthesis, Magnetic permeability, Rietveld method

1. INTRODUCCIÓN

La magnetita, conocida como ferrita del hierro, es una combinación de los óxidos ferroso y férrico de fórmula Fe₃O₄, o bien FeO·Fe₂O₃. Para otras ferritas puede señalarse la formulación general MO·Fe₂O₃, donde M es un metal divalente como el Mn⁺², o de una manera más general, expresada como M_xFe_{3-x}O₄, donde M⁺ⁿ es un metal con valores de n

que pueden ser desde uno (1) hasta seis (6) [1].

Las ferritas pueden ser preparadas por alguna de las técnicas del estado sólido, siendo la más común hasta hoy, la vía cerámica, en la cual se emplean como materiales de partida el óxido de hierro y el óxido o el carbonato de otros cationes deseados en la ferrita. Esta síntesis tiene el inconveniente de que se lleva a cabo a temperaturas entre 1000 y 1400°C,

en tiempos de reacción de no menos de 12 horas, en atmósferas controladas de oxígeno o nitrógeno puros, dependiendo de la composición deseada. Este método no es el ideal para muchos casos, ya que las ferritas obtenidas no tienen las características deseadas como son, el tamaño de partícula, alta pureza, composición homogénea, estequiometría conocida, entre otros. Las ferritas pueden ser obtenidas además por otros métodos como son coprecipitación, sol-gel, secado en spray y secado en frío [2]. Entre las aplicaciones que tienen las ferritas, merecen señalarse la preparación de electrodos sinterizados resistentes a la corrosión, preparación de polvos de toners magnéticos para máquinas fotocopiadoras y la obtención de pigmentos para la fabricación de pinturas. Así por ejemplo, la magnetita de composición $\text{Fe}_3\text{O}_{4+x}$ es utilizada como pigmento negro, dependiendo el tono del color, del tamaño de la partícula y del grado de oxidación. Los pigmentos inorgánicos rojos durante muchos años fueron obtenidos como $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ por calcinación del sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) con la consiguiente generación de gases tóxicos de SO_2 y SO_3 . Actualmente los precipitados de $\text{Fe}_3\text{O}_{4+x}$ obtenidos de forma controlada y posteriormente calcinados, permiten la obtención de pigmentos rojos en varios tonos [3].

Algunas ferritas se consideran también materiales cerámicos ferromagnéticos, sobre todo aquellas formadas por hierro, boro y bario, estroncio o molibdeno [4]. Conseguir la producción de ferritas de níquel por vía mecano-síntesis y su caracterización constituyen el objetivo de este trabajo. Se producen en forma de polvo, a partir de los cuales se pueden fabricar piezas de gran resistencia y dureza, previamente moldeadas por presión y luego calentadas, sin llegar a la temperatura de sinterización [5].

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Proceso de Mecanosíntesis

Se utilizaron como materiales de partida, óxidos de Fe^{3+} y Ni^{2+} grado reactivo y alta pureza (ALDRICH). La mecano-síntesis se llevó a cabo en un molino SPEX 8000D iniciando a temperatura ambiente, empleando como medio de molienda, esferas de acero al carbono de 13 mm de diámetro y frascos cilíndricos de este mismo material de 50 cm^3 de capacidad [6] y siguiendo el procedimiento utilizado en trabajos reportados [7]. Se usó una relación en peso de bolas/polvos 10:1. El tiempo máximo del

proceso fue de 12 horas de molienda sugerido por Matsubara *et al.* [8], tiempo con el cual se garantiza [6] la formación del producto que se sintetiza. Se evaluaron a tiempos a 0, 1, 3, 5, 7, 9 y 12 horas. Sin embargo, de forma “opcional”, se aplicaron otros tiempos mayores de duración del proceso (25, 35 y hasta 50 horas) con la finalidad de observar si ocurren otros cambios en los productos (aparición de otras fases). La mecano-síntesis se llevó a cabo llenando el cilindro con $(2,0000 \pm 0,0004)$ g de la mezcla estequiométrica de los óxidos promotores y para cada uno de los tiempos de molienda previstos y colocando las bolas de acero. Para la síntesis se pesaron $(0,6374 \pm 0,0004)$ g de NiO y $(1,3626 \pm 0,0004)$ g de Fe_2O_3 . El esquema experimental a seguir se muestra en la Figura 1.

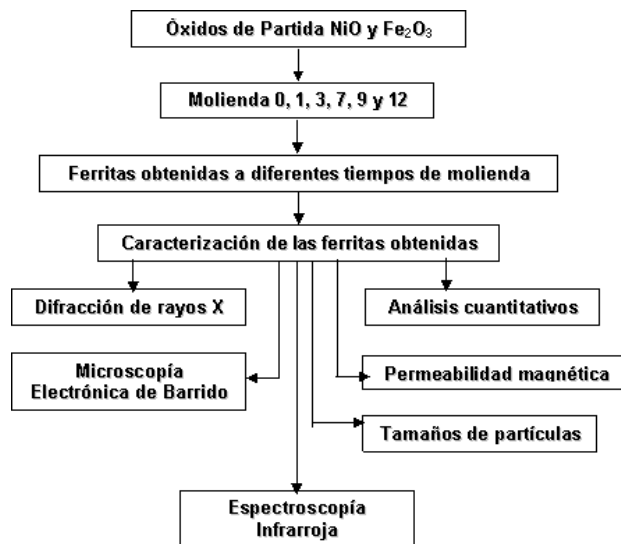


Figura 1. Diagrama de flujo para el proceso de mecano-síntesis de las ferritas.

2.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Las ferritas se evaluaron mediante DRX en un difractómetro PHILIPS PW-1710-BASED, con fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0,15418$ nm y filtro de Ni. Las condiciones de tensión y corriente de operación fueron 40 kV y 30 mA, respectivamente. Para la sujeción de la muestra se emplearon portamuestras de aluminio y el barrido de ángulos de difracción (2θ) se efectuó entre 5° y 70° . La identificación de las fases cristalinas se efectuó por comparación de los patrones con las fichas estándar del INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA (ICDD) [8].

2.3 Refinamiento de los Difractogramas por el Método Rietveld.

El método de Rietveld consiste en un ajuste teórico del patrón de difracción aplicando un modelo que incluye factores estructurales y experimentales. Los parámetros de referencia dados al inicio del proceso se modifican ajustando el perfil completo del patrón de difracción de una muestra de polvos cristalinos [9,10]. Para la aplicación del método de Rietveld la toma de datos de difracción se efectuó a un paso de $2\theta = 0,01^\circ$, garantizando así la construcción de una función perfil acorde con el difractograma de la muestra [9,10].

Se utilizó el programa *FullProf* [11] y el programa *Maud* [10,12] aplicado en su modo “profile-matching” con datos reales de difracción de rayos X. Este programa posibilita la realización del análisis cuantitativo sin usar datos estructurales para cada una de las fases [10,13,14]. También permite el refinamiento de varias fases de forma simultánea.

2.4 Permeabilidad Magnética

A las ferritas se les determinó la permeabilidad magnética relativa (μ_{rel}). Para ello se utilizó una bobina (100 vueltas) de hilo de cobre de 31,7 mm de largo y 16,7 mm de ancho (Figura 2).

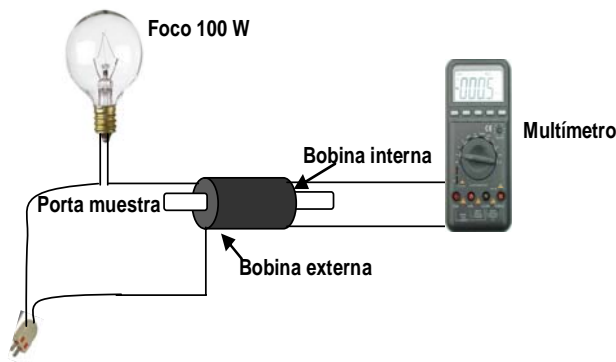


Figura 2. Dispositivo aproximado para las mediciones de permeabilidad magnética en muestras de ferritas a obtener. (Tomado de la Ref. [2]. Reproducción autorizada por RLMM ©2002 USB).

Este dispositivo permite medir el voltaje inducido que es directamente proporcional al valor de la inducción magnética provocada por la muestra (L). Después de medir la inducción del voltaje en la celda vacía (L_0), los polvos se colocan en tubos de ensayos de vidrio de 100 mm de largo y 8 mm de diámetro interior, se compactan adecuadamente y se tapan con algodón [2,8]. Se colocan en el interior de la bobina cada uno de los tubos conteniendo las

muestras y se midió la inducción magnética provocada por la muestra (L).

Los resultados de las mediciones se procesaron usando la expresión:

$$\mu_{rel} = 1 + \frac{C(L - L_0) \times 10^4}{n\pi b^2} \quad (1)$$

donde:

μ_{rel} : Permeabilidad magnética relativa; L : inducción magnética en la muestra en μH ; L_0 : inducción magnética en el vacío en μH ; n : número de vueltas del hilo de cobre en la bobina; C : largo del enrollado en la bobina; y b : diámetro interior de los tubos de vidrio donde se colocó la muestra.

La susceptibilidad magnética relativa (χ_{rel}) se determinó a partir de μ_{rel} , según la expresión:

$$\mu_{rel} = 1 + 4\pi\chi_{rel} \quad (2)$$

Los valores de la χ_{rel} de las ferritas obtenidas se compararon con las de la magnetita pura, cuyo valor (adimensional) es 10 veces superior a la del vacío [2,3] y se expresa en tanto por ciento según:

$$\% \chi = \frac{\chi_{rel}}{10} \times 100 \quad (3)$$

2.5 Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA)

Los contenidos de Fe y Ni en las muestras sintetizadas, se midieron por espectrofotometría de absorción atómica (EAA) en un equipo PERKIN ELMER *Analyst 100*, con llama acetileno-aire, flujo de aire de 0,8-1,1 L/min y flujo de acetileno de 0,8 a 1,2 L/min. Las muestras sólidas de ferritas, en pesadas de 0,200 g se sometieron previamente a una digestión en horno de microonda MARX 5X en vasos de teflón; se adicionaron a cada muestra 5 ml de HNO_3 concentrado y se sometieron a presión y temperatura según programación del horno. Las muestras digeridas se aforaron en matraces a 50 ml con agua desionizada y se reservan para los análisis de los metales.

2.6 Análisis del Tamaño de Partículas por Difracción de Rayos Láser

Se analizó la distribución y tamaño de partículas de los sólidos obtenidos a diferentes tiempos de molienda. Para esto se preparó una suspensión de dichos sólidos en agua desionizada [8] en proporción 1:50 (m/v) y se llevaron al equipo analizador de tamaño de partículas por difracción de

rayos láser BECKMAN COULTER LS 13-320. Se utilizó el módulo universal para líquidos.

Adicionalmente se realizaron mediciones de tamaños de partículas nanométricas en un equipo MALVERN Zetasizer 3000HSA, de la firma, en suspensiones de los polvos de ferritas en agua desionizada; esto con el objetivo de poder medir probables tamaños de partículas nanométricas. Este instrumento permite realizar mediciones de tamaños desde 0,002 μm hasta 5 μm , a diferencia del LS 13-320 que permite medir desde 0,4 μm hasta 2000 μm .

2.7 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Los polvos de óxidos precursores y de ferritas sintetizadas se mezclaron con CsI (1:200 m/m) y se conformaron en forma de pastillas de 10 mm de diámetro y 0,25 gramos de masa. El espectro infrarrojo (modo transmitancia) de las muestras se determinó utilizando un espectrómetro NICOLET Magna-IR™ 550 con óptica de CsI [15], en el rango 200 a 1200 cm^{-1} .

2.8 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El estudio morfológico de las muestras de ferritas, se llevó a cabo con un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-820. Se trabajó a 20 kV, a la misma distancia de trabajo ($Wd = 39$ mm). La microfotografías mostradas se tomaron a 5000 aumentos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Identificación de Fases por DRX

La Figura 3 muestra los espectros de DRX de los polvos de ferritas de níquel sintetizadas se presentan de forma secuenciadas en base a los distintos tiempos de molienda. Sólo se muestran las señales entre 20 y 50° del ángulo 2θ por cuanto no se observaron señales por debajo de 5° ni por encima de 50°. A tiempo 0 h, inicio de los experimentos, solamente se aprecian las fases de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (carta de difracción 33-664) y NiO (carta de difracción 44-1159) [16]. A partir de las 7 h, tiempo que se corresponde con el requerido según Sánchez *et al.* [6] para que se aprecie la fase principal de la espinela de NiFe_2O_4 (carta de difracción 11-3390) [16], ya se observa como fase mayoritaria; igualmente se aprecia la presencia de alguna de las fases anteriores ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). En la propia Figura se muestra que a partir de las 9 h ya aparece la espinela

como fase única presente (aparentemente) y a partir de este tiempo, comienza a formarse una nueva fase que se puede considerar como una mezcla de $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x(\text{NiO})_{1-x}$; sin embargo es bueno destacar que la DRX no permite distinguirla claramente ya que se oculta en el ruido de fondo del difractograma. A partir de las 12 h de proceso, sí fue observada definitivamente esta fase.

Puede observarse además, a partir de las 12 h, la presencia de la fase del Fe metálico (carta de difracción 6-696) [16], la cual aparece como consecuencia de los choques entre bolas o con el cuerpo del cilindro. Esta fase de Fe metálico, permaneció presente durante todo el proceso de molienda, incluso incrementó a mayores tiempos de 25, 35 y 50 horas (resultados no mostrados).

3.2 Análisis Semicuantitativo

Los resultados de los análisis de composición química, realizados EAA, permiten apreciar un aumento significativo de la relación molar de Fe/Ni (hasta 1,36) que se alcanza a las 9 h de molienda, según se muestra en la Tabla 1. A partir de este tiempo comienza a disminuir dicha relación. Este resultado indica la existencia de una contaminación de la ferrita formada, que puede decirse, es debida en parte, al hierro proveniente de las bolas de acero y a la presencia de la fase $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x(\text{NiO})_{1-x}$.

Se infiere que al no existir procesos redox, no es posible modificar con el tiempo de molienda las fases ya formadas, notándose una tendencia a la estabilización y que mayores tiempos de molienda no acarrearían nuevos procesos de transformación y/o aparición de otras nuevas fases.

La Figura 4 muestra el análisis de fases, luego del proceso de refinamiento en las muestras de ferritas de níquel. En la última columna de la tabla 1 se muestran los resultados de las relaciones Fe/Ni obtenidos en dicho proceso de refinamiento (por cálculos) para las diferentes horas de molienda.

Las fracciones molares de las fases de polvo de los productos, obtenidos por cálculos a partir del análisis por el método de Rietveld y en función de los diferentes tiempos de molienda, indican que la fracción NiFe_2O_4 aumenta a expensas de que las fracciones del Fe_2O_3 y del NiO disminuyen, de manera parcial, en las etapas de molienda tempranas, alcanzando su valor máximo (78%), aproximadamente a las 9-10 h de proceso.

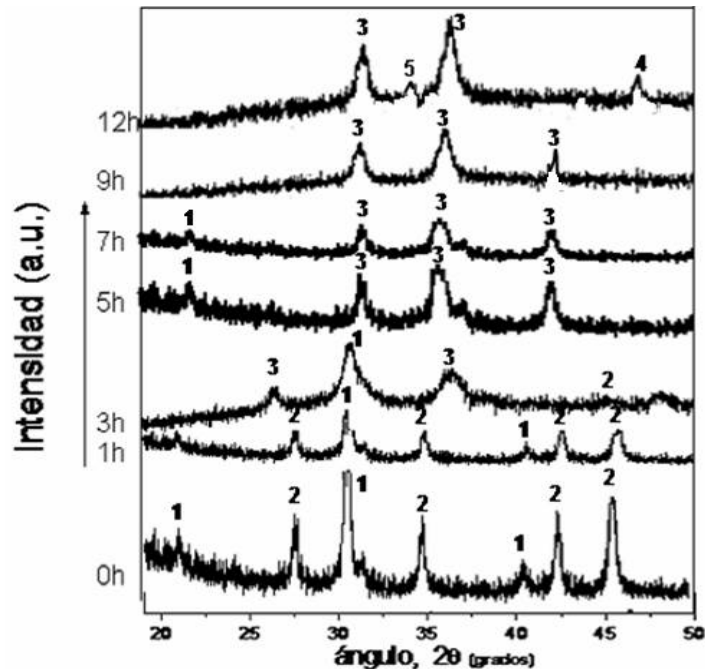


Figura 3. Difractogramas de las ferritas de níquel sintetizadas por mecano-síntesis a diferentes tiempos de molienda y a partir de una mezcla estequiométrica de MnO–Fe₂O₃ (1:1% mol). Fases: 1) Fe₂O₃, 2) NiO, 3) NiFe₂O₄, 4) (Fe₂O₃)_x(NiO)_{1-x} y 5) Fe.

Tabla 1. Resultados de análisis por absorción atómica de Fe y Ni a diferentes tiempos de molienda en horas (h), relación [Fe]/[Ni].

<i>mg Ni/g</i>	<i>mg Fe/g</i>	<i>[Fe]/[Ni]</i>	<i>Tiempo molienda (h)</i>	<i>Relación Fe/Ni calculada</i>
785	698	0,89	0	2,11
702	646	0,92	1	2,11
622	633	1,02	3	2,11
586	648	1,11	5	2,60
512	694	1,36	7	2,84
506	667	1,32	9	2,81
532	665	1,25	12	2,80

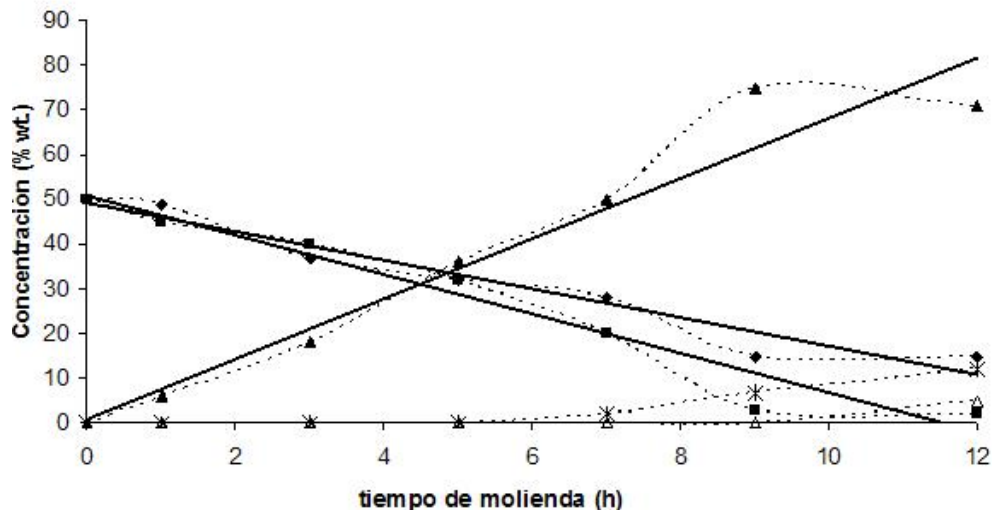


Figura 4. Variación de la concentración porcentual (% m/m), equivalente a la fracción molar de las fases que aparecen y desaparecen en el proceso de mecano-síntesis contra tiempo de molienda en la ferrita de níquel. (▲: fase de NiFe_2O_4 que se forma; ■: fase de NiO que tiende a desaparecer; ◆: fase del Fe_2O_3 que desaparece; *: fase del óxido mixto $\text{Fe}_2\text{O}_3)_x(\text{NiO})_{1-x}$ y Δ : fase de Fe metálico)

Los resultados permiten confirmar, que la reacción de síntesis se completa aproximadamente al término de unas 9 horas. Así mismo, confirmar que la cinética del proceso de mecano-síntesis para esta ferrita de níquel, muestra una dependencia casi lineal entre el tiempo y la concentración de los óxidos precursores. Para la formación de la fase NiFe_2O_4 se encontró una regresión lineal en el tiempo de $R^2 = 0,9422$ y cuya ecuación fue:

$$y = 6,7343x + 0,9761 \quad (4)$$

Por su parte, la disminución de los precursores se comportó, para Fe_2O_3 con una regresión de $R^2 = 0,9463$ y su ecuación fue:

$$y = -3,2053x + 49,228 \quad (5)$$

y para el NiO una regresión $R^2 = 0,9557$ y su ecuación:

$$y = -4,398x + 50,675 \quad (6)$$

Se puede observar que la velocidad de formación de la ferrita de níquel es de 0067 g/h. La sumatoria de las pendientes negativas de los óxidos precursores (-3,2053 y -4,398), que indican que los mismos van desapareciendo a expensas de la formación de NiFe_2O_4 , no se corresponde exactamente al valor positivo de la pendiente de formación de la espinela (diferencia de 0,87 unidades). Esto permite corroborar que durante la síntesis de la ferrita de níquel, los precursores no son consumidos en su

totalidad quedando parte de ellos al final del proceso.

Al evaluar las relaciones Fe/Ni calculadas por el método Rietveld (MR) (Tabla 1) y compararlas con las encontradas a partir de los resultados de absorción atómica (AA), se puede apreciar en la Figura 5, la correlación entre los dos métodos. Se observa la correspondencia de la mayor relación Fe/Ni entre las 7-9 h de proceso y que esta relación disminuye muy poco a mayores tiempos de moliendas.

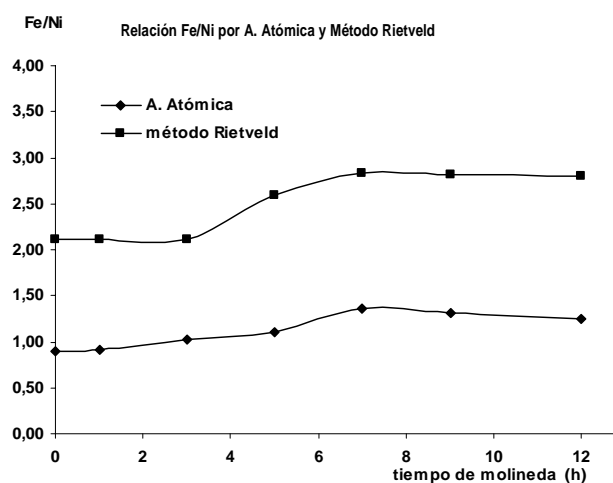
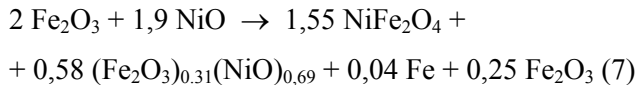


Figura 5. Correspondencia de los valores encontrados de relación Fe/Ni en la ferrita de níquel a diferentes tiempos de molienda por los métodos analíticos de absorción atómica y el método de Rietveld (por cálculos).

La fase de Fe metálico comienza a hacerse detectable a partir de las 9 h del proceso, pero llega a sus máximos a las 12 h. Por otro lado se puede señalar que a partir de las 9 h, se alcanzan los mayores valores de relaciones molares Fe/Ni, pero no presentan cambios significativos.

Para esta ferrita de níquel obtenida (a las 9 horas de molienda), se puede definir que la espinela, con impurezas, responde a la ecuación propuesta que se indica:



La relación molar 2:1,9 de Fe_2O_3 :NiO permite corroborar, que aunque se calcularon los pesos iniciales para una relación estequiométrica exacta, queda una fracción del óxido de hierro precursor, que no llega a completar la reacción. El valor de 1,55 moles de la espinela de níquel formada, corroboran igualmente el 0,78 de fracción molar que se alcanzó como máximo.

3.3 Análisis de la Permeabilidad Magnética

Las evaluaciones de la permeabilidad magnética de las ferritas de níquel que fueron obtenidas se observan en la Figura 6. Se aprecia una cierta permeabilidad magnética que inicia y se ve incrementada en la medida en que comienza la aparición de la fase espinela NiFe_2O_4 y justamente a las 9 h de molienda, alcanza su máximo (57,6 kHz) aunque mucho más baja que para una magnetita pura (96,0 kHz).

Destacan en dicha Figura los valores correspondientes a los tiempos de molienda entre 5 y 12 h, con valores mayores de 50 kHz, coincidiendo con los resultados de mayor porcentaje de fracción molar de NiFe_2O_4 obtenida, lo que permite corroborar que el tiempo de 9 h de molienda puede ser considerado como un tiempo óptimo para el proceso que rinde la mayor proporción de ferrita estequiométrica de níquel. Se lograron obtener valores de permeabilidades magnéticas para las ferritas desde 26,0 hasta 58,1 kHz. Si se comparan estos resultados con los de la magnetita (Fe_3O_4) pura, se entiende que los valores son del orden del 27,1 % al 60,5% de similitud en esta propiedad.

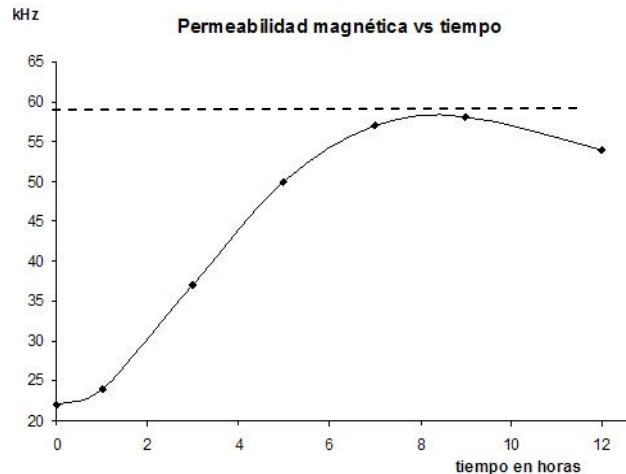


Figura 6. Variación de la permeabilidad magnética de las mezclas contra tiempo de molienda.

3.4 Análisis de Tamaños de Partículas

Los tamaños de partículas de las ferritas de níquel, se aprecian en la Tabla 2. En el inicio del proceso los tamaños promedios se corresponden aproximadamente a los valores esperados como promedios para la mezcla de los óxidos NiO y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Después de las primeras horas de molienda se observa un incremento del tamaño promedio de las partículas que está asociado a la presencia de la fase de la espinela cúbica de NiFe_2O_4 que comienza a formarse, sumándose a los tamaños promedios anteriores.

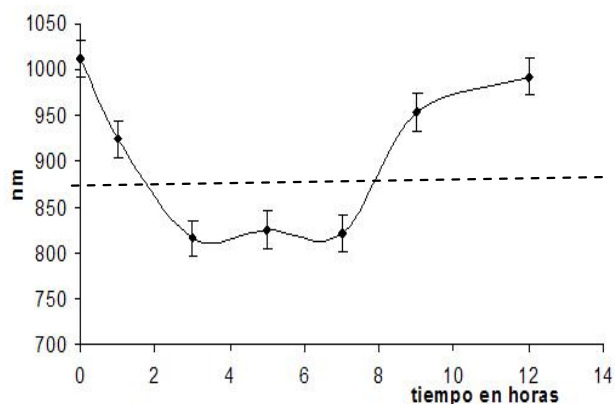
Los tamaños continúan incrementando de una manera ligera y paulatina a mayores tiempos de molienda, lo cual puede considerarse a que las fases de los óxidos precursores no llegan a desaparecer y se suman a las demás fases que van apareciendo. Las dimensiones promedios de las partículas incrementan hasta llegar a las 7 h de molienda donde se alcanza el mayor tamaño promedio así como la menor variabilidad de éstos (mayor homogeneidad). Posteriormente los tamaños promedios no presentan variaciones importantes, sin embargo si se aprecian mayores variabilidades entre mínimos y máximos.

Es interesante observar como entre las 5 y 9 horas del proceso de molienda, el tamaño promedio permanece con poca variación (aproximadamente $166 \pm 2 \mu\text{m}$); esto se puede asociar a que durante todo este tiempo la fase mayoritaria que corresponde a la estructura de espinela de la ferrita de níquel no varía demasiado (entre 50 y 58% de fracción molar), posteriormente esta fase tiende a disminuir ligeramente.

Tabla 2. Tamaños de partículas de las mezclas sintetizadas a diferentes tiempos. Se muestran los tamaños promedios y los valores de partículas menores de 0,45µm así como la variabilidad.

Tiempo de Molienda (h)	Tamaños de Partículas		Variabilidad de Tamaños	
	Tam Part (µm)	%<0,452 (µm)	Desde (µm)	Hasta (µm)
0	137,8	0,47	0,285	1147,6
1	152,7	0,44	0,444	1257,2
3	159,6	0,37	0,425	879,6
5	166,3	0,47	0,402	752,8
7	167,4	0,37	0,425	697,3
9	164,6	0,35	0,375	1264,9
12	161,2	0,44	0,375	1065,2

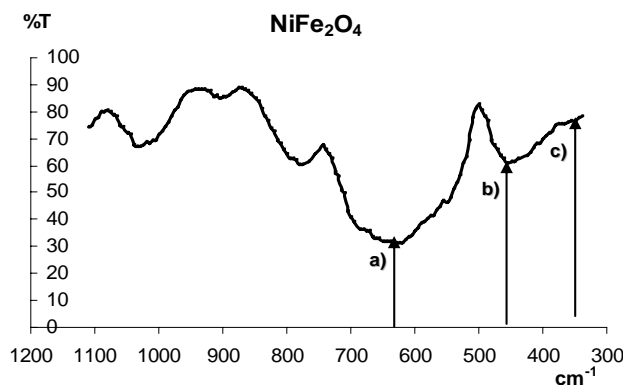
Los tamaños nanométricos de partículas en suspensiones coloidales de los polvos de ferritas de níquel en agua desionizada, arrojaron los resultados que se muestran en la Figura 7. El análisis permite corroborar una disminución del tamaño de las mismas, al incrementar el tiempo de molienda hasta llegar a un tamaño nanométrico promedio de 825 nm que se alcanza entre las 3 primeras horas de molienda y hasta las 7 horas del proceso. A partir de aquí y a mayores tiempos, se incrementa de nuevo el tamaño de partículas, lo cual está asociado a la aglomeración de las mismas.

**Figura 7.** Efecto del tiempo de molienda sobre el tamaño medio nanométrico de partículas. Las barras de error corresponden a las desviaciones estándar de cinco mediciones.

3.5 Análisis de las Ferritas de Níquel por FTIR

Los resultados de la espectroscopía por FTIR en la ferrita de níquel obtenida a las 9 horas de molienda, se puede observar en la Figura 8, donde se destacan en la región de interés (200-1200 cm^{-1}), las señales de las vibraciones de los enlaces Me-O. En la estructura de espinela inversa de la magnetita y en

este caso, en la ferrita de níquel, el ión Fe^{2+} es sustituido de la posición octaédrica que aparecería en una magnetita, por el ión Ni^{2+} , de esta forma se distinguen las diferencias de las vibraciones de los enlaces para la zona entre 200 y 700 cm^{-1} [1,3].

**Figura 8.** Espectro de FTIR para la ferrita de níquel sintetizada a 9 horas de molienda

Se muestran las tres bandas características de las vibraciones: a) Metal en posición tetraédrica con oxígeno y metal en posición octaédrica, vibración de flexión, $\text{M}_T\text{-O-M}_O$ (650-550 cm^{-1}), ésta se corresponde a la vibración $\text{Fe(III)}_T\text{-O-Ni(II)}_O$ que fue detectada en 620 cm^{-1} ; b) Vibración tensión metal-oxígeno, $\text{M}_O\text{-O}$ (\approx 440 cm^{-1}), ésta correspondería $\text{Ni}_O\text{-O}$ y se encontró a 455 cm^{-1} y c) Vibración metal-metal, $\text{M}_T\text{-M}_O$ (350-400 cm^{-1}), esta sería la correspondiente a $\text{Fe(III)}_T\text{-Ni}_O$; cabe destacar que esta última señal no se aprecia gráficamente ya que se muestra como un ligero hombro que aparece a 365 cm^{-1} . Se entiende que M_T y M_O se refieren igualmente al metal en posición tetraédrica y octaédrica respectivamente. Estos resultados se corresponden en valores a los reportados por otros

autores en caracterizaciones de ferritas obtenidas por vía hidroquímica [17,18].

Se observó además otro hombro (mucho más pronunciado) alrededor de 700 cm^{-1} , éste puede corresponder a una vibración Me–O, pero no perteneciente a la estructura de espinela inversa, sino a otra fase formada. Debe recordarse que la región del infrarrojo comprendida entre $200\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ constituye una especie de “huella dactilar” del compuesto.

3.6 Análisis por MEB de las Ferritas de Níquel

El análisis de las microfotografías que se observan en la Figura 9 permite comparar las morfologías conseguidas para las ferritas de níquel a diferentes tiempos de molienda.

Se observan las morfologías al inicio (Figura 9a), que corresponde a los óxidos precursores de níquel y hierro III; posteriormente las morfologías

conseguidas a 3, 7 y 9 horas (Figuras 9b, 9c y 9d, respectivamente). Se aprecia que al inicio, los tamaños de partículas corresponden a los polvos individuales y se aprecia una elevada homogeneidad en la morfología total.

A partir de las 3 h puede notarse el comienzo de formación de tamaños mayores de partículas (Figura 9b), hasta que van apareciendo como agregados a las 7 y 9 h de molienda (Figuras 9c y 9d). Este último tiempo se corresponde a la fase mayoritaria de NiFe_2O_4 y se puede observar que no existe una buena homogeneidad. Se observan también a las 7 y 9 h tamaños de partículas individuales muy pequeños (gránulos independientes), en este caso mayores de $2\text{ }\mu\text{m}$.

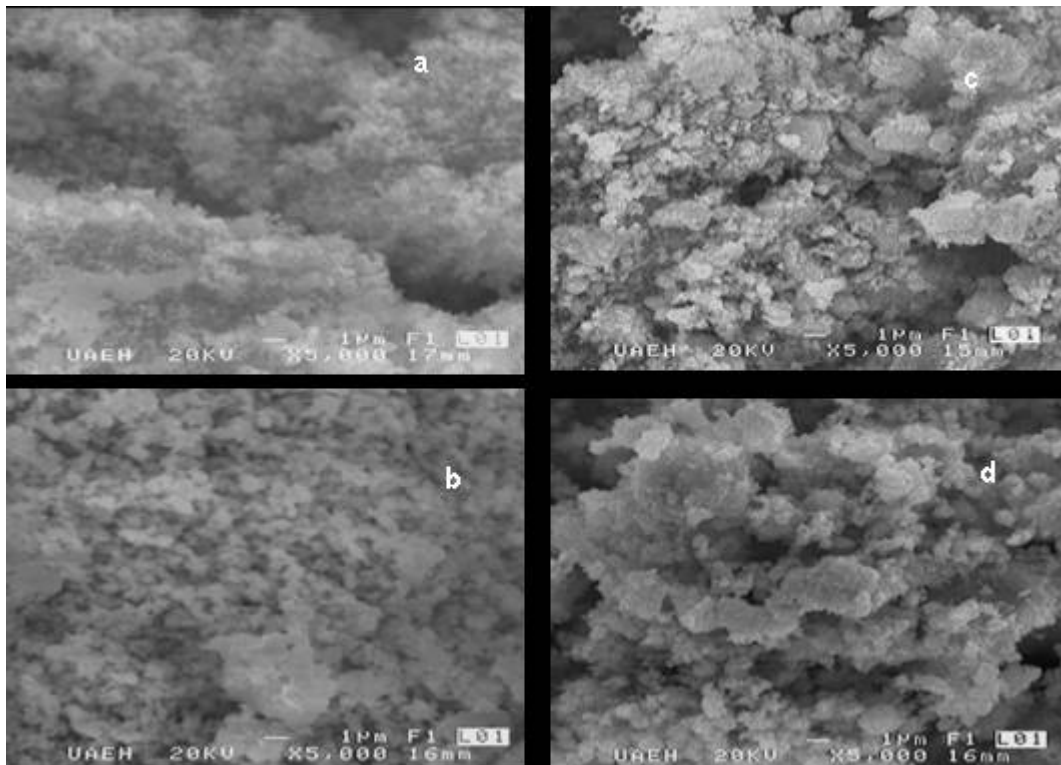


Figura 9. Morfología de la ferrita de níquel. (a) Al inicio, solo la mezcla de los precursores; (b) a 3 h de molienda; (c) a 7 h de molienda; (d) a 9 h de molienda, considerado tiempo óptimo.

4. REFERENCIAS

- [1] Prieto García F, García Barrera G, Gordillo Martínez A, Méndez Marzo MA, Bolarín Miró AM, Sánchez de Jesús F, *Rev. LatinAm. Metal. Mater.* 2007; **27** (2): 95-105.
- [2] Prieto Garacía F, Rodríguez Avila JA, Castañeda Ovando A, Barrado Esteban E, *Rev. LatinAm. Metal. Mater.* 2002; **22** (1): 26-37.
- [3] Prieto F, *Depuración de Aguas Residuales Mediante Formación de Ferritas “in Situ”. Diseño y Optimización de un Reactor a Escala Piloto. Evaluación de Ferritas.* Tesis Ph.D. Química. Valladolid (España): Universidad de Valladolid, 1997.
- [4] Laffitte M, *Cours de Chimie Minerale.* Gauthier-Villars D (ed). París (Francia): 1967, p. 271-278.
- [5] Gutiérrez E, *Química Inorgánica. Oxidos Mixtos.* Barcelona (España): Editorial Reverté, 1985, p. 729-738.
- [6] Suryanarayana C, *Prog. Mater. Sci.* 2001; **46** (1): 1-184.
- [7] Sánchez F, Coreño O, Bolarín AM, Hinojosa M, *Rev Soc Quím México* 2005; (número especial 3): 49-58.
- [8] Matsubara E, Okuda K, Waseda Y, Saito T, *J. Phys. Sci. A* 1992; **47** (10): 1023-1028.
- [9] Petrick Casagrande S, Castillo Blanco R, *Rev. Fac. Ciencias UNI* 2005 [en línea]; **9** (1): 1-5 [citado 28-Oct-2008]. Disponible en Internet en: <http://fc.uni.edu.pe/publicaciones/rev09-01/1_Petrick.pdf>
- [10] Lutterotti LS, Matthies S, Wenk H-R, “ MAUD (Material Analysis Using Diffraction): A User Friendly Java Program for Rietveld Texture Analysis and More”. En: *Proceeding of the Twelfth International Conference on Textures of Materials (ICOTOM-12)*, vol. 1. Montreal (Canadá): NRC Press, 1999, p. 1599.
- [11] Esteve Cano JV, *El Método Rietveld*, 1ra Ed. Barcelona (España): Universitat Jaume I, Servei de Comunicació i Publicacions, 2006, p. 17-92.
- [12] Madsen Nicola IC, Scarlett Lachlan VY, Cranswick Thaung Lwin MD, *J. Appl. Crystallogr.* 2001; **34** (4): 409-426.
- [13] Young RA (ed.), *The Rietveld Method*, IUCr Monographs on Crystallography Serie, vol. 5. Oxford (England): Oxford Science Publications, 1996, p. 17-123 (Cap. 1 a 7).
- [14] Bonetto R, Zalba P, Conconi MS, Manassero M, *Rev. Geol. Chile* 2003; **30** (1): 103-115.
- [15] Grey IE, Callomb A, Obrador X, *J. Solid State Chem.* 1991; **91** (1): 131-139.
- [16] PCPDF-WIN. Power Diffraction Files. Version 2.01, November ICPDS. ICDD. (1998).
- [17] Barrado E, Prieto F, Medina J, López FA, *J. Alloy Compd.* 2002; **335** (1-2): 203-211.
- [18] Barrado E, Rodríguez JA, Prieto F, Medina J, *J. Non-Cryst. Solids.* 2005; **351** (10-11): 906-914.