

20838

**Memoria que para optar al grado de  
Doctor en Ciencias Químicas presenta:**

**RICARDO LATORRE DARDE**

**Título:**

**SINTESIS DE HEXAFERRITAS DE BARIO Y DE  
ESTRONCIO POR OXICOPRECIPITACION DE  
LEJIAS FERROSAS CLORURADAS**



**Director:**

**FEDERICO LOPEZ MATEOS**  
**Catedrático de Universidad**

**Abril, 1997**

*Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Ingeniería Química, laboratorio de Química Industrial, de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección del Dr. D. Federico López Mateos, a quien expreso mi más sincero agradecimiento por haberme brindado la oportunidad de trabajar con él, por su ayuda y dedicación demostrada.*

*Así mismo, deseo expresar mi agradecimiento al Departamento de Ingeniería Química, dirigido por el Dr. D. Gabriel Ovejero, por todas las facilidades que me han sido dispensadas.*

*Quiero expresar al Dr. Carlos Negro Álvarez, al Dr. D. Javier Dufour Andía y a Dña. Julia García Martín su ayuda, consejos y colaboración, al igual que a todos los demás compañeros del laboratorio, profesores y catedráticos que, con sus consejos y apoyo diario han hecho de este trabajo una realidad.*

*Una mención especial se merece la atención, eficacia y amistad demostrada por parte del Centro de Microscopia Electrónica "Luis Bru" de la Universidad Complutense de Madrid, desde su director Dr. D. Carlos Barba, hasta su personal, especialmente a Juan Luis, Jesús, Alfredo, David y Jaime y, por supuesto, a la persona que me inició en el manejo del microscopio electrónico de barrido, Dra. Samaria Barba.*

*Deseo agradecer a los profesores del Departamento de Física de Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid, Dr. D. Claudio Aroca y Dra. Dña. Eloísa López, y en especial a Alfonso y Manuel por las facilidades dadas en las medidas de las propiedades magnéticas, sus ideas, sus soluciones y su apoyo incondicional.*

*De igual manera deseo agradecer a la Dra. Dña. Blanca de la Fuente y al Dr. D. Francisco Javier Díaz-Llanos Sainz-Calleja, profesores del Departamento de Matemática de la Universidad Europea de Madrid, su consejo en los modelos obtenidos y la ayuda en el manejo del programa STATLAB, así como al director del Departamento Dr. D. Rafael García de la Sen por las facilidades que me ha ofrecido para la terminación de esta Memoria.*

*Por último agradezco a la Dra. Dña. Isabel Carrillo Ramiro su comprensión, apoyo, soluciones, ayuda y sobre todo cariño, así como por parte de su familia.*

*De forma muy especial quiero agradecer a mis padres y a toda mi familia su cariño, ánimo, ayuda y sacrificios sin las cuales nunca hubiera llegado a realizar esta Memoria.*

*A todos ellos quisiera hacer partícipes de este trabajo ya que ellos también han hecho que esta Memoria sea una realidad. Muchas gracias.*

*A Isabel*

---

**INDICE**

I.- Introducción.	1
II.- Parte teórica.	7
II.1.- Decapado.	8
II.1.1.- Tratamientos de las lejías clorhídricas de decapado.	12
II.2.- Ferritas.	20
II.2.1.- Imanación de una hexaferrita.	27
II.2.2.- Fabricación de hexaferritas.	31
II.3.- Coprecipitación química.	53
II.3.1.- Mecanismos de coprecipitación.	53
II.3.2.- Variables críticas en el fenómeno de coprecipitación.	60
III.- Parte experimental.	64
III.1.- Obtención del polvo precursor de hexaferrita mediante oxiprecipitación.	66
III.1.1.- Selección de las variables del proceso.	66
III.1.2.- Instalación experimental para la oxiprecipitación de lejías ferrosas	69
III.1.3.- Método de operación.	70
III.1.4.- Resultados experimentales.	71
III.1.4.1.- Consumo de agente básico.	71
III.1.4.2.- Contenido de hierro(II) residual en las lejías.	72
III.1.4.3.- Contenido de Ba <sup>2+</sup> y Sr <sup>2+</sup> en el polvo precursor.	74
III.1.4.4.- Caracterización de los productos.	76
III.1.4.4.1.- Análisis por difracción de rayos X.	76
III.1.4.4.2.- Determinación de la cristalinidad.	94
III.1.5.- Morfología de los oxiprecipitados.	95
III.2.- Preparación de hexaferritas de bario y estroncio.	98
III.2.1.- Caracterización de las hexaferritas.	99

---

III.2.1.1.- Análisis cualitativo de los polvos calcinados.	100
III.2.1.2.- Análisis cuantitativo de las mezclas de hexaferrita de bario.	114
III.2.1.3.- Análisis cuantitativo de las mezclas de hexaferrita de estroncio.	116
III.2.1.4.- Morfología.	118
III.2.1.5.- Determinación de las propiedades magnéticas.	118
III.2.1.6.- Influencia de las condiciones de calcinación.	137
III.2.1.7.- Influencia del contenido de NaCl en la calcinación.	157
IV.- Interpretación de resultados.	174
IV.1.- Consumo de agente básico en la oxicoprecipitación.	176
IV.2.- Retención del metal alcalinotérreo.	181
IV.3.- Cristalinidad del polvo precursor.	185
IV.4.- Análisis cualitativo de las estructuras cristalinas del polvo precursor.	189
IV.5.- Morfología del polvo precursor.	191
IV.6.- Mecanismo de coprecipitación.	195
IV.7.- Condiciones óptimas de coprecipitación.	196
IV.8.- Relación entre la naturaleza del polvo precursor y la calidad de la hexaferrita.	197
IV.9.- Influencia del tiempo y la temperatura en el proceso de calcinación.	208
IV.9.1.- Conversión y coercitividad de la hexaferrita de bario.	208
IV.9.2.- Conversión y coercitividad de la hexaferrita de estroncio.	212
IV.10.- Comparación con las hexaferritas comerciales.	221
V.- Conclusiones y recomendaciones.	224
VI.- Bibliografía.	228
Anexo I. Micrografías del polvo precursor.	246
Anexo II. Micrografías de las hexaferritas.	254

## **I.- INTRODUCCION**

El decapado químico es un procedimiento industrial para eliminar la capa superficial de óxidos de hierro que se forman en los procesos siderúrgicos sobre las piezas de hierro y acero, en particular sobre las bandas de laminado (R. Rituper, 1990).

Este tratamiento es obligado para la preparación de las superficies que se protegen mediante recubrimientos, como son las pinturas, frente a la corrosión. Técnicamente se realiza disolviendo el óxido con un ácido (agente decapante) y posterior lavado con agua para arrastrar los restos de ácido y de hierro disuelto. El hierro se incorpora a la disolución salina que se corresponde con el decapante utilizado en las corrientes líquidas denominadas “lejías de decapado” y “aguas de lavado”.

Aunque tradicionalmente el decapado se ha realizado con ácido sulfúrico, desde 1960 se está utilizando ácido clorhídrico como agente decapante del hierro y otros ácidos -fosfórico, nítrico y fluorhídrico- para el acero. Esta reconversión reduce la corrosión localizada y evita la formación de superficies oscuras que se producen con las disoluciones sulfúricas; a la vez, resulta que la formación de cloruros es muy rápida, el lavado es fácil y se opera a menor temperatura (W. Bullough, 1957; A. Keller et al., 1990; C. Negro et al., 1991).

La lejía de decapado con ácido clorhídrico contiene entre 80 y 200 g/l de HCl y de 60 a 160 g/l de hierro. El vertido de lejías en nuestro país se estima en 100.000 t/año, con lo que las toneladas de ácido clorhídrico contenidas son de 800 a 2000 y las de hierro están comprendidas entre 600 y 1600 por año (J. Garma, 1992). Si el precio del HCl es de 35.000 ptas/t y el del hierro de 15.000 ptas/t, el vertido de las lejías de decapado supone pérdidas de 40 a 100 millones de pesetas por año, a las que se ha de añadir el canon de vertido y el coste del HCl no recuperado que se incorpora para el proceso de decapado. En cambio, si se consigue recuperar el ácido y generar un compuesto de hierro de alto valor añadido las lejías pueden dejar de ser problema medioambiental y económico.

En consecuencia, se han estudiado distintos tratamientos de recuperación tanto del agente decapante como del hierro. La tecnología para la recuperación del ácido está desarrollada, preferentemente, por tostación de las lejías; sin embargo, el hierro obtenido, ya sea en forma de óxido o en forma de sal, o no presenta buenas propiedades para ser comercializado o el mercado está saturado con estos compuestos férricos, como el  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (A.C. Elliot, 1970; W.K. Marcotte, 1986; G.M. Rupay et al., 1975).

En la línea de aprovechamiento del hierro de las lechías de decapado, el proceso de oxiprecipitación conduce a una gama de productos diferentes, desde el  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  hasta la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), pasando por distintas formas de oxihidróxidos de hierro,  $\text{FeOOH}$ . Estos precipitados tienen múltiples aplicaciones de interés, de entre ellas la más extendida en variedad y producción es la obtención de pigmentos (A. Soler et al., 1967, 1977; R. Latorre, 1992; C. Negro, 1993).

Por otra parte, a partir de los años '50, los óxidos de hierro se están empleando en la preparación de ferritas, de gran utilidad por sus propiedades magnéticas, que ahora experimentan un nuevo crecimiento de la demanda debido a sus aplicaciones como registro magnético perpendicular o de alta densidad (S.G. Appleton et al., 1989). El punto de partida de estas investigaciones se sitúa en el año 1957, con la introducción en el mercado -por parte de Philips- del compuesto Ferroxdure (hexaferrita de bario). La producción mundial de óxidos de hierro es de 800.000 t/año, de las cuales 400.000 t/año se destinan a la producción de pigmentos y las otras 400.000 t/año a la fabricación de ferritas; de éstas, 300.000 t/año se emplean para fabricar hexaferritas y 100.000 t/año para fabricar ferritas blandas.

Las investigaciones para la producción de ferritas se han desarrollado en dos líneas. La primera con el objetivo de conseguir productos con mejores propiedades magnéticas, apareciendo en la década de los 70 compuestos magnéticos de tierras raras (F. Leccabe et al., 1990; O. Kohmoto et al., 1990) y hexaferritas dopadas con diversos cationes para conseguir productos con propiedades magnéticas específicas (F. Kools et al., 1989; Q.A. Pankhurst, 1989; G. Bottoni et al., 1995; X. Batllé et al., 1989; F. Nedkov et al., 1990). La segunda línea de investigación se ha dirigido a perfeccionar la producción de hexaferritas de bario y estroncio para mejorar su economía y competitividad en el mercado.

Los procedimientos de fabricación de hexaferritas se basan en dos técnicas: los métodos cerámicos y los métodos por vía húmeda (H. Hibst, 1982). Por vía térmica, se prepara la mezcla de los óxidos de hierro con carbonatos de bario y estroncio a la vez que se realiza la molienda, aunque los productos obtenidos son de buena calidad el proceso se encarece mucho por la operación de molienda. Por eso se desarrollaron los procesos por vía húmeda, evitando la necesidad de moler las materias primas e introduciendo en la disolución los cationes a sustituir. Los procesos de fabricación se optiman con la introducción en el medio de reacción de cationes

que, modificando la estructura o inhibiendo el crecimiento de grano, exaltan las distintas propiedades magnéticas para una utilización específica.

El empleo de hexaferritas de bario y de estroncio se dirige hacia dos aplicaciones específicas: como imán permanente y como soporte de registro audiovisual y magnético (D. Jiles, 1991; Philips Databook, 1991). Como imán permanente está plenamente desarrollado, desde 1960 a 1990 la producción en el mundo occidental aumento de 16.000 a 220.000 t.; debido a su alto campo coercitivo se están utilizando en altavoces y motores de corriente continua, especialmente dentro de la industria del automóvil y en enriquecedores de mena magnéticos. Estas aplicaciones absorben el 70% de la producción total, el resto se sitúa en pequeños electrodomésticos, como máquinas de afeitar, agitadores, etc (E. Köster, 1993).

Las hexaferritas con bajo campo coercitivo se utilizan como soporte de registro magnético y audiovisual, encontrándose aplicaciones en registro digital, de audio y video, para almacenamiento de datos, para floppy disks (discos blandos) y discos duros (T. Sukuzi et al., 1993). Actualmente, aprovechando que la dirección de fácil imanación es perpendicular al plano de las placas hexagonales que forman estos compuestos, se utilizan como medios de registro vertical, registro de alta densidad o de onda corta en cassettes compactas.

Es evidente, pues, el interés económico que presenta recuperar el hierro de las lejías de decapado y la posibilidad de obtener un compuesto de alto valor añadido como son las hexaferritas. Este es el objetivo del trabajo de investigación que se presenta.

En el procedimiento que se desarrolla aquí se evita la etapa de molienda, sin pérdida de la calidad del producto, ya que por oxiprecipitación se obtienen partículas de tamaño adecuado y granulometría homogénea, acordes con la demanda del mercado.

Interesa destacar que en España no existe ninguna empresa dedicada a la producción de ferritas duras o hexaferritas. La tipología actual de los fabricantes de materiales magnéticos es la de empresas de pequeño tamaño que completan su catálogo con productos importados; la producción de imanes permanentes es muy pequeña y no se fabrican ferritas duras basadas en óxidos de bario o estroncio, mientras que la producción de ferritas blandas se encuentra localizada

en una sola fábrica perteneciente a la multinacional Philips que destina el 97% de la producción a la exportación, lo que justifica el estudio de la recuperación de hierro para fabricar ferritas duras y no ferritas blandas (Dirección General., 1991).

Concretando, los objetivos de la investigación que se presenta en esta Memoria son:

- Estudiar el fenómeno de oxiprecipitación de lejas ferrosas cloruradas.
- Caracterizar los productos.
- Optimizar las condiciones de obtención del polvo precursor de hexaferrita de bario y hexaferrita de estroncio.
- Optimizar el proceso de obtención de hexaferrita de bario y hexaferrita de estroncio.
- Estudiar el mecanismo de actuación del fundente en el polvo precursor.

Para ello, se utilizaron las siguientes técnicas instrumentales:

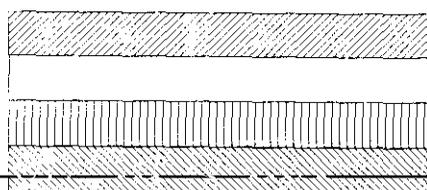
- Difracción de rayos X (XRD): análisis cualitativos y cristalinidad del polvo precursor preparado con bario y con estroncio; análisis cualitativo de las hexaferritas de bario y de estroncio; análisis cuantitativo de la hexaferrita de bario.
- Microscopia electrónica de barrido (SEM): análisis morfológico del polvo precursor preparado con bario y con estroncio; análisis morfológico de las hexaferritas de bario y estroncio.
- Microanálisis de energías dispersivas de rayos X (EDS): análisis cuantitativo de las hexaferritas de estroncio; determinación de impurezas en los cristales formados en la etapa de calcinación.
- Magnetómetro de muestra vibrante (VSM): caracterización magnética, mediante ciclos de histéresis, de las hexaferritas de bario y de estroncio.

## **II.- PARTE TEORICA**

## II.1.- DECAPADO

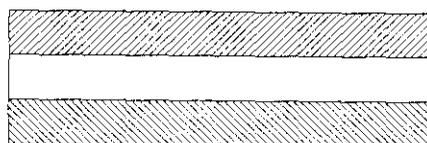
En los procesos siderúrgicos de laminado para la elaboración del hierro y acero en bandas se forman capas de óxido y cascarillas. La cascarilla en las superficies del metal presenta, según su formación, varias zonas con distinta composición, espesor y densidad. La figura II.1 representa distintos tipos de cascarilla en función de las condiciones de obtención de la banda (R. Rituper, 1990). En general, se superponen del interior al exterior: material base (Fe), wustita (FeO), magnetita ( $Fe_3O_4$ ) y hematita ( $Fe_2O_3$ ).

### TEMPERATURA ENTRE 1000° y 570°C



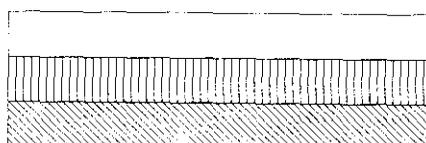
$Fe_2O_3$   
 $Fe_3O_4$   
 $FeO$   
**Material Base**

### TEMPERATURA ENTRE 1100° y 570°C Y ENFRIAMIENTO A PARTIR DE 570°C



$Fe_2O_3$   
 $Fe_3O_4$   
**Material Base**

### TEMPERATURA SUPERIOR A 1100°C



$Fe_3O_4$   
 $FeO$   
**Material Base**

Figura II.1.- Capas de cascarilla formada en los procesos de laminado.

El decapado consiste en la limpieza de la superficie de la banda de hierro o acero con el fin de eliminar la capa de óxidos y cascarilla. Se realiza mediante dos técnicas: por abrasión física, o por métodos químicos: el decapado químico es una operación previa al revestimiento de superficies, mediante pintura, galvanizado, etc., necesaria para garantizar la buena adherencia del recubrimiento sobre la superficie del metal; se realiza por inmersión del metal en una disolución ácida -baño de decapado- para eliminar los óxidos superficiales.

Los decapantes generalmente utilizados son los ácidos: sulfúrico, clorhídrico y fosfórico. La competencia entre ellos se basa tanto en aspectos técnicos como económicos (W. Bullough, 1957, A. Keller et al., 1990).

Tradicionalmente el agente decapante más utilizado es el ácido sulfúrico. Las ventajas que presenta son su bajo coste, menor desprendimiento de vapores y menor volumen del ácido. Sin embargo, presenta como inconvenientes la producción de superficies oscuras en el decapado de aceros con alto contenido en carbono, la formación de sales de hierro que actúan como inhibidor del proceso y los altos costes energéticos al operar a altas temperaturas.

En la actualidad las líneas de decapado con ácido sulfúrico se están reconvirtiendo hacia baños que utilizan ácido clorhídrico como agente decapante ya que se trabaja a menor temperatura (C. Negro et al., 1991). El ácido clorhídrico penetra con mayor rapidez debido a la alta solubilidad de los cloruros, con lo que la velocidad de decapado -poder decapante- es mayor. Estas son las causas principales del uso de ácido clorhídrico pero, además, posee las siguientes ventajas:

- proporciona superficies brillantes y lisas.
- reduce la corrosión localizada.
- continua el decapado con concentraciones de hierro disuelto por encima del 13%.
- facilidad de lavado por la alta solubilidad de los cloruros.
- las capas galvanizadas se adhieren al metal con mayor facilidad y uniformidad.
- menor coste energético, debido a la menor temperatura del baño.

También se emplean otros ácidos decapantes para aceros especiales. Destaca el uso de mezclas nítrico/fluorhídrico. También se utiliza en piezas moderadamente oxidadas, sin cascarilla el ácido fosfórico. El número de instalaciones europeas que operan con  $H_2SO_4$  como agente decapante es 34, con ácido clorhídrico 52 y con mezcla nítrico/fluorhídrico 37 (las siderurgias que producen aceros inoxidable y aceros especiales).

Los vertidos generados en el proceso de decapado son los focos más importantes de contaminación de las aguas en los procesos siderúrgicos. Están constituidos por dos tipos de corrientes (J.P. Kleingam, 1990):

- Baños agotados de decapado que han perdido la actividad decapante y contienen una gran cantidad de sales ferrosas y ácido residual.
- Aguas de lavado de la banda, con menor contenido en sales y ácido.

Cuando el agente decapante es ácido sulfúrico la composición de la lejía contiene  $SO_4^{2-}$ ,  $Fe^{2+}$  y, en menor proporción,  $Fe^{3+}$ . La composición química de la lejía de decapado con ácido clorhídrico está formada por  $Cl^-$ ,  $Fe^{2+}$  y, en menor cantidad,  $Fe^{3+}$ . La producción de este tipo de residuos se estima en 100 l/t. acero, generándose en España 120.000 t/año de lejías. Por su contenido contaminante y corrosividad estas aguas aparecen recogidas como residuo con el código nº 27 en el Real Decreto 833/1988 de 20 de julio, por el que se aprueba el reglamento para la ejecución de la Ley 20/1986, Básica de Residuos Tóxicos y Peligrosos.

Los principales efectos que origina el vertido de estas aguas sobre el medio receptor son los siguientes (J. Garma, 1992):

- la hidrólisis de las sales ferrosas a hidróxidos ferrosos insolubles, produce sedimento ocre.
- la reducción del oxígeno disuelto en el agua por la hidrólisis disminuye el poder autopurificante de los ríos.
- los depósitos ricos en hierro sobre la flora y la fauna hacen proliferar bacterias ferruginosas.
- el alto contenido de hierro en el agua la inhabilita para posteriores aplicaciones industriales, alimenticias y/o domésticas.

En todos los casos, las diferentes reglamentaciones regulan los límites de las concentraciones de contaminantes que se deben respetar para ser admitidos en el medio natural, masas de aguas continentales o marinas. La tabla II.1 muestra las especificaciones de vertidos de aguas en algunos países de la C.E.E. respecto a las actividades molestas, insalubres, nocivas y peligrosas, habiéndose tomado valores medios. Se debe tener en cuenta que estos valores cambian de un país a otro de acuerdo con las condiciones hidrológicas, clima y recursos, aunque se tiende a la uniformidad de los mismos (M. Peris, 1988).

Tabla II.1. - Parámetros contaminantes considerados para los vertidos de aguas residuales en los países de la C.E.E.

PARAMETRO	VERTIDOS A CAUCES			VERTIDOS AL ALCANTARILLADO (*)
	A	B	C	
TEMPERATURA (°C)	20	20-28	28	30-60
pH	6-9	5-10	5-10	6-10
SOLIDOS EN SUSPENSION (ppm)	20			20-100
FLUORUROS (ppm de F <sup>-</sup> )				10
CLORUROS (ppm de Cl <sup>-</sup> )	150	150-350	350	
SULFUROS (ppm de S <sub>2</sub> <sup>-</sup> )				0.1
BARIO (ppm)			5	
HIERRO (ppm)	0.5	0.5-1.5	1.5	10-20
SULFATOS (ppm de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )				1200

(A) Cursos protegidos. (B) Cursos vigilados. (C) Cursos normales. (\*) Vertidos de aguas al sistema integral de saneamiento.

### II.1.1.- Tratamientos de las lejías clorhídricas de decapado.

Para solucionar los problemas medioambientales ocasionados por este tipo de residuos caben dos posibilidades: neutralizar dicho residuo o aprovechar los componentes que forman parte de la lejía; en el segundo, interesa recuperar el ácido para su recirculación a los baños de decapado y el hierro para obtener productos con distintas aplicaciones comerciales.

**Neutralización.** Los sistemas que se pueden seguir para la inertización de las lejías son los siguientes:

- Inyección en pozos profundos. Técnica y legislativamente obsoleto. Antes de la inyección es necesaria una filtración previa para eliminar sólidos, para evitar que se taponen los poros impidiendo la filtración. Se menciona por su importancia y difusión en el pasado.
- Neutralización y evacuación del residuo sólido a escombreras. La neutralización se realiza con lechada de cal para incrementar el pH hasta la neutralidad. El hierro precipita como una pasta gelatinosa, debido al poder floculante de los hidróxidos ferrosos, que no se estabiliza hasta pasados 20 años. Las necesidades de vertedero son grandes ya que se estima que un millón de toneladas de acero generan 200.000 toneladas de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  que necesita un vertedero o escombrera de un metro de profundidad y superficie de 200 metros por un kilómetro lo que supone, además de un elevado impacto ambiental, un coste de tratamiento inadmisibles para la mayoría de los productores de acero.

Los procedimientos que actualmente se siguen en mayor extensión, a nivel industrial, son tecnologías basadas en la tostación de la lejía, si bien se describen en la bibliografía otras alternativas como son: la oxidación a presión, los tratamientos con aditivos, intercambio iónico, extracción con disolventes y la oxiprecipitación (M. Ruthner et al., 1979; C. Negro et al., 1993).

**Tostación de la lejía.** El cloruro ferroso a unos 100°C reacciona con el agua para formar  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{H}_2$  con una cinética muy lenta. En presencia de oxígeno se oxida a  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Puede ser acelerada utilizando  $\text{NH}_4\text{Cl}$  o trabajando a presión



El cloruro férrico, en función de la temperatura de trabajo, puede reaccionar con el agua a través de las siguientes reacciones:



La reacción [II.2a] se produce a temperatura ambiente, la [II.2b] se realiza a temperatura entre 220 y 280°C y la [II.2c] se produce a 600°C.

Para la recuperación del ácido se han registrado varias patentes que realizan la tostación de la lejía pulverizada a temperatura aproximada de 500°C, por contacto directo con los gases calientes procedentes de la combustión de fuel con exceso de aire. En estas condiciones el agua se evapora, el cloruro ferroso sufre la reacción [II.1] y a continuación la [II.2c] con una cinética muy rápida. El óxido férrico pulverulento se separa del gas y el HCl se recupera en un equipo de absorción o condensación. La primera instalación industrial de este tipo se realizó por Wooddall-Duckham en 1969 en el Reino Unido (A.C. Elliot, 1970).

Lurgi ha registrado el empleo de un reactor de lecho fluidizado para la descomposición de las disoluciones de cloruro ferroso. En la figura II.2 se muestra el diagrama de flujo del proceso. El baño agotado se bombea a un circuito de concentración tipo venturi y de éste a un reactor de lecho

fluidizado constituido por pequeños gránulos en suspensión de óxido de hierro. El ácido disuelto y el agua se vaporizan a una temperatura de 850°C y el cloruro de hierro se disocia en óxido férrico y gas clorhídrico. El óxido se retira por el fondo del reactor por medio de una canaleta vibrante de refrigeración y se lleva mediante un elevador helicoidal al depósito de almacenamiento (W.K. Marcotte, 1986).

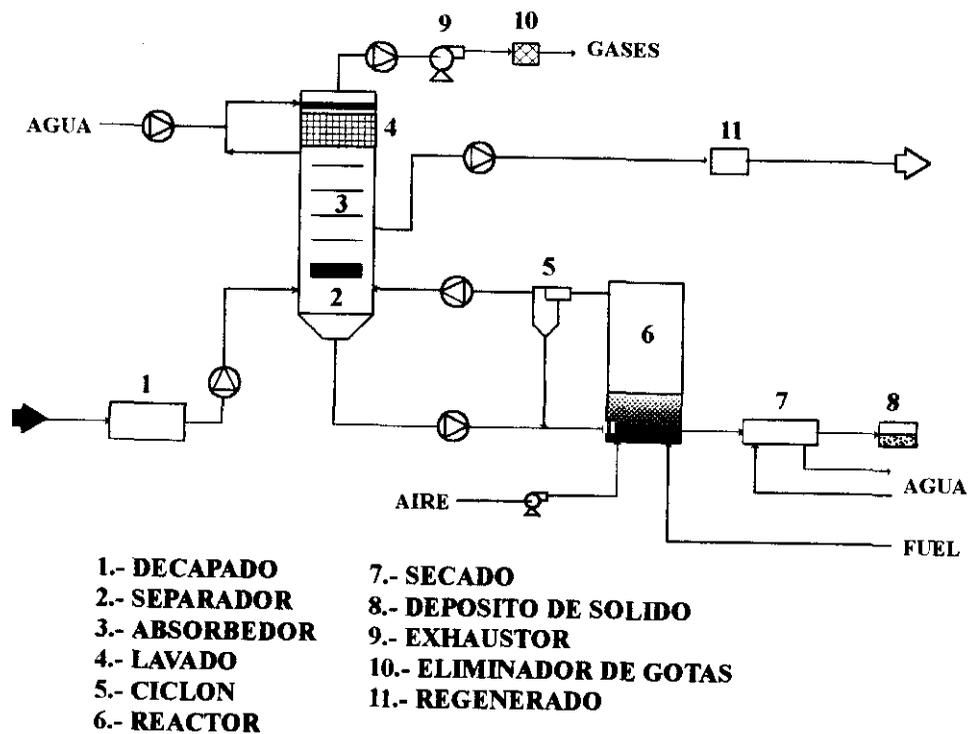


Figura II.2.- Proceso Lurgi.

Los gases calientes que salen del reactor contienen gas clorhídrico y polvo de óxido de hierro, que se separa mediante un ciclón. En el venturi se enfrían los gases hasta los 100°C para que el clorhídrico sea absorbido por el agua en contracorriente. Se consigue una solución de ácido clorhídrico de aproximadamente 18% que retorna a la instalación de decapado o se almacena en un

depósito intermedio. El gas residual, después de pasar por una etapa de lavado y un separador de gotas, sale a la atmósfera (G.H. Rupay et al., 1975).

El rendimiento de la recuperación es del 99%. El óxido de hierro obtenido en el proceso puede ser empleado en la producción de polvo de hierro para fabricar electrodos y aditivo para colorantes, ladrillos, vidrios, etc. La temperatura de formación del óxido de hierro origina un compuesto con grandes tensiones internas y parcialmente vitrificado, lo que implica la necesidad de un tratamiento posterior si se quiere utilizar como materia prima para procesos de mayor valor añadido como, por ejemplo, la fabricación de componentes de materiales ferromagnéticos tal y como se pretende en esta memoria..

Otras patentes utilizan hornos rotatorios, pero nunca han sido comercializadas (W.K. Marcotte, 1986).

**Oxidación a presión.** En el proceso Pori-Wean se realiza la oxidación a temperatura moderada (135°C) y a presión de 6 atmósferas para recuperar el ácido clorhídrico.

En la figura II.3 se muestra el diagrama de flujo del proceso. Consiste en una primera etapa de evaporación donde las lejías se concentran hasta un contenido de  $\text{FeCl}_2$  del 36%; la solución pasa por una etapa de oxidación donde el cloruro ferroso se convierte en  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A continuación el cloruro férrico se transforma por hidrólisis en HCl y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , recuperándose el óxido por filtración, mientras que el HCl se absorbe en un condensador-absorbedor (J.W. Burtch, 1975).

El HCl se recupera en un 99% con una concentración del 30%. El óxido de hierro producido se trata en una planta de sinterización para reutilizarlo en la fabricación del acero o disponerse como recubrimiento de base para carreteras.

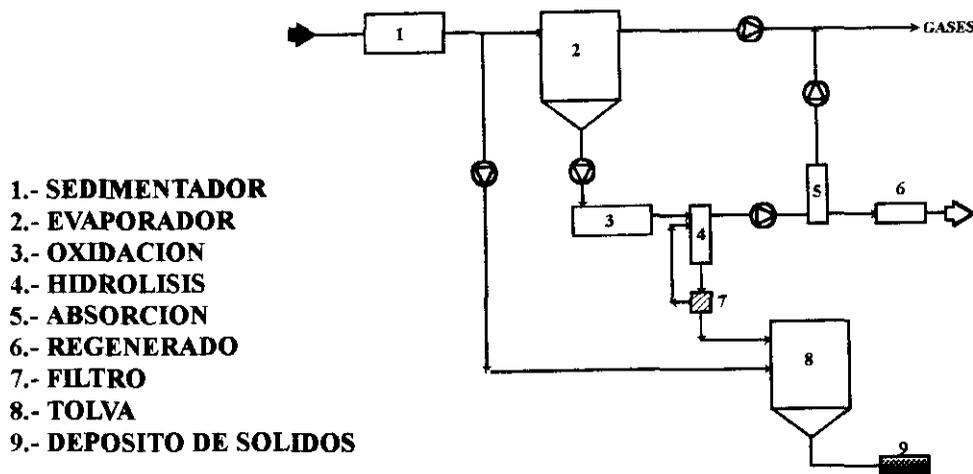


Figura II.3.- Proceso Pori-Wean.

**Incorporación de aditivos.** Otros procedimientos utilizan aditivos que reaccionan con el cloruro ferroso. El proceso Interlake-Dupont-Wean incorpora cal a una corriente de oxígeno que oxida el cloruro ferroso de la lejía a férrico, obteniéndose un precipitado de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y una solución de cloruro cálcico que se trata con ácido sulfúrico para recuperar el ácido clorhídrico obteniéndose como subproducto  $\text{CaSO}_4$  (Anon, 1970).

**Intercambio iónico.** Determinadas resinas de intercambio iónico poseen la capacidad de absorber ácidos fuertes excluyendo las sales metálicas disueltas en dichos ácidos. Los ácidos pueden desorberse fácilmente del lecho de resina mediante el lavado con agua. Este fenómeno recibe el nombre de retardo del ácido (acid retardation).

Desde 1978 se encuentra en el mercado la técnica Recoflo de intercambio iónico. Consiste en el tratamiento de la lejía, previamente enfriada y filtrada, a través de un lecho de resina de intercambio iónico en el que se retiene el ácido de forma que a la salida del lecho se obtiene una corriente rica en hierro. Al revertir el flujo en el lecho de resina de intercambio iónico con agua se

desorbe el ácido, recuperándose para su reutilización y regenerándose el lecho (W.K. Munns, 1986). El sistema resultante recibe el nombre de unidad de purificación del ácido (APU) y consta de tres etapas básicas (C.J. Brown, 1990): enfriamiento del baño, filtración y absorción del ácido.

El procedimiento de intercambio iónico puede utilizarse tanto para el tratamiento de lejías clorhídricas como de lejías sulfúricas, dependiendo de la resina que se utilice para recuperar el ácido. La utilización de esta tecnología aporta ventajas como son la reducción de humos tóxicos de HCl, ahorros energéticos y mejoras en la producción. Su inconveniente es la forma de obtención del hierro que queda en disolución.

**Extracción con disolventes.** Para separar el hierro de disoluciones ácidas utilizan aminas primarias o secundarias, ácidos alquilfosfóricos o sus sales, así como ácido carboxílico o sus sales (S. Yu et al., 1986). Los principales problemas asociados con la extracción con disolventes son: el pequeño rendimiento de extracción, la formación de precipitados y la dificultad para separar el hierro de la fase orgánica.

Hasegawa y Matsumoto han patentado un procedimiento para la obtención de óxido de hierro (hematita) en el que previamente oxidan el hierro (II) a Fe(III) y, a continuación, ponen en contacto la lejía con un disolvente tipo éster o cetona para formar un complejo de ferroclore. El complejo se extrae de la fase acuosa y la mezcla se calienta y ajusta el pH para la precipitación completa. A continuación el precipitado se separa y se seca para obtener polvo de hematita de alta pureza.

**Oxiprecipitación.** Consisten en la oxidación acompañada de una precipitación por adición de un agente básico, realizada en este orden, en el inverso o en forma simultánea (A. Soler et al. 1967). Este procedimiento es válido para el tratamiento de ambos tipos de lejías, sulfúricas y clorhídricas.

Los métodos de oxiprecipitación encontrados en la bibliografía se pueden clasificar en dos grandes bloques según que realicen la oxidación de suspensiones de hidróxido ferroso con o sin aporte de hierro metálico. En el primer caso las suspensiones de hidróxido ferroso se obtienen a partir de las disoluciones de sales ferrosas, sulfato ferroso o cloruro ferroso, en función del agente

decapante; como agente básico precipitante se utiliza  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}(\text{OH})$ ,  $\text{K}(\text{OH})$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ , óxido de magnesio, empleando como oxidante el oxígeno del aire (V.V. Ramasastry et al., 1976).

En el segundo grupo, la oxidación de soluciones de sales ferrosas se realiza en presencia de hierro metálico que actúa como núcleos de cristalización. El papel del hierro metálico, generalmente añadido en forma de chatarra, es el de neutralizante del ácido que se libera tras la precipitación de la sal ferrosa oxidada; al reducirse la acidez se favorece la oxidación del ion ferroso a férrico (F. Burriel et al., 1985). El hierro metálico disminuye la calidad del producto final (A. Soler et al., 1977); para evitarlo se siguen procesos de oxiprecipitación en los que el hierro se sustituye por la adición continua y controlada de un producto básico. De esta forma se trabaja con un valor de pH superior a 4 e incorporando agente oxidante a través del sistema reaccionante de forma continua, controlando el pH, temperatura y agitación.

Este último procedimiento es, sin duda, el más apropiado para el aprovechamiento de lejías ferrosas residuales cuando se pretende la recuperación de los altos contenidos en hierro en forma de productos de elevada pureza que dependen de las condiciones de operación: el pH, el agente básico, el oxidante, el tipo de difusor, la temperatura y el tipo de agitación (C. Negro et al., 1996). Los intervalos de pH estudiados en la bibliografía oscilan entre 3 y 11, elegidos en función del rendimiento en la recuperación del Fe(II) de la disolución o, por el contrario, la síntesis de un determinado óxido, hidróxido u oxihidróxido de hierro (Y. Tamaura et al., 1984, E. Sada et al., 1990).

La mayor oferta de procedimientos se produce en el agente básico. Se han estudiado diferentes tipos de hidróxidos como  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , etc. e incluso de carbonatos que se relacionan con la síntesis preferente de  $\alpha\text{-FeOOH}$  (M. Kiyama et al., 1986, T.P. Prasad et al., 1974, 1975, 1977, J. Subrt et al., 1984, E. Sada et al., 1990).

Los oxidantes utilizados, normalmente, son gaseosos como el aire,  $\text{O}_2$  de distintas purezas o mezclas con gases inertes (M. Kiyama, 1974, Y. Tamaura et al., 1981, M. Lorenz et al., 1982, J. Subrt et al., 1984, T. Kanzati et al., 1986). Se emplean, también, oxidantes líquidos como el peróxido de hidrógeno (C.O. Moses et al., 1989), cloratos (K. Madlo et al., 1982) o nitratos (A.M. Pritchard et al., 1971, Y. Tamaura et al., 1981). Los

difusores empleados presentan distintas simetrías, desde la placa porosa hasta eyectores (A. Soler et al., 1977).

La temperatura de operación oscila entre la ambiente y  $90^{\circ}\text{C}$  (A. Vian et al., 1972, S. Music et al., 1987), aunque se han realizado estudios a temperaturas muy superiores, trabajando a presión (T.P. Prasad et al., 1973) para el estudio de la variación de la cinética y mecanismo de reacción.

La agitación del medio tiene como objetivo la mejora de la mezcla de los reactivos y el contacto de las fases gaseosa, líquida y sólida. Se utilizan agitadores de palas, la agitación producida por la dispersión del aire en el medio acuoso o agitación por elementos mecánicos (T. Chmielewski et al., 1984, E. Sada et al., 1990).

Como resumen de la aplicación práctica de la tecnología descrita, al inicio de la década de los noventa los principales productores de hierro y acero trataban las lejías de decapado siguiendo los procesos que se recogen en la tabla II.2 (M.J. Ruthner, 1989).

Tabla II.2.- Porcentaje de lejía de decapado tratada por cada proceso.

País	HCl regenerado por		$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeCl}_3$	Neutralización
	Tostación lejía	Unidad APU			
R. F. Alemania	30%	25%	40%	5%	----
Reino Unido	5%	20%	15%	40%	20%
Francia	30%	30%	10%	15%	15%
Japón	75%	5%	10%	10%	----
Corea	40%	35%	15%	10%	----
China	35%	20%	25%	20%	----
India	----	35%	45%	20%	----

De los tres países europeos representados, Reino Unido y Francia utilizan en menor proporción la neutralización, a niveles similares en la recuperación del ácido por tostación de las lejías o por intercambio iónico; dirigiendo la recuperación del hierro hacia el cloruro férrico. La República Federal Alemana centra su recuperación principalmente en la producción de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , una ferrita blanda utilizada en registro audiovisual, consumida principalmente por la BASF; a esto hay que añadir que el proceso Lurgi, de tostación de lejías, es patente alemana. También la India y Corea centran la recuperación en el  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ya que TDK y otras empresas productoras de microcomponentes electrónicos son grandes consumidores. Japón, debido a sus exigencias de superficie pone su énfasis de recuperación en el autoabastecimiento de agente decapante, eliminando la neutralización de la lejía.

## II.2.- FERRITAS

El término ferrita se ha utilizado ampliamente con diferentes sentidos. En Química se refiere a las sales  $\text{MFeO}_2$  o  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ , para un metal M, mono o trivalente, en las que el hierro se presenta en su estado de oxidación +3; no obstante, en la nomenclatura química correcta estas sales reciben el nombre de ferratos. En Siderurgia, ferrita es el nombre de la disolución sólida intersticial de una pequeña cantidad de carbono en hierro  $\alpha$  en la estructura de los aceros. Mientras, la acepción de uso más común se refiere a los óxidos magnéticos que contienen hierro como componente mayoritario; en este sentido se incluyen óxidos con diferentes estructuras: espinela, hexagonal, perovskita y granate y su aplicación principal se encuentra como materias primas para componentes electrónicos, para imanes permanentes y como medios de registro magnético (J. Dufour, 1995).

La clasificación de estos materiales atiende a dos criterios: las propiedades magnéticas y la estructura cristalina. La tabla II.3 recoge la clasificación de las ferritas por sus propiedades magnéticas y la tabla II.4 presenta la clasificación de las ferritas atendiendo a su estructura cristalina.

Los materiales magnéticos duros se diferencian de los blandos en su estructura cristalina, que afecta a su comportamiento magnético. En la estructura hexagonal las interacciones magnéticas entre los cationes orientan al momento magnético total a lo largo del eje "c"; comportamiento diferente del

de las ferritas blandas que, por tener estructura cúbica, todas sus caras son equivalentes y, por tanto, es muy fácil que se produzca el cambio de la dirección magnética de un eje a otro.

Tabla II.3. Clasificación de las ferritas por sus propiedades magnéticas.

TIPO DE FERRITA	ESTRUCTURA CRISTALINA	VALOR DE IMANACION DE SATURACION	APLICACIONES
Blandas	Cúbica	Bajo	Convertidor de potencia Supresor de interferencias
Duras	Hexagonal	Alto	Formación de plastoferritas Auriculares, altavoces Núcleo de motores Registro magnético y audiovisual

Tabla II.4. Clasificación de las ferritas por su estructura cristalina.

TIPO DE FERRITA	VALOR DE IMANACION DE SATURACION	ESTRUCTURA GENERAL	COMPUESTO PRINCIPAL	APLICACIONES
Espinela	Bajo	$AB_2O_4$ A: catión divalente (0,5 -1,0 Å) B: catión trivalente	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Pigmento magnético Soporte audiovisual Transformadores de baja frecuencia Cabezal de registro magnético
Granate	Bajo	$M_3Fe_5O_{12}$	$Y_3Fe_5O_{12}$ $Gd_3Fe_5O_{12}$	Microondas Burbujas magnéticas
Ortoferritas	Bajo	$XFeO_3$ X: tierra rara, itrio.	Isoestructural al $CaTiO_3$	Componentes miniaturizados Aplicaciones muy específicas.
Hexaferritas	Alto	$MFe_{12}O_{19}$	$BaFe_{12}O_{19}$ $SrFe_{12}O_{19}$ $PbFe_{12}O_{19}$	Registro audiovisual Imán permanente Registro magnético perpendicular.

La materia prima principal para la obtención de ferritas son los óxidos de hierro. Su producción mundial es de 800.000 t/año, de las cuales 400.000 t/año se destinan a la producción de pigmentos y las otras 400.000 t/año a la fabricación de ferritas; de éstas 300.000 t/año se emplean para fabricar ferritas duras y 100.000 t/año para fabricar ferritas blandas (Figura II.4).

En la fabricación de ferritas blandas es necesario controlar las impurezas de la materia prima que no deben sobrepasar las 700 ppm. El único productor de óxido de hierro de esa pureza es Japón, por lo que el mercado de materias primas para fabricar ferritas blandas está monopolizado por los productores japoneses.

### PRODUCCION MUNDIAL DE OXIDOS DE HIERRO

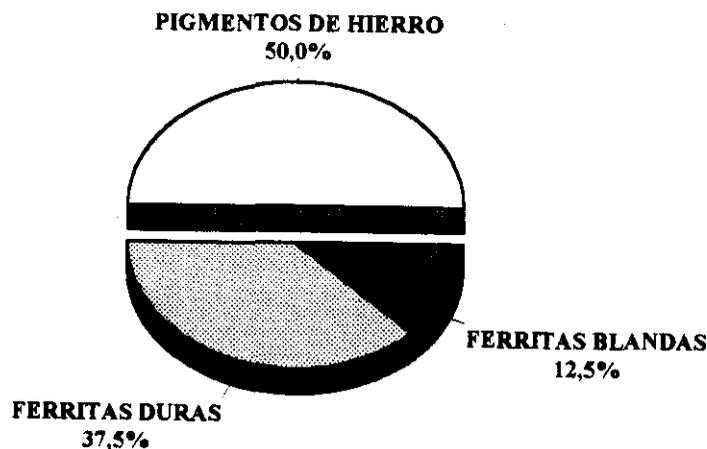


Figura II.4.- Distribución actual de óxidos de hierro como materia prima (1996).

De la amplia familia de ferritas destacan las de estructura hexagonal -hexaferritas- por sus innumerables aplicaciones definidas en dos grandes grupos: como imán permanente y como soporte de registro magnético y audiovisual. En un principio, la aparición de aleaciones como Samario-Platino, AlNiCo y Neodimio-Hierro-Boro competía con la producción de hexaferrita por las características físico-químicas de estas aleaciones, la decantación hacia las hexaferritas se debe a su precio. Actualmente su consumo está en alza debido a que su estructura, a diferencia de las citadas

aleaciones, permite que se puedan utilizar para registro magnético perpendicular de alta densidad, lo que amplía el futuro prometedor de estas ferritas (S.G. Appleton et al., 1989). La figura II.5 muestra la evolución de la producción anual de imanes permanentes durante el periodo 1960 a 1990.

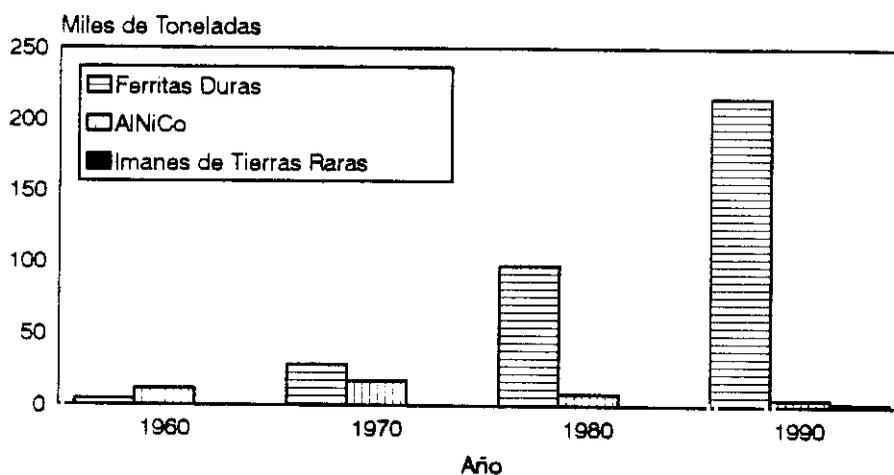


Figura II.5.- Producción anual mundial de imanes permanentes durante el periodo 1960-1990.

Las hexaferritas presentan diferentes estructuras muy desarrolladas. Las más utilizadas son las de tipo M, de fórmula  $MFe_{12}O_{19}$ , en la que M es un metal divalente, generalmente  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  ó  $Pb^{2+}$ .

La estructura de la hexaferrita de bario ( $BaFe_{12}O_{19}$ ) fue descrita por Adelsköd en el año 1938 (Adelsköd, 1938) y su estructura cristalográfica la definió Townes en 1967 mediante difracción de rayos X (Townes et al, 1967). Según estos estudios, las ferritas hexagonales pueden describirse como un empaquetamiento de aniones oxígeno en el que algunos han sido sustituidos por cationes de tamaño similar, como el  $Ba^{2+}$  y el  $Sr^{2+}$ ; los huecos generados en el empaquetamiento están parcialmente ocupados por los iones  $Fe^{3+}$ .

Existen varias estructuras en función de la posición de los cationes divalentes. En el empaquetamiento de oxígenos, cada uno está rodeado por otros seis átomos; esta estructura, denominada S, está formada por dos planos de átomos. Un segundo tipo de estructura está formada por capas que tienen por cada cuatro planos de oxígeno otro con un catión divalente sustituido por un oxígeno; de esta forma esta estructura, denominada M, posee cinco capas de átomos. La estructura Y presenta 6 planos de átomos en las que cuatro de ellas son de oxígenos y las otras dos presentan sustitución de un átomo de oxígeno por un catión divalente (J.A. Kohn et al., 1971). La figura II.6 muestra un esquema de las estructuras S, M e Y, en todas ellas los  $\text{Fe}^{3+}$  se sitúan en los huecos originados en el empaquetamiento y, además, pueden estar sustituidos por otros cationes de tamaño similar, que se expresan en las fórmulas como Me.

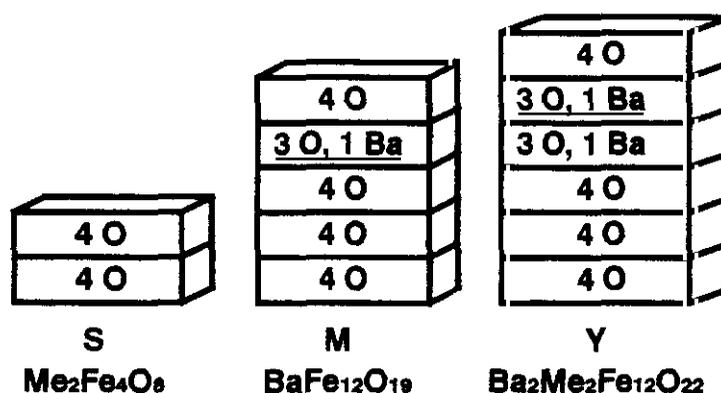


Figura II.6.- Representación de las estructuras S, M e Y de hexaferritas de bario.

En la tabla II.5 se recogen las diferentes estequiometrias de las ferritas en función de su relación con las estructuras M y S.

Tabla II.5.- Estructuras  $M_nS$  conocidas.

Relación M : S	Secuencia de apilamiento	Tamaño del eje c (Å)	Estequiometría ideal
1 : 1	MS	32,845	$BaMe_2Fe_{16}O_{27}$
2 : 1	$M_2S$	84,11	$Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$
4 : 1	$M_4S$	153,85	$Ba_4Me_2Fe_{52}O_{84}$
6 : 1	$M_6S$	223,4	$Ba_6Me_2Fe_{76}O_{122}$
.....	.....	.....	.....
$\infty$	M	23,194	$BaFe_{12}O_{19}$

Además de las fases M y S existen las fases W, Y, Z. La figura II.7 representa el diagrama de composición de las hexaferritas de bario (J.C. Bemier et al., 1979).

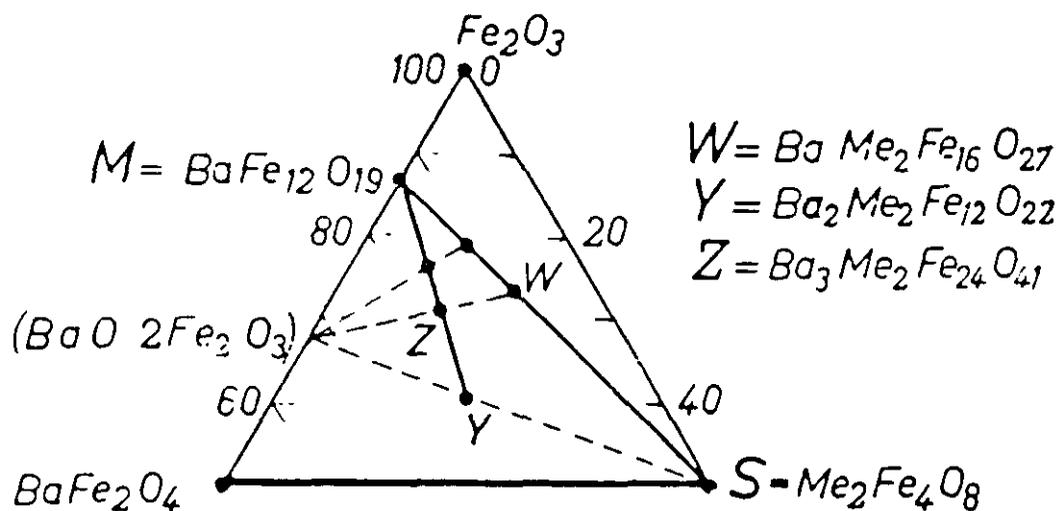


Figura II.7.- Diagrama de composición de hexaferritas de bario.

En los últimos años se han definido con detalle los bloques intermedios W, Y y Z en la bibliografía (J.A. Kohn et al., 1967; C.F. Cook, 1967; X. Obradors et al., 1985; F. Pollert, 1985; G. Thomas, 1989). La tabla II.6 describe los datos cristalográficos definidos por Adelsköld para las ferritas de bario, estroncio y plomo tipo M y en la figura II.8 se muestra un esquema de la estructura cristalina de la hexaferrita de bario.

Tabla II.6.- Datos cristalográficos a temperatura ambiente de las ferritas tipo M.

Propiedad	Ba-M	Sr-M	Pb-M
Datos cristalográficos:			
Constantes de celda			
a(nm)	0,588	0,586	0,588
b(nm)	2,317	2,303	2,302
Peso molecular	1111	1062	1181
Densidad teórica (Kg m <sup>-3</sup> )	5330	5140	5700

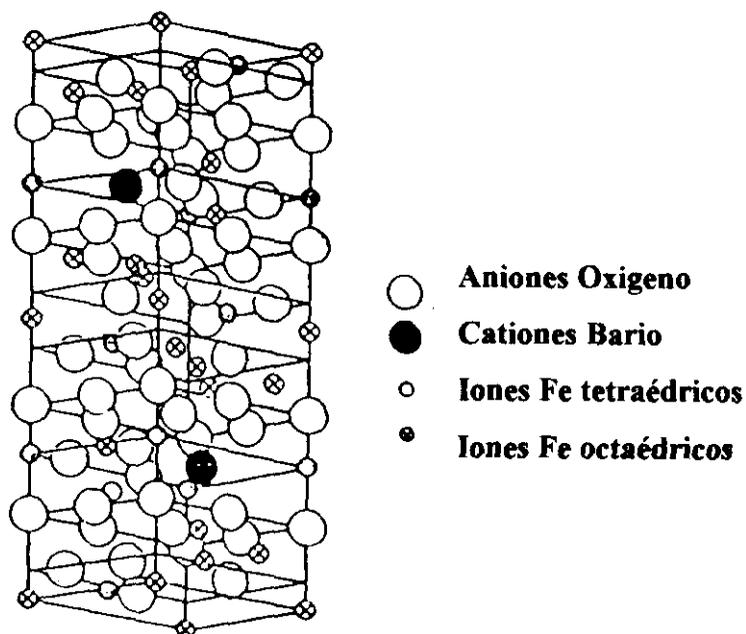


Figura II.8.- Estructura cristalina de una hexaferrita de bario.

### II.2.1.- Imanación de las hexaferritas.

En 1948 Néel (L. Néel., 1948) explicó el origen del momento magnético observado en las ferritas. Los materiales ferromagnéticos presentan zonas cristalinas, denominadas dominios magnéticos, en las que los iones tienen un momento magnético de spin común; son muy pequeños, del orden de  $10^{-8}$  a  $10^{-12}$  m<sup>3</sup> y contienen del orden de  $10^{17}$  a  $10^{21}$  átomos. Un pequeño cristal como el de la figura II.9 puede presentar cualquiera de las tres configuraciones que se presentan.

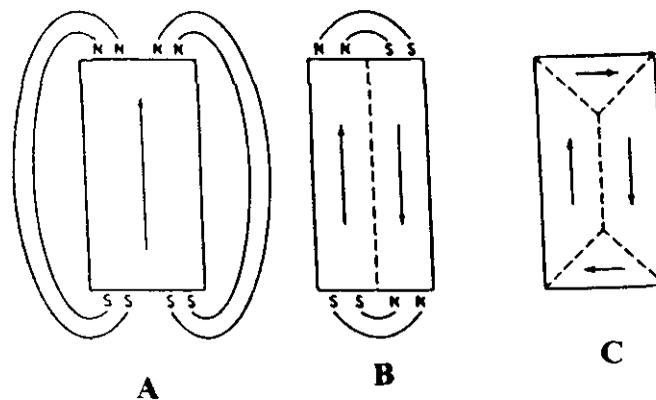


Figura II.9.- Configuraciones del dominio magnético en partículas ferromagnéticas.

En la estructura de una ferrita existe un alineamiento espontáneo de spines electrónicos a lo largo de ejes cristalográficos específicos. Si se da el estado representado por la letra A, en la figura II.9, se obtiene un gran campo externo que no es energéticamente estable; así se comportan exclusivamente partículas con un sólo dominio o partículas monodominio. El estado B reduce la energía implicada, mientras que en el estado C es la forma de menor energía, ya que cada dominio está dirigido a lo largo de unos ejes equivalentes, compensando el campo con un cierre completo dentro del cristal.

Una visión de los límites entre áreas o dominios revela la existencia de unas paredes que separan dominios con un ángulo de  $90^\circ$  y otras que lo hacen con ángulo de  $180^\circ$ , tal y como se

representa en la figura II.10. En ambos casos existe una transición gradual del alineamiento de spin magnético desde un eje cristalográfico preferente hacia otro.

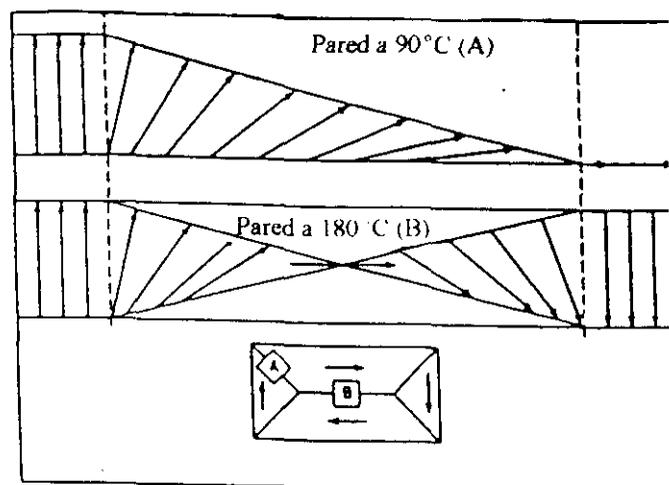


Figura II.10.- Representación de los dos tipos de paredes entre dominios.

Un campo magnético aplicado sobre una estructura ferromagnética origina un ciclo de histéresis. A partir del ciclo de histéresis de los materiales ferromagnéticos se pueden calcular sus propiedades magnéticas fundamentales.

Una ferrita normal es un ordenamiento cristalino en el cual los momentos magnéticos de los spines de los cristalitos están orientados al azar a lo largo de todo el material. Cada dominio, prescindiendo de la orientación policristalina, está gobernado por las mismas condiciones y responde de manera similar. La aplicación de un campo magnético lentamente variable sobre un cristal produce una respuesta como la representada en la figura II.11: el dominio, con su imanación más próxima a la dirección del vector inducción, comienza por aumentar de volumen a expensas de sus vecinos por corrimiento de paredes, con lo que desaparece la compensación inicial y el cristal adquiere imanación;

si se aumenta el valor del campo aplicado, continuando el proceso anterior, puede ocurrir que el dominio favorecido llegue a ocupar todo el cristal. Todavía puede conseguirse, por la acción de un campo más intenso, que se produzca un incremento de la imanación por rotación de los momentos magnéticos atómicos (K. Elk et al., 1991).

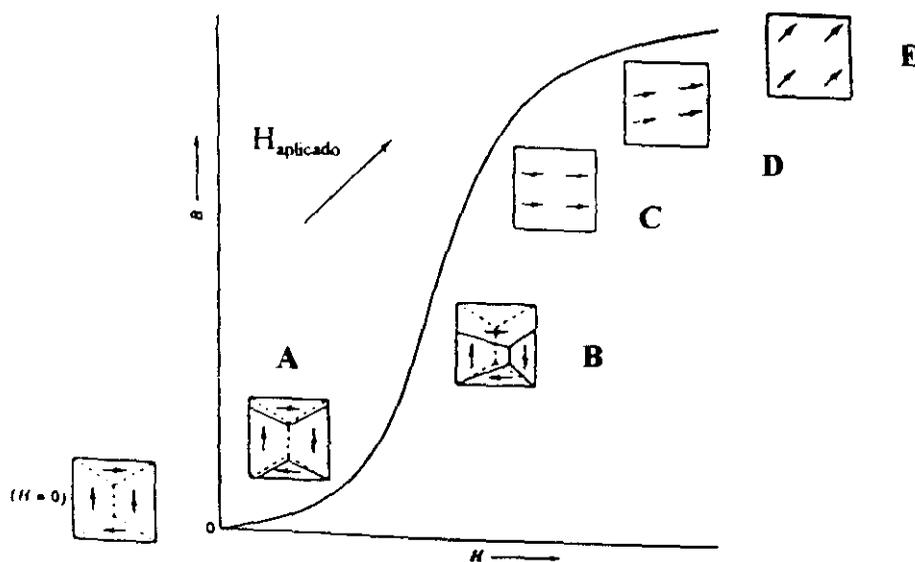


Figura II.11.- Curva de magnetización inicial para un material ferromagnético.

Al aplicar una intensidad de campo pequeña, inicialmente, mueve las paredes de tal forma que tiende a aumentar la inducción  $B$  en la dirección del campo aplicado, como en A. Esta acción es completamente reversible y lineal hasta un cierto punto; el incremento en el campo aplicado puede causar el desplazamiento de las paredes de forma no reversible, moviéndose a través de los dominios

de forma discontinua a medida que se pasan las imperfecciones cristalinas, impurezas, defectos puntuales y extensos, huecos, etc. por el denominado efecto Barkhausen (C. G. Gardner, 1986). El punto D se alcanza cuando todos los momentos magnéticos de spin se alinean sobre un eje cristalográfico muy próximo a la dirección del campo aplicado; los cristales estarán en este momento saturados magnéticamente y la partícula multidominio se ha transformado en monodominio, el incremento adicional del campo aplicado puede mover los vectores correspondientes a los momentos magnéticos únicamente dentro de la dirección del campo aplicado. La situación final alcanzada se representa en la figura II.11 por el punto E.

La reducción del campo aplicado desde el punto de **saturación** origina un campo inducido B, siguiendo un camino distinto de retorno. Las imperfecciones y otros impedimentos respecto al movimiento de la pared pueden dejar alguna inducción residual cuando se elimina el campo que se denomina **remanencia** magnética. Para llevar la inducción a cero es necesario aplicar un campo en sentido contrario. El campo aplicado en ese punto se denomina **coercitividad**; aumentando de nuevo el campo se lleva la partícula a su orientación de spin original, cerrándose un ciclo de histéresis como el que se muestra en la figura II.12.

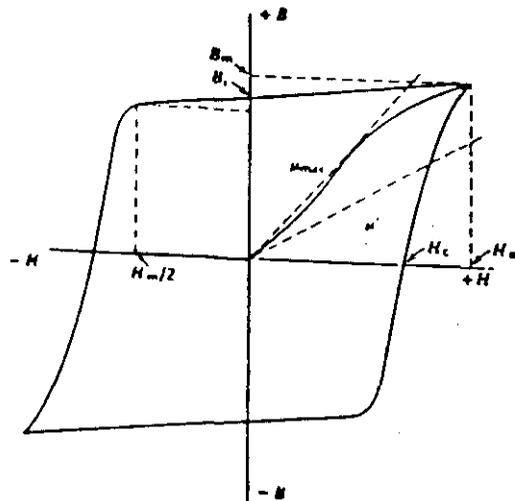


Figura II.12.- Ciclo de histéresis para partículas ferromagnéticas.

El movimiento de los spines depende de la temperatura a la que se realiza la saturación. A la denominada temperatura de Curie la energía térmica es suficientemente elevada como para vencer la alineación de los spines provocada por campos magnéticos.

El origen de las propiedades magnéticas tan elevadas es la gran anisotropía magnetocristalina uniaxial que hace que el eje de fácil imanación sea paralelo al eje c, hexagonal, de tal forma que la máxima coercitividad teórica para partículas monodominio es igual al campo de anisotropía (R.A. McCurrie, 1994). El tamaño máximo que presenta una partícula de hexaferrita para que sea monodominio es 2  $\mu\text{m}$  de largo y 270 nm de ancho, medida por microscopía de túnel con punta magnética (A. Wadas et al., 1993). Esta anisotropía se debe a la coordinación de los átomos de oxígeno dentro del cristal (G.G. Bush, 1989) y se estima en un factor de  $10^2$  más alta que en las ferritas cúbicas (H. Zhai et al., 1989). Junto a la anisotropía magnetocristalina existe la anisotropía de forma que orienta a los spines preferentemente en la dirección particular al eje c, lo que origina una reducción del campo coercitivo (R.A. McCurrie et al., 1987).

### **II.2.2.- Fabricación de hexaferritas.**

Además del método de síntesis cerámico convencional se investigan nuevos procedimientos para la obtención de ferritas con propiedades magnéticas mejoradas y para la fabricación de hexaferritas de composición y propiedades específicas mediante procesos más sencillos y con el mínimo coste.

**Método cerámico.** Consta, básicamente, de las siguientes etapas: molienda de materias primas, calcinación o presinterización, molienda negra, aglomeración, moldeo y sinterización. En la figura II.13 se representa el diagrama de bloques correspondiente a este procedimiento.

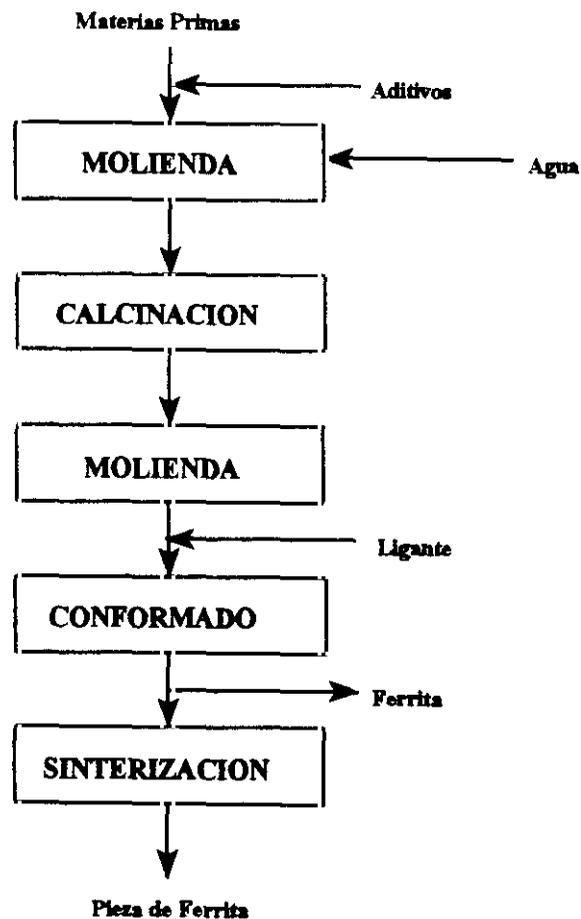


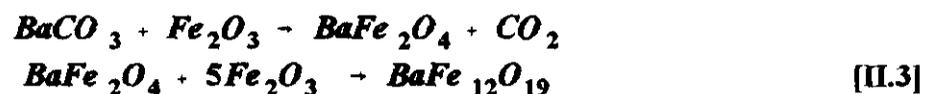
Figura II.13. - Diagrama de bloques del proceso cerámico de obtención de hexaferritas.

a) Molienda de materias primas. Las materias primas: óxidos, hidróxidos o carbonatos de hierro y de metal alcalinotérreo se dosifican en la proporción deseada, normalmente cercana a la relación estequiométrica. Se muelen, por vía seca o húmeda, normalmente en un molino de bolas, con objeto de llegar a una mezcla homogénea a escala macromolecular con menor tamaño de partícula, haciendo los sólidos más reactivos en la etapa posterior de calcinación; si la molienda se ha efectuado por vía húmeda, son necesarias posteriores etapas de filtración y secado (J. Dufour et al., 1994). Si se quiere obtener un polvo superfino se minimiza la aglomeración trabajando por vía húmeda (B. Heinrich et al., 1986).

Actualmente como materias primas de aporte de hierro se emplean óxidos procedentes de la tostación de lejías clorhídricas de decapado (D. Wurmbauer, 1978) (M.J. Ruthner, 1989), óxidos procedentes del tratamiento Lurgi (C.J. Jewell et al., 1986) y otros tipos de óxidos generados en la industria siderúrgica. Cuando se utilizan los óxidos procedentes de los tratamientos de lejías de decapado se realiza la molienda en húmedo ya que las materias primas no se desmenuzan por mezclado (H.B. Ries, 1989).

b) Calcinación o presinterización. Es la etapa esencial del proceso cerámico. Las materias primas se calientan hasta una temperatura que oscila entre 800 y 1300°C, a la que se descomponen los carbonatos y sus iones se difunden a través del sólido para formar la ferrita, aunque en esta etapa la conversión no es total.

El proceso se inicia a 760°C, en que se forma la hexaferrita pasando por un intermedio de reacción, la monoferrita. Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



El rendimiento y la cinética de estas reacciones depende del tamaño de partícula, de la estequiometría y del origen de la materia prima férrea (W. Hädrich et al., 1987). La figura II.14 muestra la evolución de las materias primas en función de la temperatura.

La temperatura y el tiempo de calcinación son las variables críticas a controlar en esta etapa. El proceso puede seguirse por difracción de rayos X, por determinación del área superficial del polvo calcinado e incluso, en ocasiones, a través de la medida de la inductancia de los aglomerados prensados a partir del polvo calcinado. Esta etapa debe estar muy bien controlada ya que las propiedades del polvo calcinado determinan la reactividad, facilidad para la sinterización y contracción en la posterior etapa de sinterización, de forma que si la calcinación se realiza a una temperatura inferior se obtiene un polvo blando cuya disgregación origina partículas con pequeño tamaño; mientras que si, por el contrario, la temperatura es superior, en su disgregación se origina

una distribución de tamaño de partícula muy amplia, reduciendo el campo coercitivo una vez sinterizado (M. Gutiérrez et al., 1993).

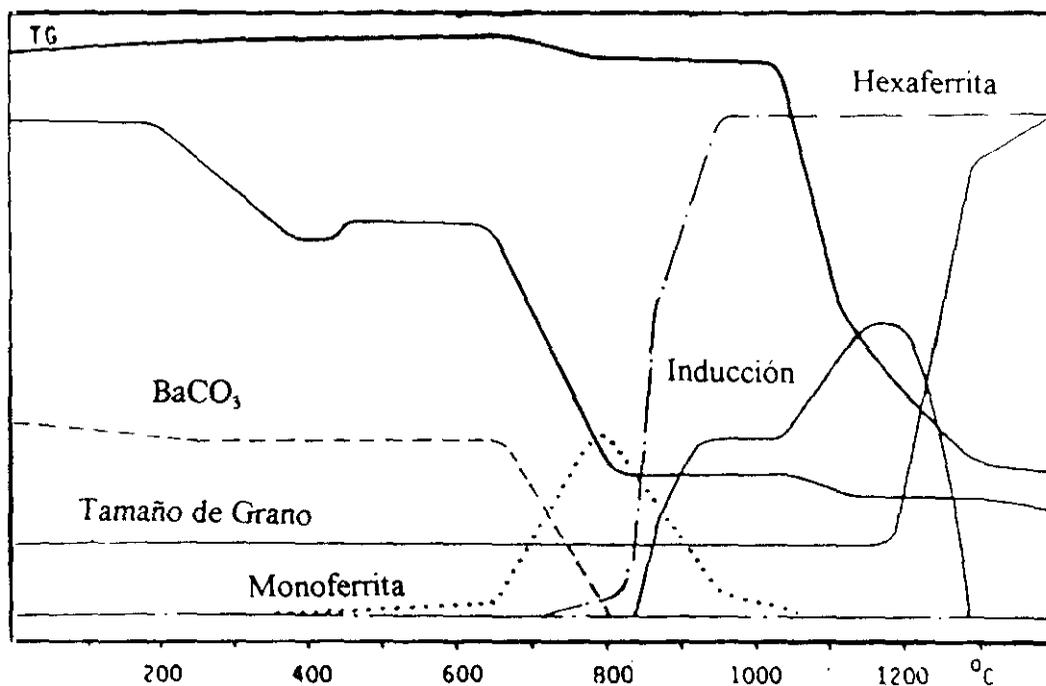


Figura II.14.- Evolución de las materias primas en función de la temperatura.

c) Molienda negra. Su nombre se refiere al color de la ferrita obtenida en la etapa de calcinación. El objeto de esta segunda molienda es homogeneizar el producto calcinado y reducir el tamaño de partícula hasta valores cercanos a un micrómetro con el fin de obtener partículas monodominio en las posteriores etapas de prensado y sinterización.

d) Aglomeración. En esta etapa se añaden aglomerantes o "blindados", como el polietilenglicol o el polivinilalcohol en una proporción en peso que varía del 1 a 4% , y el agua necesaria para formar una pasta que contenga de 60 a 70% en peso de ferrita (A. Morell et al., 1989). El objetivo es conferir

granulación al material para que pueda prensarse de forma óptima. Esta pasta se pulveriza y seca para obtener un polvo constituido por pequeñas partículas con una distribución determinada de tamaño.

Las siguientes etapas son las de preparación del componente para ser utilizado en las distintas aplicaciones comerciales.

e) Moldeado. Se prensa el polvo para obtener la pieza final con la forma deseada. El prensado puede ser isostático o en caliente, el más utilizado es un prensado por compactación, en el que se utilizan prensas tanto hidráulicas como mecánicas. Debe separarse todo el agua de la pieza conformada antes de su posterior sinterizado; en caso contrario la pieza se desmenuzaría, por eso el prensado se realiza con prensas de vacío.

f) Sinterización. En esta operación el material se densifica y se desarrollan las propiedades magnéticas. Las partículas quedan compactadas reduciéndose de forma considerable la superficie libre debido a un fenómeno de densificación, eliminándose los plastificantes introducidos en la etapa anterior.

Algunas ferritas se sinterizan en una atmósfera de aire, ya que sus cationes tienen el mayor estado de oxidación; no obstante, esta atmósfera no es válida para todas las ferritas, ya que para mejorar la permeabilidad magnética es necesario conferir al material la menor anisotropía cristalina posible, sobre todo en las ferritas de cinc y magnesio (L. Stănciulea et al., 1992). El mejor método para compensar la anisotropía es por regulación de la cantidad de  $\text{Fe}^{2+}$  en la estructura cristalina, lo que se consigue reduciendo la cantidad de oxidante en el horno mediante un gas inerte como es el nitrógeno.

En el calentamiento hasta  $1200^{\circ}\text{C}$ , así como en el enfriamiento posterior, en hornos tubulares, las velocidades son del orden de  $100^{\circ}\text{C}$  por minuto, pudiendo requerirse varios ciclos de calentamiento según precise las características del producto final, ya que para minimizar el crecimiento de grano la temperatura debe ser lo más baja posible (H. Lemaire, 1982). Mejora el proceso realizando el sinterizado en hornos de nuevo diseño y el sinterizado por microondas (M.K. Krage, 1981).

En ocasiones se han formulado ferritas con pequeñas cantidades de otros compuestos que actúan como fundentes, como es el caso del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , o controladores del crecimiento de grano como el  $\text{SiO}_2$  (T.T. Fang et al., 1989; E. Fischer et al., 1988). La presencia de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  permite la formación de ferritas a temperaturas considerablemente bajas; además aumenta la velocidad de reacción de tal forma que con tiempos de sinterización cortos ya no se presentan trazas de óxidos de hierro sin reaccionar (S. Ram et al., 1989).

También se ha realizado la sustitución por alúmina con el fin de modificar las propiedades magnéticas: en este caso la remanencia decrece aumentando la coercitividad. El descenso de remanencia puede predecirse por la disminución de la polarización de saturación; no obstante, el incremento en el campo coercitivo no puede explicarse sólo mediante el aumento de la fuerza del campo de anisotropía, sino que depende también de la microestructura cristalina, ya que la presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  promueve la formación de aglomerados en forma de placa (F. Kools et al., 1989).

Por último, el uso de la sílice provoca una inhibición del crecimiento de grano en las ferritas. Este fenómeno puede atribuirse a la presencia de trazas de impurezas por segregación y/o a la presencia de fases sólidas de impurezas en las uniones múltiples de grano, lo que origina un aumento de campo coercitivo y de la remanencia magnética (B.T. Shirk, 1970).

La principal ventaja del método cerámico es que se pueden programar las propiedades físicas deseadas con posibilidades de éxito, escogiendo convenientemente la composición de las materias primas de partida y las distintas operaciones para su procesado. El inconveniente fundamental es el alto consumo energético requerido por el proceso, sobre todo en las etapas de molienda; además, no se alcanza homogeneidad a nivel atómico, disminuyendo la reactividad de las partículas y, por tanto, su velocidad de reacción es lenta comparada a otros procesos, a la vez que aparecen intermedios de reacción como  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SrFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  y  $\text{SrFeO}_{3-x}$  (C.W. Chang et al., 1990).

El uso de las hexaferritas como imán permanente se basa en su alto campo coercitivo. Para conseguirlo, la diferencia con el método convencional descrito es que el polvo precursor calcinado y molido debe tener un tamaño inferior a una micra. Para obtener partículas monodominio se prepara

una mezcla acuosa y se somete a un campo magnético durante el prensado; así, los poros existentes en el método convencional desaparecen y el campo magnético aplicado orienta las partículas, eliminándose el agua. La compactación de la matriz porosa puede realizarse en dirección paralela o perpendicular al campo aplicado; con el conformado en húmedo se alcanza un mayor grado de alineamiento ya que, al no estar el material sometido a la fricción entre las partículas, como en el proceso en seco, las partículas están libres para rotar bajo la influencia del campo aplicado (Patente Hitachi, 1980).

La principal ventaja del método húmedo es obtener ferritas más duras que en el proceso cerámico convencional. Por el contrario presenta el inconveniente del coste adicional para eliminar la humedad en las etapas de filtración y secado, que debe realizarse a vacío y con un rendimiento muy elevado.

Para evitar estos inconvenientes se puede aumentar el campo coercitivo aumentando el campo de anisotropía sustituyendo el hierro por Al y Cr (F. Kools et al., 1989). El efecto del aluminio se basa en el crecimiento del campo de anisotropía uniaxial y el decrecimiento de la remanencia y saturación. El aumento que se produce por sustitución con Cr es debido al aumento del tamaño crítico para obtener partículas monodominio. Este fenómeno se consigue, también, sustituyendo una tierra rara como gadolinio, lantano, lutecio y samario por bario, introduciendo el catión sodio para compensar la carga; con lo que se disminuye la saturación magnética (F. Leccabe et al., 1990, O. Kohmoto et al., 1990).

El uso de la hexaferrita para registro magnético, al contrario que en el caso anterior, requiere disminuir el campo coercitivo, ya que para registrar el material magnético debe desimanarse e imanarse con facilidad. La reducción del campo coercitivo se consigue controlando la granulometría con aditivos o sustituyendo iones en la red de la hexaferrita; esta inclusión hace que la anisotropía magnetocristalina decrezca (G. Bottoni, 1995). Se ha sustituido cationes Co(II)-Ti(IV) por dos Fe(III) que ocupan los bloques R hexagonales (Q.A. Pankhurst, 1989) reduciéndose el campo coercitivo de la ferrita de bario de 4220 a 585 Oe (G. Bottoni et al., 1995) y disminuye la temperatura de Curie (M.C.A. Marthur, 1989). Se han recogido en la bibliografía sustituciones semejantes con Co(II)-Sn(IV) (X. Battlé et al., 1989). Estas hexaferritas pueden utilizarse como plastoferritas sobre poliuretano, comportándose

como pigmento para pinturas absorbedoras de microondas (R. Aiyar et al., 1989) al igual que las sustituidas con Sc ( $\text{BaSc}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  con  $x=0 - 1,8$ ) (I. Nedkov et al., 1990)

**Método topotáctico.** Se puede considerar como un método de sinterización. Sus etapas son las siguientes:

a) Mezcla de las materias primas. Se mezcla la hematita con carbonato de bario o estroncio en proporción estequiométrica, de forma análoga a la del método cerámico convencional.

b) Molienda húmeda de las materias primas. El producto de la etapa a), con relación sólido/líquido de 0,5, se muele en molino de bolas durante 6 u 8 horas.

c) Secado. La mezcla se seca en horno durante 12 horas a temperatura de  $110^\circ\text{C}$  hasta humedad del 8 al 10% para facilitar su compactación.

d) Compactación. La mezcla homogénea húmeda se compacta uniaxialmente a presión.

e) Sinterización. Primero se realiza el secado a  $110^\circ\text{C}$  durante tres horas; posteriormente se calienta a una velocidad de  $200^\circ\text{C}/\text{hora}$  hasta la temperatura final de  $1100\text{-}1300^\circ\text{C}$ . Este proceso evita las etapas de calcinación, molienda del polvo calcinado o molienda negra y compactación húmeda en presencia de un campo magnético, propias del proceso cerámico convencional (J.L. Gumaste et al., 1988).

La reacción topotáctica se produce en estado sólido, por difusión de los iones  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{O}^{2-}$  dentro de la estructura del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , lo que necesita mucho tiempo de reacción para obtener una elevada conversión. La densidad del producto final depende de la presión de compactación uniaxial y de la temperatura de sinterización.

**Método vitrocerámico.** Mediante los métodos clásicos no se pueden obtener sólidos completamente vitrificados con alto contenido en óxido férrico. Por eso se ha desarrollado este método, que se basa en la obtención de la fase vítrea en condiciones extremas -muy inestable- susceptible de cristalizar fácilmente por recocido. Se consigue la formación del estado vítreo por enfriamiento rápido de la mezcla de sólidos fundidos.

La figura II.15 muestra el diagrama de bloques de este proceso.

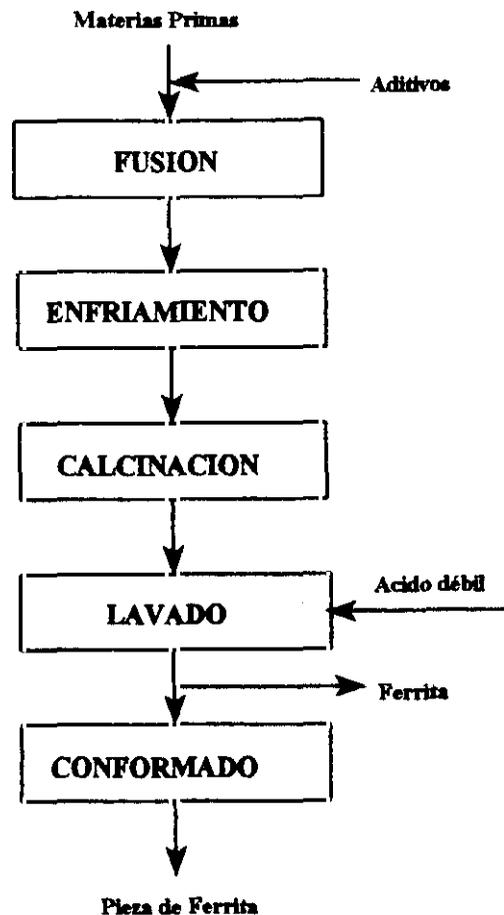


Figura II.15.- Diagrama de bloques del proceso vitrocerámico para la síntesis de hexaferritas.

La fase vítrea está compuesta por un vitrificante  $F$ , un modificador  $M$  y un óxido metálico  $O$ ; el recocido provoca la microcristalización de  $M-O$  en una estructura vítrea  $F-M$ . En este método el estado vítreo es el medio reaccionante, similar a una disolución en la que la movilidad de los átomos es reducida por lo que se utiliza, principalmente, para obtener monocristales (C.J. Chaumont. 1992).

El crecimiento de los monocristales a partir de  $BaO$  y  $Fe_2O_3$  por fusión es difícil, siendo necesario trabajar a más de  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  y a presión elevada (H. Hibst. 1982). El principal inconveniente de este método es la elevada temperatura necesaria para la fusión de las muestras; aún con ayuda de un fundente, son necesarias unas temperaturas muy superiores a las requeridas en procesos cerámicos convencionales. Las etapas son las siguientes:

a) Fusión de la mezcla sólida. En primer lugar se produce una fusión, generalmente con ayuda de un fundente, normalmente  $Na_2O$  o  $B_2O_3$  (F. Haberey et al., 1976). De éstos, las fusiones con óxido de boro presentan las mayores ventajas, ya que tanto sus valores de volatilidad y viscosidad como su punto de fusión son relativamente bajos. Los reactivos más utilizados son  $BaCO_3$ ,  $H_3BO_3$  y  $Fe_2O_3$ .

b) Enfriamiento rápido. La única forma de obtener cristales completamente vitrificados con alto contenido en  $Fe_2O_3$  es mediante un enfriamiento rápido. Se consigue laminando los sólidos fundidos a través de rodillos que transforman el fundido en láminas de aproximadamente  $100\text{ }\mu\text{m}$  de espesor, de tal forma que la relación superficie/volumen sea elevada para favorecer el enfriamiento rápido y, con ello, la vitrificación.

c) Tratamiento térmico. A temperatura comprendida entre  $500$  y  $885\text{ }^\circ\text{C}$ , dependiendo del tiempo de tratamiento, cristaliza la hexaferrita de bario como única fase magnética. El hecho de que el tratamiento térmico se realice a temperatura inferior a las de sinterización se debe a la íntima mezcla de los iones a nivel atómico de los vidrios formados, favoreciéndose la nucleación y cristalización a baja temperatura.

d) Recuperación de la ferrita. La recuperación de la ferrita se realiza por disolución de la matriz utilizando un ácido débil como el acético. Así se obtiene un polvo cristalino de hexaferrita de

bario de  $0,08 \mu\text{m}$  de diámetro y  $0,03 \mu\text{m}$  de espesor que contiene casi todo el hierro fundido en la primera etapa (R.A. McCurie, 1994).

Otros autores utilizan  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  como agente de nucleación, así como  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  y  $\text{TiO}_2$  como inhibidor de crecimiento. De esta forma se originan ferritas en forma de agujas y también ferritas tipo W (D. Bahadur et al., 1989). En la bibliografía se han descrito impurezas como trazas cristalinas de  $\text{BiFeO}_3$  (I. Yasura et al., 1989).

**Método hidrotérmico.** Se ha utilizado para la preparación de ferritas tipo espinela y ferritas hexagonales; en ambos casos la temperatura de tratamiento es relativamente baja debido a que la reacción se lleva a presión. En la figura II.16 se presenta el diagrama de bloques correspondiente.

Las etapas del proceso son las siguientes:

a) Preparación de la disolución o suspensión. En el caso de la obtención de ferritas tipo espinela se prepara una disolución de los nitratos metálicos que van a formar parte de la ferrita y se alcaliniza la disolución con amoníaco hasta pH aproximadamente 10; el amoníaco actúa como catalizador morfológico, orientando la reacción hacia la formación de partículas esféricas (S. Kormaneni et al; 1988). En la obtención de hexaferritas de bario se prepara una suspensión acuosa de  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  y  $\alpha\text{-FeOOH}$  con concentraciones, en peso, del 14,8% para el hidróxido de bario y el 33,5% para la goetita (D. Barb et al, 1986).

b) Reacción. Para la obtención de ferritas con estructura hexagonal se necesita una temperatura de reacción de  $315^\circ\text{C}$  con velocidad de calentamiento entre  $2$  y  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ; el tiempo de reacción es alrededor de 20 horas. Antes de la calefacción el autoclave se llena de oxígeno a presión de 8 atmósferas para evitar la reducción por el hidrógeno formado en la reacción entre el agua y el acero inoxidable del autoclave.

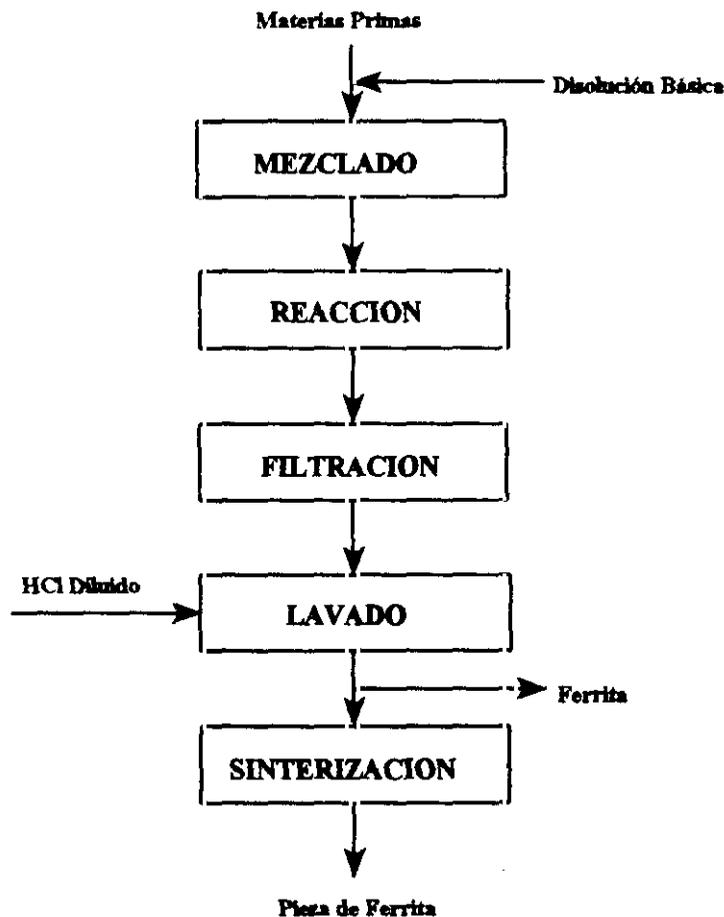


Figura II.16.- Diagrama de bloques del método hidrotérmico de síntesis de hexaferritas.

La síntesis hidrotérmica de ferritas tipo espinelas desde nitratos con amoníaco conduce a la obtención de nanoestructuras cuyo tamaño de partícula se encuentra comprendido entre 10 y 20 nm. El mecanismo de la reacción ocurre por el intermedio  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , como se recoge en la bibliografía (M. Kiyama, 1974); por tanto, se puede partir de disoluciones acuosas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e hidróxido de bario a la que se adiciona NaOH, se introduce en autoclave, neutraliza con HCl, filtra y, por último, se seca.

El  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se disocia con la sosa para producir  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  que reacciona con el hidróxido de bario para formar la hexaferrita, el  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  puede evolucionar a  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , al igual que el anión  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  (M. Wang et al., 1992).

c) Filtración y lavado. Los productos de reacción del autoclave se lavan con ácido clorhídrico diluido y con agua destilada hasta que el agua no contenga iones  $\text{Ba}^{2+}$ . Los tamaños de cristales obtenidos se encuentran en el rango de partículas monodominio (D. Barb et al., 1986).

d) Sinterización. A las ferritas formadas se añade un aglomerante y se calcinan a unos  $1000^\circ\text{C}$ , como ocurre en el proceso de sinterización del método cerámico (S. Kormaneni et al., 1988).

La ventaja fundamental de este método es la menor temperatura de reacción, entre  $200^\circ$  y  $315^\circ\text{C}$ , dependiendo de la ferrita a obtener y la fabricación de un polvo precursor ultrafino. Este método evita la compactación y molienda, no apareciendo fases cristalinas intermedias; por otra parte, se puede obtener un producto con una estructura cristalina perfecta, composición química definida y que puede depurarse fácilmente por lavado (M.L. Wang et al., 1992).

Al igual que en el método cerámico se han formulado ferritas sustituidas partiendo de una disolución de  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  y  $\text{TiCl}_4$  a la que se adiciona una disolución de sosa. La reacción tiene lugar en autoclave entre  $250^\circ$  y  $300^\circ\text{C}$ , durante dos horas, y se calcina a  $900^\circ\text{C}$ , durante una hora, originando una ferrita sustituida con Ni-Zn-Ti que modifica las propiedades magnéticas de las hexaferritas puras (N. Nagai et al., 1993).

El inconveniente del método hidrotérmico son las altas presiones necesarias en el autoclave y el tiempo de reacción, de hasta 20 horas.

**Métodos especiales.** En este grupo se describen procesos realizados a escala de laboratorio, normalmente por vía húmeda, aún en fase de desarrollo. Los más ampliamente estudiados son: pirólisis en aerosol, método sol-gel, precipitación de un gel, síntesis por microemulsión y descomposición de precursores organometálicos.

**Pirólisis de aerosol.** Básicamente consta de las siguientes etapas (M.V. Cabañas et al., 1992; W.A. Kaczmarek et al., 1991):

a) Preparación del aerosol. Las materias primas de partida son  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  en disolución diluida y en proporción estequiométrica de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$  para obtener la hexaferrita de bario como producto final. El aerosol se genera mediante un transductor ultrasónico; el tamaño medio se encuentra entre 2 y 4 micrometros.

b) Pirólisis. Se realiza en horno tubular con un gradiente de temperaturas comprendido entre  $300^\circ$  y  $900^\circ\text{C}$  y tiempo de residencia en la zona de alta temperatura de pocos segundos. El objetivo es eliminar el disolvente y formar partículas de óxido microscópicas, muy amorfas y con una pequeña cantidad de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , que se separan fuera del horno. El tiempo de residencia es tan reducido que no permite la formación de la estructura hexaferrita.

c) Sinterización. Se realiza a  $1100^\circ\text{C}$  con tiempos de reacción comprendidos entre 1 y 24 horas, obteniéndose partículas planas hexagonales de diámetro superior al tamaño crítico de partículas monodominio. Este tamaño puede modificarse controlando la temperatura y el tiempo de sinterización como en el método cerámico tradicional.

El principal inconveniente de este proceso, además de los excesivos costes en la formación del aerosol, es que sólo pueden producirse cantidades muy pequeñas de ferritas, lo que le hace inviable para su aplicación industrial; además, no se han recogido en la bibliografía sustituciones para modificar las propiedades magnéticas.

**Método sol-gel.** La gran ventaja de este método es la de producir partículas de tamaño inferior a un micrometro; también se utiliza para generar ferritas blandas, como el  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (G.M. da Costa et al., 1994). Las materias primas utilizadas son  $\text{FeCl}_3$ , etanol y  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Por un lado se prepara la disolución del cloruro ferroso en etanol y, por otro, se disuelve el acetato de bario en una mezcla de agua y ácido acético; se mezclan en proporción estequiométrica.

La disolución ácida resultante se enfría para obtener el gel que, posteriormente, se calienta hasta 350°C para obtener el gel seco, que se muele hasta polvo fino que sigue las etapas convencionales de prensado y sinterización, entre 900° y 1100°C, durante un periodo no superior a dos horas, apareciendo fases indeterminadas (P. Brahma et al., 1990).

El principal inconveniente del método es la laboriosidad en la preparación del gel y su posterior molienda, así como el alto precio de los alcoholóxidos de partida, aunque es un método versátil y se produce a baja temperatura, con lo que se evitan los fenómenos de densificación.

**Síntesis por precipitación de gel.** Consiste en la coprecipitación de un gel de hidróxido ferroso con otros hidróxidos metálicos, en presencia de un agente oxidante débil. Sus etapas son las siguientes:

a) Preparación del gel. Se hace reaccionar en disolución acuosa  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KOH}$  y  $\text{FeCl}_2$  burbujeando el sistema con argón hasta la aparición de hidróxido ferroso, precipitado gelatinoso verde oscuro, a pH aproximadamente de 13. A esta disolución se le adiciona el cloruro de bario o de estroncio, según la hexaferrita a obtener.

b) Cristalización del gel. La dispersión resultante se coloca en un horno a 90°C entre 1 y 70 horas en recipientes cerrados. Los productos de reacción son mezclas de partículas, de las cuales la mayor parte son magnéticas que se disgregan en ultrasonidos y se separan mediante un imán, decantándose el líquido con las demás partículas no magnéticas. Al aumentar el tiempo de maduración del gel, el pH disminuye y aumenta la cantidad de bario o estroncio retenido por el hidróxido (X. Fan et al., 1988).

c) Lavado. La porción de partículas magnéticas, separadas con un imán, se suspenden en agua destilada y se realizan sucesivos lavados. La formación de la ferrita depende del pH del sistema inicial, es decir, de la cantidad de potasa añadida.

La principal ventaja de este método es la eliminación de la etapa de sinterización. Por el contrario, las propiedades magnéticas de las ferritas obtenidas son muy bajas por lo que el método no presenta viabilidad industrial.

**Síntesis por microemulsión.** Una emulsión es una dispersión isotrópica, termodinámicamente estable, de dos líquidos inmiscibles estabilizados con una película interfacial. Como fase oleosa se utiliza *n*-octano y como fase dispersa una solución acuosa formada por nitratos de Ba y Fe(III); el agente surfactante es CTAB (bromuro de cetiltrimetilamonio) y 1-butanol como cosurfactante.

Las microgotas de disolución acuosa actúan como microreactores de precipitación y la interfase como barrera de crecimiento; así se precipita un carbonato de hierro y bario que se separa por centrifugación y se lava con metanol y cloroformo para eliminar el exceso de fase oleosa. Se seca a 110°C; después, se calcina a 950°C durante 12 horas para formar hexaferrita de bario.

Las temperaturas y tiempos de calcinación no pueden competir con el método cerámico convencional, siendo la única ventaja la no aparición de fases intermedias. No se ha descrito en la bibliografía nada sobre las sustituciones catiónicas para compensar las propiedades magnéticas de acuerdo con las aplicaciones posteriores (V. Pillai et al., 1992).

**Síntesis por descomposición de precursores organometálicos.** Este método se ha utilizado únicamente para la obtención de ferritas a escala de laboratorio debido al alto coste de los reactivos. El diagrama de bloques se presenta en la figura II.17; consta de las siguientes etapas:

a) Preparación de la disolución precursora y precipitación. Se han utilizado distintos compuestos organometálicos de partida (P. Ravindranathan et al., 1987) (S. Aoki et al., 1988), entre otros las mezclas estequiométricas de soluciones acuosas de malonatos alcalinotérreos y malonatos de Fe(III) (P. Bassi, 1989); la solución se concentra por calefacción en un baño de agua favoreciéndose la precipitación con adición de acetona. También se pueden preparar complejos metalo-ferrosos a partir de una disolución de nitrato metálico en una mezcla de agua y alcohol, adicionando posteriormente óxidos de 1-piridina (R.T. Richardson, 1980). Los cristales de los complejos se obtienen por enfriamiento, se filtran y se lavan a vacío con alcohol y éter.

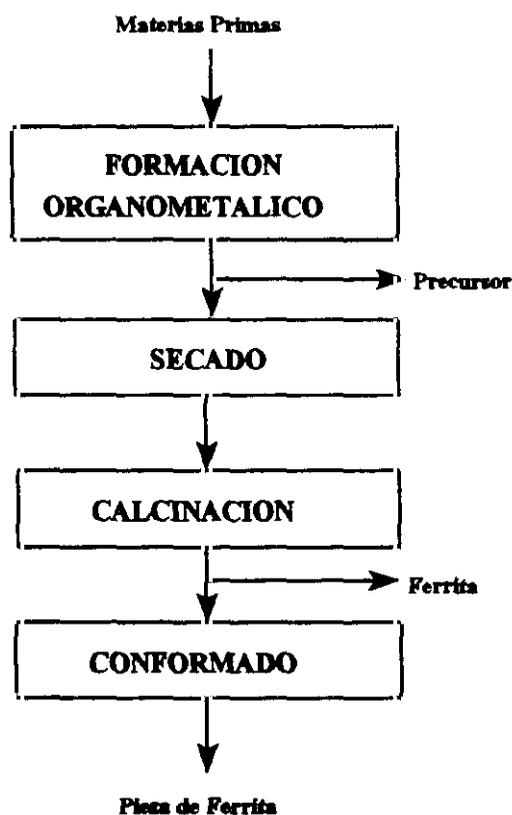


Figura II.17.- Diagrama de bloques del proceso de síntesis de hexaferritas por descomposición de precursores organometálicos.

Otra forma de preparar el polvo precursor consiste en la formación de soluciones sólidas por reacción entre una disolución acuosa de sulfatos metálicos, con relación metal/hierro de 0,5, con  $N_2H_3COON_2H_3$  ó  $N_2H_3COOH$  en  $N_2H_4 \cdot H_2O$  (P. Ravindianathan et al., 1987). Los sólidos cristalinos se pueden separar al cabo de dos días, se lavan con alcohol y se secan.

b) El polvo precursor se calcina como en el método cerámico para formar la hexaferrita.

Este método parece estar más indicado para la síntesis de ferritas tipo espinela (R.T. Richardson, 1980) (E.Mendelovici et al., 1990). Para abaratar el procedimiento se utilizan sales de hierro y metales alcalinotérreos empleando como agente acomplejante ácido cítrico: por ejemplo,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  al que se le añade  $\text{NH}_4\text{OH}$  y se mezcla con una disolución de ácido cítrico y  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; esta mezcla se calienta hasta  $100^\circ\text{C}$  para obtener una solución homogénea, formándose una fase vítrea por solidificación que se descompone con control de la oxigenación a  $360^\circ\text{C}$  y se calcina entre  $500^\circ$  y  $1100^\circ\text{C}$  (Lipka et al., 1995).

Otra variante es partir de carbonato de bario y añadir etilenglicol a la solución de citrato; la fase amorfa se descompone a  $450^\circ\text{C}$  y la hexaferrita de bario se forma a  $800^\circ\text{C}$  pasando por  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y monoferrita como intermedios. Para la hexaferrita de estroncio ésta se forma a  $700^\circ\text{C}$  por los intermedios de reacción  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{SrCO}_3$ . En ambas síntesis, hexaferrita de bario y hexaferrita de estroncio, se genera una buena distribución de tamaño de partícula. El resto de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se elimina ajustando la estequiometría o por tratamientos térmicos intermedios (R. Ardiaca et al., 1987).

También se puede partir de nitrato de bario. La disolución acuosa de ambos nitratos se mezcla con una disolución acuosa de ácido cítrico 1:1 y se adiciona  $\text{NH}_3$ , gota a gota, aumentando el pH y favoreciendo la homogeneidad. Se calienta hasta  $80^\circ\text{C}$  para eliminar el exceso de  $\text{NH}_3$ . Se añade etanol para precipitar el complejo citrato de Ba-Fe. Se filtra y se seca a  $100^\circ\text{C}$ . Este complejo se descompone a  $470^\circ\text{C}$  durante 48 horas (V.K. Sankaranarayanan et al., 1993). Se han recogido también procesos en los que se incluye Co en la ferrita para disminuir el campo coercitivo (G. Litsardakis et al., 1993)

**Método de coprecipitación.** Se sigue en los últimos años para la obtención de ferritas hexagonales, tanto de bario como de estroncio. El proceso se basa en la retención de los cationes  $\text{Ba}^{2+}$  o  $\text{Sr}^{2+}$ , como tales o formando un compuesto junto con el precipitado. En la figura II.18 se representa el diagrama de bloques. Las etapas fundamentales son las siguientes:

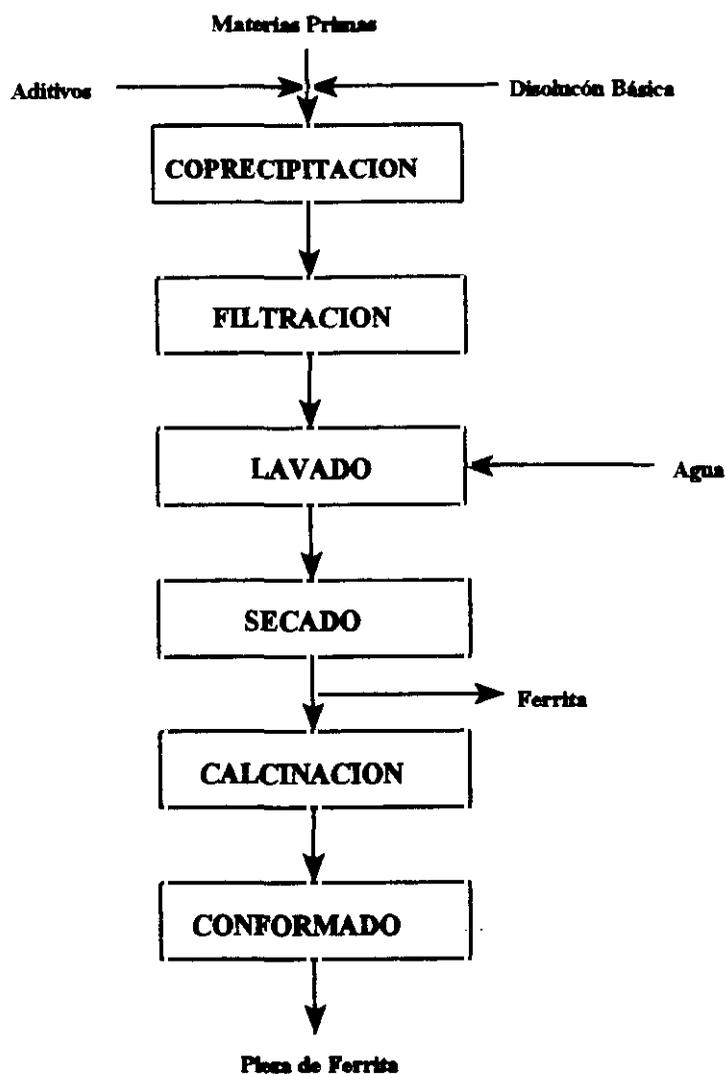


Figura II.18.- Diagrama de bloques de la síntesis de hexaferrita por el método de coprecipitación.

a) Preparación de las materias primas. Se emplean cloruros de Fe(III) y cloruros de bario o estroncio ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), aunque también pueden incorporarse cloruros de titanio o cromo para ajustar las propiedades magnéticas (C.W. Chang et al., 1990).

b) Coprecipitación. Para conseguirla se alcaliniza la solución hasta un pH óptimo con distintos agentes: NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y NH<sub>4</sub>OH o mezclas de éstos. La reacción se lleva a cabo con agitación para obtener un medio de reacción con mezcla completa.

c) Filtración y secado del precipitado. El precipitado se filtra y se seca a una temperatura no superior a los 100°C, con el fin de evitar las posibles transformaciones químicas de los precipitados húmedos.

d) Calcinación. Se realiza a temperatura comprendida entre 750° y 800°C, obteniéndose polvo de ferrita en tiempos de reacción comprendidos entre 2 y 5 horas. En esta etapa la ferrita puede aparecer junto a una pequeña cantidad de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que se elimina disolviéndola con ácido clorhídrico diluido (1:1) o por tratamientos térmicos durante la calcinación. Los polvos obtenidos tienen un tamaño de partícula cercano a las 0,2  $\mu$ m, dependiendo del tratamiento térmico y de las condiciones de operación en el proceso de coprecipitación (S.K. Date et al., 1989).

La tabla II.7 muestra un ejemplo de la evolución de la composición del polvo coprecipitado durante la calcinación realizada para la obtención de hexaferrita de estroncio (SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) (C.W. Chang et al., 1990). Los hidróxidos de hierro se transforman en óxidos y el carbonato se descompone en SrO y CO<sub>2</sub>, de forma que el SrO reacciona de forma rápida con el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para dar la hexaferrita, con lo que no se forman fases intermedias de reacción. La descomposición del carbonato comienza a 800°C (S. Kulkarni et al., 1989).

Tabla II.7.- Evolución de la composición del polvo precursor en la síntesis de SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>.

Temperatura (°C)	Tiempo (Horas)	Fases presentes	%SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>
400	2	Fe(OH) <sub>3</sub> ; SrCO <sub>3</sub>	-----
600	2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; SrCO <sub>3</sub>	-----
800	2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	67
1000	2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	87
1200	2	SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	100

e) **Prensado.** Los polvos granulados se presan después de la adición de una solución de aglomerante, normalmente polivinilalcohol al 1%.

f) **Sinterización.** Esta etapa se realiza a temperatura comprendida entre los 1150° y 1200°C durante un tiempo determinado, generalmente menor que el necesario para la calcinación.

Como ventajas del método de coprecipitación destacan:

- \* La obtención de un polvo ultrafino sin necesidad de ser molido.
- \* La homogeneidad a nivel atómico del polvo precursor, debido a la formación a partir de una disolución agitada.
- \* Los polvos obtenidos están libres de tensiones estructurales al no ser necesaria la molienda.
- \* Las partículas tienen el tamaño adecuado para ser sometidas a calcinación a temperatura moderada.
- \* En el periodo de calcinación no aparecen fases ferríticas intermedias.

La coprecipitación empleando únicamente NaOH como agente básico proporciona ferritas de mayor coercitividad, debido a la naturaleza ultrafina del polvo obtenido. La coercitividad disminuye considerablemente con el crecimiento del grano por lo que es muy importante determinar el tiempo de calcinación (S. K. Date et al., 1989).

En la coprecipitación con NaOH y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se obtiene una mezcla ultrafina de Fe(OH)<sub>3</sub> y SrCO<sub>3</sub> o BaCO<sub>3</sub> (C.W. Chang et al. 1990; K. Haneda et al., 1974). La ferrita se genera a partir de los 750°C, a la vez que se descompone el carbonato de estroncio o de bario y aumenta la pureza con el tiempo de calcinación a una temperatura fija.

Al igual que ocurre en los otros métodos pueden introducirse sustancias que mejoren las propiedades físicas y magnéticas del producto final; por ejemplo, se pueden añadir cloruros de Cr y Ti para aumentar la coercitividad, aunque disminuyen la remanencia y la saturación magnética. Los cationes Cr<sup>3+</sup> y Ti<sup>3+</sup> actúan como inhibidores del crecimiento de grano y, por tanto, de partículas multidominio; también se puede añadir Al y Ga (K. Haneda et al., 1974).

Existe una variante en el método de coprecipitación basada en la mejora que se produce en el método cerámico al utilizar una matriz de NaCl-KCl, que hace desaparecer intermedios de reacción y alcanzar propiedades magnéticas superiores a menor temperatura. El origen de este estudio fue la mejora de la dispersión en medio orgánico para la fabricación de materiales de registro magnético. Se supone que el NaCl se fija en la frontera de grano, separando partículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y originando defectos en su estructura, y de esta forma la hexaferrita mejora la dispersabilidad disminuyendo la temperatura de reacción en la etapa de calcinación (H. Sakai et al., 1992). Así se puede coprecipitar con NaOH una disolución mezcla de  $\text{BaCl}_2$  y  $\text{FeCl}_2$  a la que se le añade NaCl-KCl; para evitar la eliminación de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Cl}^-$  por lavado la solución alcalina se concentra por evaporación. La etapa de calcinación se realiza entre  $850^\circ$  y  $1100^\circ\text{C}$ , durante periodos comprendidos de 1 a 4 horas; después de la etapa de calcinación es necesario lavar el producto para eliminar el exceso de NaCl (T. Chin et al., 1993). El NaCl además de reducir la temperatura y el tiempo de calcinación asegura la densificación y el desarrollo microestructural de la hexaferrita (R. Arendt, 1973; A. Bagul et al., 1992; H. Sakai et al., 1992).

El interés por la recuperación de los altos contenidos de hierro presentes en la lejía de decapado mediante oxiprecipitación y las excelentes propiedades del producto precipitado permiten suponer que si se introduce la sal de bario y de estroncio a la lejía residual en la proporción adecuada se recuperará el contenido en hierro de la lejía y el producto precipitado será un excelente polvo precursor para sintetizar hexaferritas, ya que se obtiene un polvo ultrafino que no necesita ser molido por lo que estará libre de tensiones estructurales, es homogéneo a nivel atómico al producirse partiendo de una disolución agitada y la proporción de fase amorfa permite ser sometido a calcinación a temperatura moderada.

Mediante un proceso de coprecipitación durante la oxiprecipitación, que se puede denominar oxiprecipitación de la lejía, se puede obtener un producto que a pH elevados será bastante amorfo y, por ello, muy reactivo en la etapa de calcinación, no apareciendo intermedios de reacción ya que la presencia de fases secundarias son debidas esencialmente a problemas de heterogeneidad en el seno de los precipitados.

El análisis por microscopía electrónica de transmisión de muestras de precipitados en experimentos realizados por varios autores muestran que los constituyentes no son totalmente homogéneos (H. Zagnazi et al, 1993). Aun así, el método de coprecipitación es el que proporciona mayor homogeneidad química a escala atómica, debido a la buena mezcla de las disoluciones (K. Haneda et al, 1987).

Este proceso, además, permite incorporar distintos cationes para fabricar hexaferritas con propiedades específicas. La excepcional calidad de los productos obtenidos por oxiprecipitación aconseja profundizar en el análisis del proceso de coprecipitación.

### **II.3.- COPRECIPITACION QUIMICA**

La coprecipitación se define como la retención por un precipitado de sustancias solubles, no eliminables por lavado, ya sea por un proceso químico o físico. El alcance de la coprecipitación depende de la naturaleza de los reactantes, de su valencia, del área superficial disponible para la adsorción, de la velocidad de la reacción, de la temperatura, del tiempo de digestión o reposo y de la forma de adición de reactivos, entre otros parámetros que es necesario optimizar.

Puede existir coprecipitación también, por mezcla de cristales o por oclusión, mientras que la adsorción es un proceso por el que la sustancia queda retenida sobre la superficie del cristal por la acción de fuerzas físicas. Cuando el precipitado y otro producto precipitan conjuntamente, sin interacción de una sobre las otras, se forma una solución sólida conocida como mezcla de cristales.

#### **II.3.1.- Mecanismos de coprecipitación**

Se ha propuesto la siguiente clasificación para los fenómenos de coprecipitación (I. Kolthoff et al., 1952):

- Adsorción de iones en la superficie del precipitado. El rendimiento de coprecipitación aumenta con la superficie específica del precipitado.
- Oclusión o arrastre por incorporación de iones y/o solvente durante el proceso global de precipitación.
- Postprecipitación. Este modo de coprecipitación, íntimamente asociado con la adsorción superficial, solo tiene importancia si se deja el precipitado en contacto con las aguas madres durante excesivo tiempo. En este caso la sustancia precipita después de la formación del precipitado primario. En ausencia de precipitado primario, el constituyente postprecipitado se separa de la solución sobresaturada de forma extremadamente lenta, lo que indica que su precipitación está inducida por el precipitado primario (I. Kolthoff, 1932).

Tradicionalmente, la coprecipitación se ha estudiado en la obtención de productos precipitados puros, para evitar la contaminación. Evidentemente, en sentido contrario, la coprecipitación puede usarse para la separación de vestigios de sustancias presentes en la solución; por ejemplo, puede coprecipitarse cuantitativamente con cloruro de hierro una cantidad de bario o estroncio en disolución. El precipitado que se encuentra en mayor proporción cuantitativa se denomina portador.

**Adsorción superficial.** La adsorción supone la formación de una capa iónica primaria retenida fuertemente y una capa contraiónica, con ligaduras más débiles, a la superficie de las partículas del precipitado. Como consecuencia los iones son arrastrados por el precipitado (L. Gordon et al., 1959; F. Schneider et al., 1937).

La adsorción se explica por el hecho de que los iones o moléculas, dispuestos sobre la superficie de la fase sólida, se hallan en distintas condiciones que las partículas situadas en el interior (I. Kolthoff et al., 1952). Las partículas situadas en el interior están unidas con las vecinas en todas las direcciones, de modo que las fuerzas que actúan entre ellas se compensan recíprocamente; por el contrario, las partículas de la capa superficial están equilibradas únicamente por fuerzas dirigidas al

interior de la sustancia, que se hallan en el plano de la propia superficie, con lo que se crea un campo formado por fuerzas electrostáticas producidas por una valencia residual que puede atraer iones o moléculas de las sustancias disueltas. Con el fin de visualizar este fenómeno se representa la figura II.19.

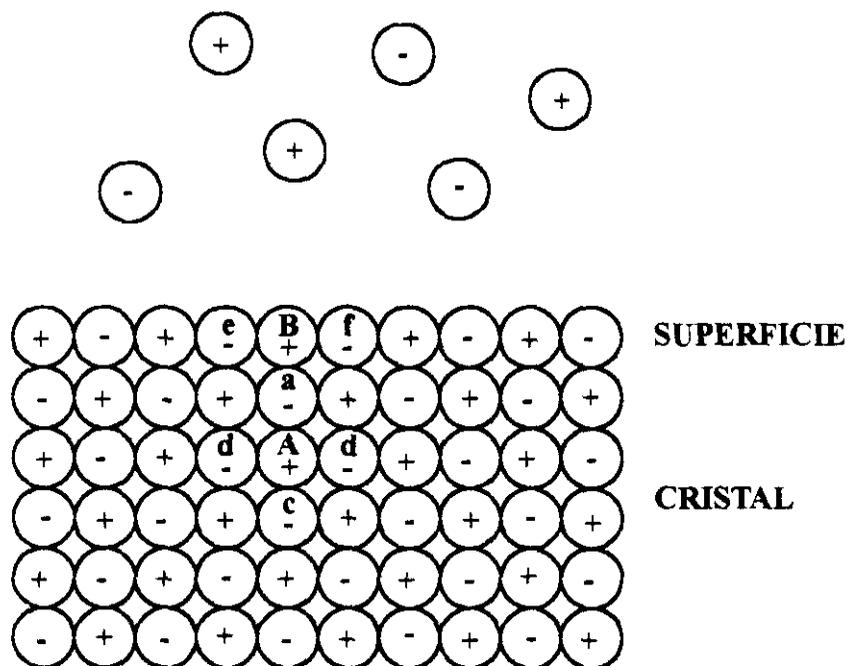


Figura. II.19.- Sección de un cristal.

En consecuencia, los iones positivos situados en la superficie de la red tienen una valencia residual que puede atraer iones negativos. Atraerá preferentemente a los iones negativos que componen el precipitado, puesto que las fuerzas que actúan entre los iones de la red son mayores: por la misma razón, los iones negativos de la superficie atraerán a los iones positivos que se pueden incorporar a la red, que aún están en solución. Si los cationes de la red presentes en la solución son atraídos y adsorbidos sobre la superficie, también serán atraídos y adsorbidos sobre ella un número equivalente de iones extraños, ya que de otra manera la solución adquiriría una carga negativa libre y la superficie una carga positiva, lo que es imposible.

Desde el punto de vista práctico, lo más importante es considerar que un precipitado adsorbe sales que contienen el anión o el catión de la red y que la facilidad para adsorber, por lo general, aumenta a medida que disminuyen la solubilidad y la disociación electrolítica del compuesto adsorbido. Si la disolución no contiene iones comunes con el precipitado la adsorción viene regida por la regla de Paneth-Fajans-Hahn que dice: “el ion adsorbido con más intensidad es el que forma el compuesto menos soluble con algunos de los iones del precipitado” (F. Schneider et al., 1937).

La coprecipitación por adsorción superficial reviste particular importancia cuando las partículas del portador son de tamaño coloidal, por la enorme superficie activa que puede presentar (I. Kolthoff, 1932). Al trabajar con sales ferrosas y férricas, debido a sus propiedades como floculante, este hecho presenta singular importancia en la experimentación que se plantea con posterioridad. Asimismo, en la bibliografía, se demuestra experimentalmente que la adsorción superficial sólo es importante en el caso de precipitados amorfos y coloidales (F. Schneider et al., 1937).

La adsorción se rige por el equilibrio dinámico entre el precipitado y la solución que lo rodea e implica que la velocidad con la que los iones de la red abandonan la superficie es igual a la velocidad con la que los iones de la solución se depositan de nuevo sobre aquélla, alcanzándose el estado estacionario.

Consideremos la precipitación de cloruro de hierro con cloruro de bario. Al margen de las condiciones de oxiprecipitación, los iones bario son fuertemente atraídos por los oxihidróxidos de hierro, sobre todo si se disminuye considerablemente la solubilidad de la sal de bario, y también debido a que los óxidos de hierro y bario son muy poco solubles. Los iones cloro, por otra parte, no tienen tendencia a ser adsorbidos, ya que el sólido portador será los hidróxidos y oxihidróxidos de hierro con lo que se habrá alcanzado el producto de solubilidad del hidróxido de hierro y, con posterioridad, el del hidróxido de bario.

Supongamos que “e” y “B” en la figura II.19 representan, respectivamente, un ion cloruro y un ion hierro y que, en cierto momento, ambos abandonan la superficie del precipitado pasando a la solución. Habrá una tendencia pronunciada a que en el sitio vacante se depositen iones nuevamente

y puede suceder que en vez de un ion hierro se deposite, en “B”, un ion bario, y en “e” un ion oxígeno debido al fuerte medio básico existente. Como resultado de esta reacción superficial los iones hierro de la superficie se reemplazan parcialmente por iones bario produciéndose la adsorción. Este tipo de adsorción por intercambio tiene lugar a pesar de que no se haya alcanzado el producto de solubilidad del cloruro de bario y puede ocurrir incluso cuando el ion adsorbido no se adapte a la red cristalina.

**Oclusión.** Se entiende el confinamiento físico de una pequeña porción de las aguas madres en huecos o grietas que se forman durante el crecimiento rápido y coalescencia de los cristales, o el arrastre por incorporación de iones e incluso solvente durante la formación de un precipitado (I. Kolthoff et al., 1952; F. Schneider et al., 1937). Cabe destacar que la sustancia ocluida se capta durante el crecimiento del cristal y puede dar lugar a imperfecciones en la red cristalina (I. Kolthoff, 1932).

La oclusión se distingue de la adsorción en que las impurezas coprecipitadas no se hallan en la superficie del portador sino en el interior de las partículas. Puede ocurrir por diversas causas: captura de impurezas en el proceso de cristalización, adsorción en el proceso de cristalización y/o formación de compuestos químicos entre el precipitado y las impurezas coprecipitadas.

La impureza coprecipitada por oclusión puede incorporarse a la red cristalina del portador, considerándose que se ha producido una adsorción durante el crecimiento cristalino; en este caso se dice que se ha formado una solución sólida o de cristales mixtos en el cual un átomo o ion M se reemplaza por otro átomo o ion N. Este cristal también puede ser descrito como una solución sólida de M y N. La incorporación de N puede estar presente sin ocupar sitios atómicos o iónicos normales, sino que se encuentra entre las partículas de la red formándose una solución sólida intersticial. En la literatura se presentan evidencias de que muchas sustancias pueden coprecipitar en cierto grado con el cristal huésped en forma de solución sólida aún cuando esto no sería de esperar por la similitud de tamaño o fórmula (I. Kolthoff et al., 1952); por esto se pueden distinguir dos tipos de mezcla de cristales: isomorfa y de cristales anómala. Para obtener una mezcla de cristales isomorfa es necesario que la estructura del cristal sea del mismo tipo o muy próxima en la posición de los átomos dentro de la celda unidad; para ello, el radio de los cationes y aniones debe ser semejante y el compuesto debe incorporarse en más de un 5% al precipitado en forma de solución sólida.

En nuestro caso el ion férrico tiene un radio iónico de  $0,45 \cdot 10^{-8}$  m. y el radio iónico de bario es de  $1,35 \cdot 10^{-8}$  m. lo que supone una dificultad en el reemplazamiento del  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Ba}^{2+}$ .

Al igual que en el proceso de adsorción, la oclusión se comporta como un equilibrio cinético. Si el componente A actúa como portador y B es la sustancia que coprecipita resulta:

$$\left( \frac{[B]}{[A]} \right)_{\text{sólido}} = D \left( \frac{[B]}{[A]} \right)_{\text{solución}} \quad [\text{II.4}]$$

en la que: D, es el coeficiente de distribución homogénea.

Si  $x$  es la cantidad de B que está en la solución, e  $y$  la cantidad de A que está en la solución y,  $a$  y  $b$  son las cantidades originales de las sustancias A y B respectivamente se obtendrá que:

$$\left( \frac{x-a}{b-y} \right)_{\text{sólido}} = D \left( \frac{x}{y} \right)_{\text{solución}} \quad [\text{II.5}]$$

Si se considera que durante la precipitación del portador se alcanza el equilibrio cinético entre los iones en solución y los iones sobre la superficie sólida mientras se forma una nueva capa, eliminando los efectos de recristalización y difusión, conduce a una distribución heterogénea del compuesto B en el precipitado, salvo que D valga la unidad. Con la formación de cada nueva capa es válida la ecuación [II.4]; si D es distinto de la unidad, la relación entre las cantidades de A y B presentes originalmente en la solución varía continuamente durante la formación del precipitado obteniéndose la ecuación diferencial:

$$\frac{d(a-x)}{d(b-y)} = \frac{dx}{dy} = \lambda \frac{x}{y} \quad [\text{II.6}]$$

donde  $\lambda$  es constante para un sistema dado. Integrando la ecuación diferencial anterior entre los límites  $a$  y  $b$  y la concentración final  $x$  e  $y$  resultará:

$$\text{Ln } \frac{a}{x} = \lambda \text{Ln } \frac{b}{y} \quad [\text{II.7}]$$

donde  $\lambda$  representa el coeficiente de distribución heterogénea.

En condiciones ideales D y  $\lambda$  son numéricamente iguales. Si D o  $\lambda$  son mayores que la unidad aumenta la cantidad de impureza coprecipitada, mientras que cuando D o  $\lambda$  son menores que la unidad sucede lo contrario. El enriquecimiento en la impureza coprecipitada es mayor en condiciones de distribución heterogénea que en condiciones de distribución homogénea, tal y como se representa en la figura II.20.

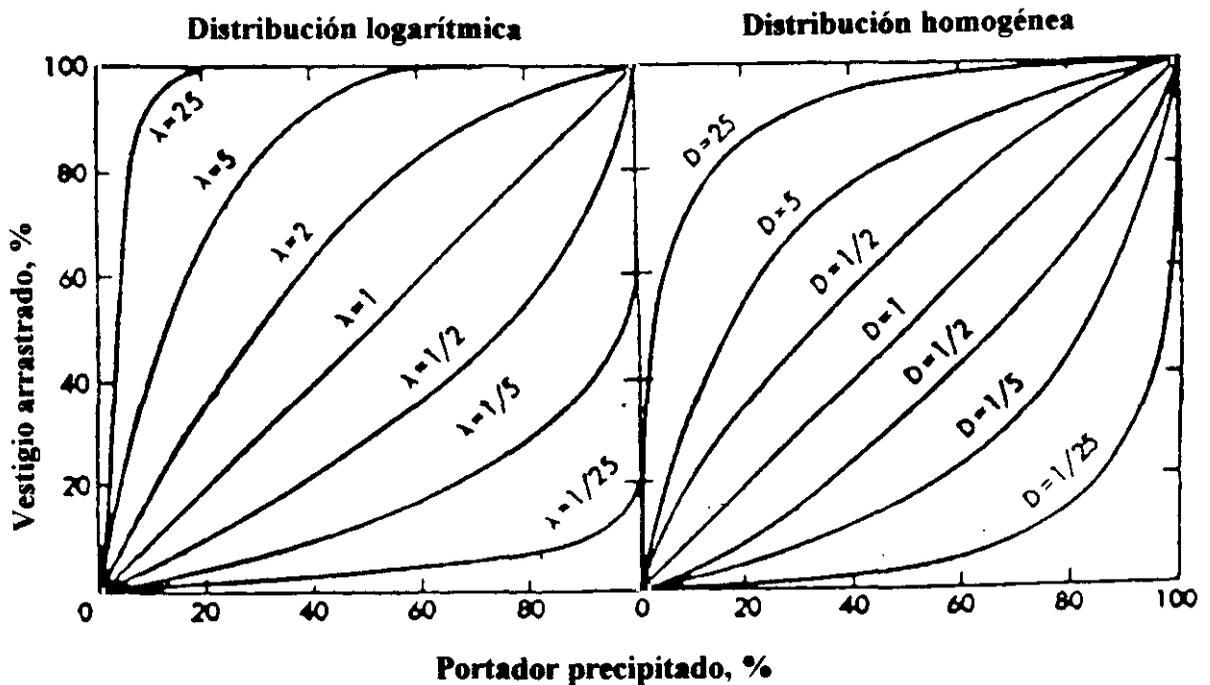


Figura II.20.- Valores de D y  $\lambda$  en condiciones de distribución heterogénea y homogénea.

Los coeficientes D y  $\lambda$  se aproximan a la unidad cuando la sobresaturación es muy grande durante la precipitación, lo que supone que los iones se incorporan al precipitado en la misma relación en que están presentes en la solución. Los precipitados formados por mezcla rápida de las soluciones

de reactantes concentradas están, por lo general, contaminados, formándose cristales muy imperfectos y sometidos a recristalizaciones por envejecimiento (I. Koltoff et al., 1938).

En el sistema  $\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{Ba}^{2+}$  la sustancia coprecipitada forma lentamente un compuesto químico con el precipitado original, por envejecimiento del hidróxido férrico con cationes divalentes. Aparentemente, estos cationes son capaces de formar ferritos con el hidróxido férrico, incluso a bajas temperaturas.

Se puede concluir que la coprecipitación es un fenómeno de adsorción en el que, independientemente del mecanismo por el que se produce, las variables que influyen son similares y la ubicación física de las impurezas determinan el modo de coprecipitación; por ello, al estudiar las variables críticas en la coprecipitación se refieren al fenómeno físico conjunto tanto de adsorción como de oclusión.

### **II.3.2.- Variables críticas en el fenómeno de coprecipitación.**

La coprecipitación depende de numerosos parámetros tales como: la concentración de las disoluciones, la solubilidad, la temperatura de precipitación, el pH, la velocidad de adición de agente básico, la velocidad de agitación, el método de filtración y lavado, todos ellos factores críticos tanto para el tamaño como para la forma y naturaleza de las partículas coprecipitadas (S. Kulkarni et al, 1989), (A. Bagul et al, 1992), (S. Hee et al, 1982).

En consecuencia, si se pretende conseguir las ventajas que presenta el método de coprecipitación con respecto a los otros métodos de obtención de hexaferritas para obtener polvos finamente divididos y homogéneos en cuanto a la mezcla de óxidos hay que reducir la temperatura de calcinación y acotar los tiempos de reacción.

A continuación se estudian los efectos de las variables críticas.

**Solubilidad de las sustancias en el medio de reacción.** Si se considera la adsorción de distintas sales, ésta se reduce a medida que disminuye la solubilidad de la sal del metal alcalinotérreo. Según la ley de Paneth-Fajans-Hans, los compuestos con el constituyente con carga opuesta a la red son muy poco solubles en la solución en cuestión y son muy adsorbidos por la red iónica (F. Schneider et al, 1937); por tanto, la fuerza de adsorción con que los iones del entramado cristalino atraen a los coprecipitados depende de la solubilidad del compuesto formado con el ion opuesto (J. Johnston et al, 1911).

**pH.** A medida que aumenta el pH el rendimiento de coprecipitación aumenta, debido a que con la basicidad los cristales se cargan negativamente, produciendo la adsorción u oclusión e incrementando, en consecuencia, la coprecipitación de metales.

**Temperatura.** La adsorción es un proceso exotérmico y, por consiguiente, el descenso de la temperatura favorece su evolución; así, el efecto de la temperatura en la coprecipitación hace que, a medida que aumenta ésta el porcentaje de coprecipitación disminuya. Asimismo, es importante considerar que un incremento de la temperatura contribuye a la desorción, disminuyendo, por tanto, el rendimiento de los procesos de coprecipitación.

Por otra parte, precipitar en caliente, en general, hace que aumente la solubilidad de todos los componentes y, con ello, disminuye la tendencia hacia la sobresaturación momentánea y la formación de partículas coloidales con lo que disminuye las fuerzas de atracción selectivas sobre las cuales está basada la ley de Paneth-Fajans-Hahn.

En la bibliografía se recogen ecuaciones que relacionan el coeficiente de distribución heterogénea con la temperatura, demostrándose que a elevadas temperaturas el coeficiente de distribución heterogénea toma valores pequeños, además de formar cristales más grandes y perfectos, disminuyendo las posibilidades de coprecipitación (L. Gordon et al, 1959).

**Concentración de las sustancias en el medio de reacción.** Con todos los demás factores constantes, el ion presente en mayor concentración será adsorbido preferentemente. La cantidad de ion adsorbida no es proporcional a la concentración, pero concentraciones mayores de la sustancia disuelta su adsorción sobre el precipitado aumenta lentamente (H. Ayres, 1970).

De la isoterma de adsorción se deduce que:

- Al aumentar la concentración de la sustancia en la disolución crece la cantidad absoluta de la sustancia adsorbida.
- Al aumentar la concentración de la sustancia en la disolución la cantidad de sustancia adsorbida tiende a un valor finito determinado.

**Crecimiento de los cristales. Velocidad de precipitación. Velocidad de adición de reactivos.** En las precipitaciones muy rápidas el coeficiente de distribución heterogéneo se aproxima a la unidad, por lo que se produce una sobresaturación muy grande aumentando la coprecipitación por oclusión (J. Johnston et al, 1911).

El aumento rápido de la precipitación origina cristales pequeños y, en el mismo orden que aumenta la superficie aumenta la facilidad de adsorción sobre la superficie del precipitado. Además, se ha comprobado que un producto peor cristalizado mejora la velocidad de difusión debido a que tiene mejor contacto con las partículas vecinas (J. Beretka et al, 1968).

También se ha demostrado experimentalmente que si se añade la disolución alcalina sobre la disolución reactante primero lentamente, hasta neutralizar la disolución, y después rápidamente, se provoca una precipitación instantánea. Además, este mecanismo de precipitación instantáneo permite obtener una mezcla íntima de los constituyentes iniciales, a nivel atómico (H. Zagnazi et al, 1993). Se podría pensar que la realización de una precipitación instantánea, vertiendo la mezcla reactiva sobre la disolución básica, podría mejorar la coprecipitación, porque favorecería la precipitación rápida y simultánea de los constituyentes en una disolución homogénea; sin embargo, se ha demostrado experimentalmente que la naturaleza del precipitado se modifica en estas condiciones de operación (H. Zagnazi et al., 1993).

**Radio iónico y mezcla iónica.** La adsorción se caracteriza por una selectividad muy definida que consiste en el hecho de que un adsorbente, siendo todas las demás condiciones iguales, adsorbe ciertos iones con preferencia a otros (I. Kolthoff et al, 1952). El radio iónico tiene un papel significativo en la coprecipitación: la formación de cristales isomorfos depende de las semejanzas entre los radios iónicos, de las propiedades químicas y del tamaño de los iones coprecipitados. Los coeficientes de distribución decrecen con el descenso del radio iónico; por lo tanto, al disminuir el radio iónico disminuye la proporción de sustancia coprecipitada.

Incluso los iones que tienen pequeñas semejanzas químicas pueden formar mezclas de cristales anómalos si la diferencia entre sus radio iónicos no es excesiva, generalmente de un 15%. Estas sustituciones no se limitan a iones de igual carga (I. Kolthoff, 1932).

**Tipo de digestión.** La digestión o reposo de la suspensión produce la formación de cristales más grandes y más perfectos disminuyendo, a su vez, la cantidad de ion adsorbido durante la coprecipitación (H. Ayres, 1970).

**Superficie de adsorbente.** La sustancia adsorbida es directamente proporcional a la superficie total del adsorbente. En el caso de precipitados cristalinos y, en particular, los de cristales grandes, cuya superficie total es mucho más reducida, la adsorción es de menor importancia si se compara con otros tipos de coprecipitación.

### **III.- PARTE EXPERIMENTAL**

En este capítulo se detalla el procedimiento seguido para la obtención de los oxiprecipitados de hierro y los resultados de la caracterización estructural del polvo precursor. Posteriormente se estudia el proceso de obtención de las hexaferritas de bario y estroncio y se presentan los resultados obtenidos en su caracterización, tanto estructural como magnética.

### III.1.- OBTENCION DEL POLVO PRECURSOR DE HEXAFERRITA MEDIANTE OXICOPRECIPITACION.

#### III.1.1.- Selección de las variables del proceso.

Para realizar los experimentos sistemáticos de obtención del polvo precursor se preparó una lejía clorhídrica con 50 g/l de hierro disolviendo 178 g de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en un litro de agua destilada a la que se le añade 18.24 g de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ó 19.91 g de  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , según el experimento, lo que supone una relación molar de 12 para Fe/Ba o Fe/Sr.

Las condiciones de operación elegidas fueron las siguientes:

\* **pH.-** El intervalo de variación ensayado se encuentra comprendido entre 10 y 14 unidades de pH, que es donde se consigue coprecipitar la mayor cantidad de bario y estroncio.

Este parámetro influye sobre la cristalinidad del producto de tal forma que cuando es muy baja se incrementa la velocidad de difusión volumétrica durante la calcinación del polvo precursor, ya que se facilita el contacto con las partículas vecinas (J. Beretka et al., 1968). Además, en el intervalo de pH seleccionado se obtienen mayoritariamente productos amorfos con las consecuentes ventajas en la etapa posterior de calcinación. En la bibliografía se describe el aumento de la superficie específica del sólido al reducirse el tamaño de partícula cuando se trabaja a un pH elevado (H. Hibst, 1982).

\* **Temperatura.-** Las temperaturas ensayadas fueron 20°, 45° y 70°C, ya que es el intervalo al que se realiza el proceso industrial de decapado del acero con disoluciones de ácido clorhídrico.

\* **Sal alcalinotérrea.-** La obtención del polvo precursor se realiza para que el producto de su posterior calcinación proporcione compuestos puros del tipo  $\text{MO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ , en los que M es Ba o Sr. El empleo de disoluciones de las sales cloruradas de bario y estroncio evita la precipitación de sales mixtas.

\* **Parámetros experimentales constantes.**- La revisión bibliográfica y los estudios experimentales previos realizados en el departamento permiten afirmar que los parámetros: relación hierro/metal alcalinotérreo, velocidad de adición de agente básico, velocidad de agitación, tipo de difusor de agente oxidante y naturaleza del agente oxidante, junto con los acotados en los párrafos anteriores, rigen la microestructura del polvo precursor y, por tanto, deben ser seleccionados para cada experimento (J. García, 1995).

La *relación hierro-metal alcalinotérreo* en la disolución inicial es la estequiométrica para la formación de la hexaferrita para evitar la aparición de impurezas del tipo  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en el polvo precursor calcinado, ya que los valores de saturación magnética aumentan al disminuir la presencia de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (H. B. Beer. et al., 1958; J. Beretka et al., 1968; E. Lucchini et al., 1983; Ch. Lin, 1990; G.Tompson et al., 1990).

Como *agente básico* se ha utilizado una disolución 10 M de hidróxido sódico saturada de carbonato sódico, para evitar la carbonatación incontrolada. La elección de NaOH se justifica por su bajo coste y por la incorporación de iones sodio que favorecen el proceso de calcinación (A. Bagul et al., 1992). El carbonato sódico disminuye la solubilidad de los hidróxidos de los metales alcalinotérreos formados, lo que incrementa las retenciones por coprecipitación. La concentración de NaOH se mantiene elevada para que el volumen de disolución sea el menor posible y se pueda controlar el pH con facilidad.

A efectos prácticos cabe indicar que se debe añadir siempre el agente básico sobre la disolución a coprecipitar; el cambio en el orden produce un descenso considerable de la coprecipitación (F. Schneider et al., 1937).

La *velocidad de adición de agente básico* se selecciona entre valores de 3 a 4 ml/min., con el fin de obtener mezclas de compuestos de hierro e hidróxidos alcalinotérreos (bario o estroncio según el experimento) eliminando la posible influencia de la sobresaturación local en el seno de la disolución (A. Bagul et al., 1992).

En cuanto a la *velocidad de agitación* cabe indicar que la variación de su intensidad durante la precipitación no produce cambios apreciables en los coeficientes de distribución; sin embargo, la ausencia de agitación produce una marcada variación. El valor óptimo para eliminar la mayor cantidad de hierro de la lejía de decapado, según trabajos anteriores, es de 750 rpm (C. Negro, 1993).

El *agente oxidante* del Fe(II) es aire con un caudal de 5 l/min. Su fin es transformar el Fe(II) a Fe(III) ya sea en disolución o en estado sólido y, en función del pH alcanzado, precipitar distintos compuestos de hierro en cualquiera de sus estados de oxidación. (M. Kiyama et al., 1972; C. Negro, 1993). Se ha elegido un difusor de placa porosa, ya que el tamaño de burbuja generado es el óptimo para un buen contacto entre las fases sólida, líquida y gaseosa.

En la tabla III.1 se resumen las variables de operación en la experimentación sistemática realizada para la obtención del polvo precursor de ferrita.

Tabla III.1.- Variables de operación en la oxiprecipitación.

PARAMETRO	VALOR	TIPO
pH	10-11-12-13-14	VARIABLE
Temperatura (°C)	20-45-70	VARIABLE
Agente básico	NaOH+Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CONSTANTE
Velocidad de adición de agente básico (mL/min.)	3-4	CONSTANTE
Velocidad de agitación (rpm)	750	CONSTANTE
Agente oxidante	Aire	CONSTANTE
Caudal de oxidante (l/min)	5	CONSTANTE

### III.1.2.- Instalación experimental para la oxiprecipitación de lejías ferrosas.

La experimentación sistemática para la obtención de polvo precursor de hexaferrita se realizó en la instalación esquematizada en la figura III.1. Consiste en un reactor de vidrio de forma esférica con una capacidad máxima de dos litros y hendiduras en el cuerpo que actúan de tabiques deflectores para mejorar la mezcla. Se cierra con una tapa provista de 5 aberturas a través de las cuales se introducen el difusor, el agitador, el termómetro, el condensador y el sistema de adición de agente básico.

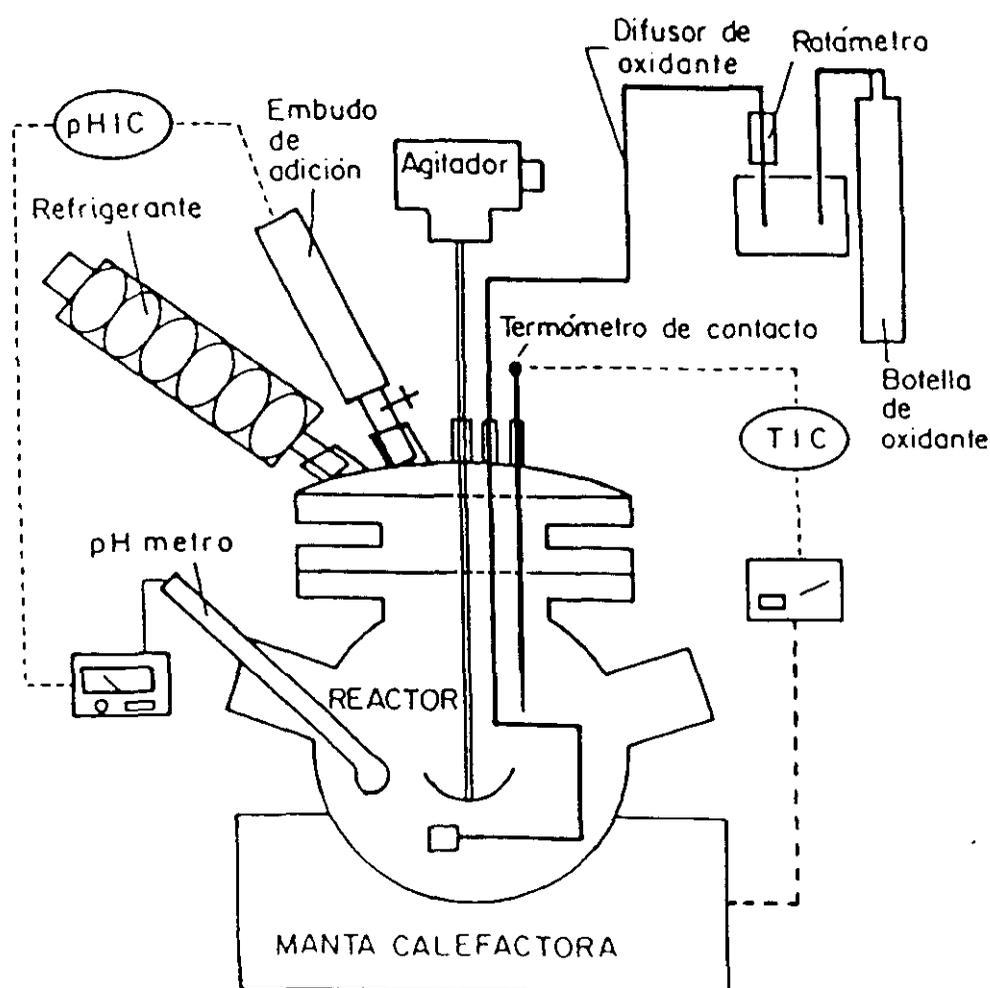


Figura III.1.- Esquema de la instalación experimental.

La temperatura de reacción se determina con un termómetro de contacto que, unido a un controlador, la mantiene constante para cada ensayo regulando la calefacción con una manta eléctrica. El pH se mide con un electrodo introducido en el reactor. El difusor del agente oxidante está constituido por un tubo de vidrio que en su tramo final se divide en tres difusores de placas porosas con el fin de incrementar el contacto gas-líquido. Para obtener la perfecta homogeneización de la mezcla reaccionante se emplea un agitador de vidrio, en forma de áncora, accionado por un motor eléctrico. El condensador de reflujo de bolas evita las posibles pérdidas de reaccionantes por evaporación. El caudal de la corriente de agente oxidante se controla mediante un rotámetro, previamente calibrado.

### **III.1.3.- Método de operación.**

Un litro de la mezcla reactiva constituida por la lejía clorhídrica y la sal del metal alcalinotérreo (bario o estroncio) se introduce en el reactor donde se agita y calienta hasta la temperatura de trabajo. La reacción se inicia con el paso del agente oxidante y la adición del agente básico hasta lograr el pH prefijado para cada experimento; el final de la reacción se confirma cuando el pH de la disolución se mantiene constante durante un periodo de 15 minutos sin adicionar agente básico.

Se filtra la suspensión obtenida, reservándose una muestra de las aguas madres para posterior estudio. La filtración se debe realizar inmediatamente después de finalizada la coprecipitación, ya que mantener los precipitados cristalinos en contacto con la solución tiene efectos negativos: se reduce la superficie del precipitado y se disuelven los cristales pequeños y se pueden producir oxidaciones superficiales por el oxígeno atmosférico.

No se lavan los precipitados con el fin de mantener el cloruro sódico que actuará como fundente en la etapa de calcinación para la obtención de hexaferrita.

El precipitado se seca en estufa a 50°C y, posteriormente, se disgrega el producto obtenido. Se debe evitar una molturación exhaustiva y violenta para no provocar la deformación y ruptura de las estructuras cristalinas de los productos, que reducirían las propiedades magnéticas

(R. Tenzer, 1963; H. Hibst, 1982). Así, se dispone de un producto constituido mayoritariamente por: óxidos y oxihidróxidos de hierro, hidróxidos de bario y/o estroncio y carbonatos metálicos, además del NaCl, cuya composición cuantitativa dependerá de las condiciones de operación en que se realiza la oxiprecipitación.

El diagrama de bloques que se representa en la figura III.2, resume el método seguido para obtener el polvo precursor de hexaferrita.

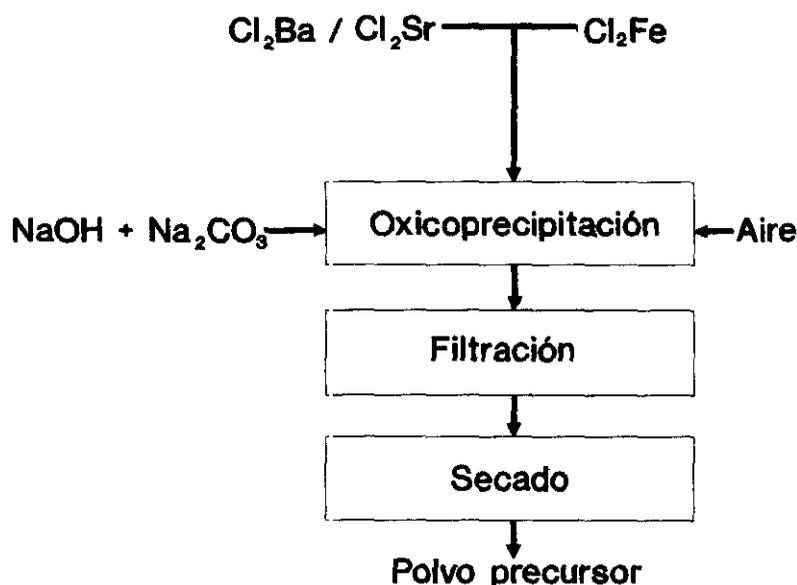


Figura III.2.- Método de obtención del polvo precursor de hexaferrita.

### III.1.4.- Resultados experimentales.

#### III.1.4.1.- Consumo de agente básico.

En las tablas III.2 y III.3 se recogen los consumos de agente básico para los distintos experimentos de oxiprecipitación. Se observa como al llegar a los valores de pH más altos el gasto de agente básico aumenta considerablemente. A las temperaturas de 45° y 70 °C no se llegó a pH 14 debido a que el volumen de agente básico necesario es demasiado elevado como para que el proceso tenga viabilidad económica.

Tabla III.2.- Volumen de sosa consumido en los experimentos de oxiprecipitación con bario, en ml.

pH	TEMPERATURA (°C)		
	20	45	70
10	163	170	171
11	188	180	181
12	176	185	237
13	183	507	700
14	900	-----	-----

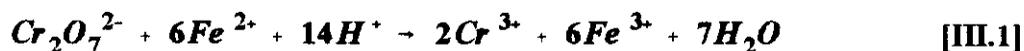
Tabla III.3- Volumen de sosa consumido en los experimentos de oxiprecipitación con estroncio, en ml.

pH	TEMPERATURA (°C)		
	20	45	70
10	179	167	174
11	166	175	183
12	179	187	246
13	228	366	499
14	900	-----	-----

Como puede observarse, a valores de pH iguales a 13 se produce un aumento brusco del consumo de agente básico, tanto para las disoluciones con bario como para las de estroncio. El incremento se hace aún más brusco al aumentar la temperatura.

#### III.1.4.2.- Contenido de hierro(II) residual en las lejías.

La determinación del  $Fe^{2+}$  que no ha reaccionado se realiza por dicromatometría sobre las aguas madres, después de la filtración; la reacción que tiene lugar en la valoración es:



Como indicador se utiliza la difenilamina disuelta en  $H_2SO_4$  y, en presencia de  $H_3PO_4$ , que fija los iones  $Fe^{3+}$  formados durante la reacción, en un complejo  $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$ , disminuyendo el potencial de oxidación-reducción de este par redox (V. Alexèiev, 1978).

Substrayendo la concentración determinada de  $\text{Fe}^{2+}$  en las aguas madres a la cantidad inicial de  $\text{Fe}^{2+}$  (teniendo en cuenta siempre la dilución por el agente básico añadido), se puede conocer el contenido en hierro en el polvo precursor. En las tablas III.4 y III.5 se indica el porcentaje de  $\text{Fe}^{2+}$  recuperado de la lejía -el porcentaje de hierro precipitado- para los distintos ensayos.

Tabla III.4. -  $\text{Fe}^{2+}$  precipitado en los experimentos de oxiprecipitación con bario, % en peso.

pH	TEMPERATURA (°C)		
	20	45	70
10	91.9	85.4	96.5
11	94.0	94.1	97.0
12	95.3	93.5	97.0
13	97.6	100	100
14	100	-----	-----

Tabla III.5. -  $\text{Fe}^{2+}$  precipitado en los experimentos de oxiprecipitación con estroncio, % en peso.

pH	TEMPERATURA (°C)		
	20	45	70
10	87.0	82.5	95.9
11	90.7	90.6	97.0
12	94.1	96.4	100
13	97.0	100	100
14	100	-----	-----

De estas tablas se deduce que la presencia de los metales alcalinotérreos no influye en los porcentajes de eliminación de hierro. Los rendimientos elevados alcanzados justifican la elección de la oxiprecipitación como proceso para eliminar la carga contaminante producida por el ion ferroso presente en las lejías clorhídricas de decapado.

III.1.4.3.- Contenido de  $Ba^{2+}$  y  $Sr^{2+}$  en el polvo precursor.

El análisis cuantitativo de bario o estroncio en el polvo precursor se realiza por espectroscopia de emisión atómica. Se utilizó el equipo ESPECTROPHOTOMETER 357.

En la emisión atómica del bario se deben considerar las interferencias que puede producir el calcio (L. Ximenez, 1980). Debido a la elevada concentración de agente básico añadida durante la oxiprecipitación, (NaOH 10 M) las impurezas de calcio que le acompañan (0.005% en peso) pueden influir en las muestras a analizar. Para corregir este efecto se utiliza el método de adición que consiste en añadir, a concentraciones conocidas de bario, volúmenes determinados de agente básico. A la lectura obtenida por emisión en el espectrofotómetro se le subtrae la de la concentración añadida de bario, con lo que se conoce la interferencia producida por el  $Ca^{2+}$ . Se comprobó que estos valores presentaban una tendencia hiperbólica, tal y como se representa en la figura III.3; así se puede conocer el valor real de la concentración del bario en las muestras.

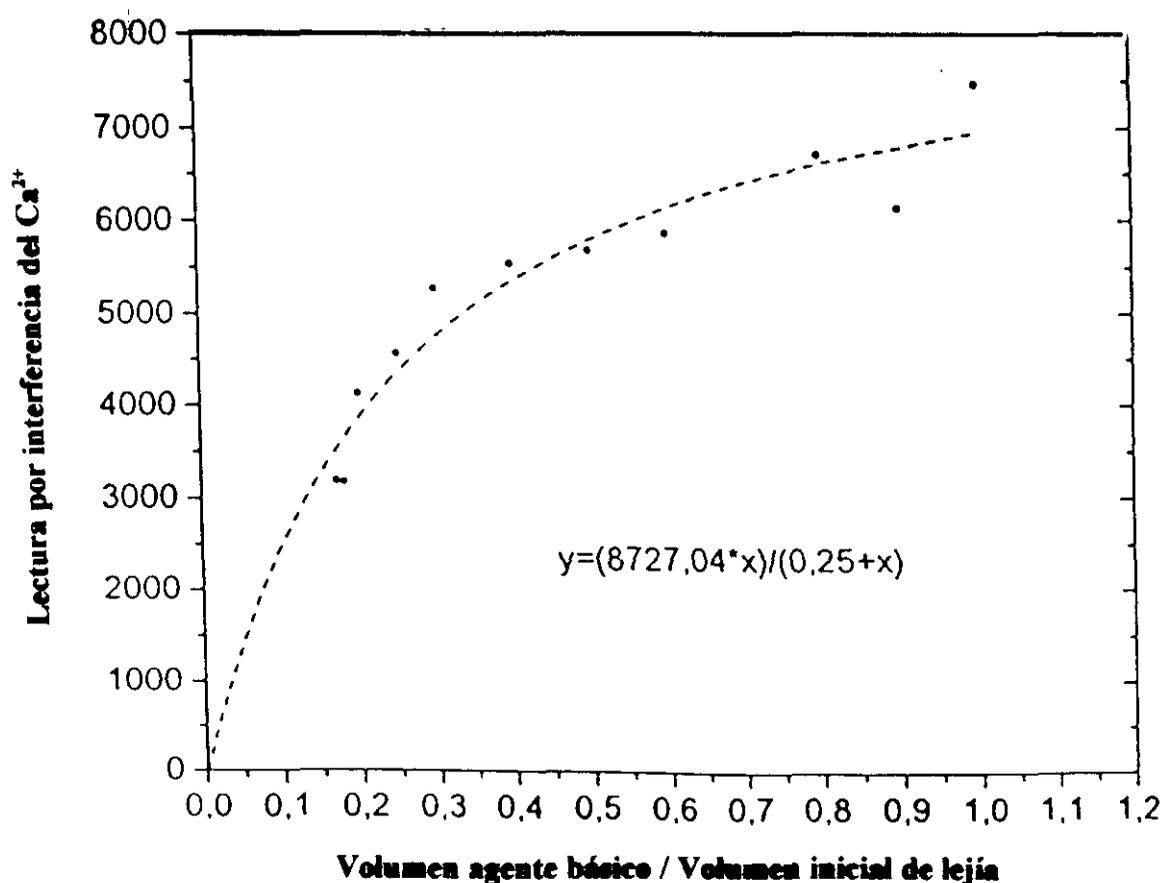


Figura III.3.- Corrección de las interferencias producidas por la presencia de calcio en la emisión atómica del bario.

En cuanto a la interferencia del calcio en la determinación del estroncio no es significativa, debido a que la longitud de onda de trabajo es distinta.

Por diferencia entre la cantidad inicial agregada de metal alcalinotérreo y la contenida en las aguas madres, teniendo en cuenta la dilución por el agente básico añadido, puede calcularse la cantidad de ion retenida por el sólido, los valores obtenidos se presentan en las tablas III.6 y III.7, expresados en tanto por cien en peso.

Tabla III.6.- Bario retenido en el polvo precursor en los experimentos de oxiprecipitación, % en peso.

pH	TEMPERATURA (°C)		
	20	45	70
10	30.2	23.9	7.4
11	91.8	28.8	33.0
12	36.8	89.9	88.0
13	70.8	97.7	98.8
14	94.9	-----	-----

Tabla III.7.- Estroncio retenido en el polvo precursor en los experimentos de oxiprecipitación, % en peso.

pH	TEMPERATURA (°C)		
	20	45	70
10	27.5	7.3	3.1
11	60.0	8.4	27.4
12	31.9	90.5	93.5
13	66.7	98.7	98.8
14	97.2	-----	-----

Se observa como la retención del metal alcalinotérreo se ve fuertemente influida por el aumento del pH, apreciándose también como para una misma temperatura las tendencias de las retenciones tanto del bario como del estroncio son similares, por lo que se concluye que la retención no depende de la naturaleza del metal alcalinotérreo sino del mecanismo de oxiprecipitación.

#### III.1.4.4.- Caracterización de los productos.

Mediante difracción de rayos X se ha determinado la composición cualitativa de los productos oxiprecipitados y su cristalinidad, lo que permite conocer, de forma relativa, la cantidad de materia amorfa presente. Asimismo, mediante microscopía electrónica de barrido se ha determinado la estructura cristalina de los productos obtenidos.

##### III.1.4.4.1.- Análisis por difracción de rayos X.

Para los análisis de difracción de rayos X se ha utilizado un goniómetro Siemens modelo Kristalloflex 810, con un soporte informático de obtención de intensidades y espaciados interplanares.

El goniómetro dispone de un programa de obtención de datos, DACO, que gobierna el manejo de la instalación. Posee un tubo de rayos X que emite la radiación  $\text{CuK}\alpha$ . La colimación de la radiación se realiza mediante rendijas de distintas anchuras; las que se utilizaron con el fin de obtener una relación pico/fondo nítida fueron:

- Rendija Soller:  $1^\circ$ .
- Rendija de divergencia:  $1^\circ$ .
- Rendija receptora:  $1^\circ$ .
- Rendija anti-dispersión:  $0.15^\circ$ .

en las siguientes condiciones de operación:

- Angulo inicial:  $10^\circ$ .
- Angulo final:  $70^\circ$ .
- Tamaño de paso: 0.1.
- Tiempo de conteo por paso: 1.
- Anchura de pico: 0.3.
- Umbral: 1.0

Como portamuestras se han empleado placas de polímero de estructura amorfa, con una oquedad en forma cilíndrica de 1 mm de profundidad y 1.8 cm de diámetro. El polvo a analizar se deposita sobre la oquedad y se alisa con una espátula, con el fin de evitar errores de focalización.

En las figuras III.4 a III.29 se recogen los difractogramas de rayos X de las distintas muestras de polvo precursor. Para simplificar la notación se identifica en primer lugar el catión con el que se ha preparado el polvo precursor, después la temperatura y por último el pH al que se ha precipitado; así, por ejemplo, la muestra Ba2010 corresponde al producto preparado con Bario, a 20°C y pH 10. En todos los difractogramas aparece una zona sombreada correspondiente a la intensidad considerada amorfa.

La identificación de los cristales se realiza contrastando los datos de las fichas ASTM, que contienen información sobre espaciamentos, "*d*", e intensidades de línea relativas para compuestos puros, y los datos procedentes de los difractogramas de nuestros oxiprecipitados (figuras III.4 a III.29). Las fichas se clasifican por orden de espaciamiento "*d*" de la línea más intensa; con lo que se identifican compuestos con espaciamentos "*d*" comprendidos entre unas pocas centésimas de Å del valor experimental. Se logra mayor identificación de posibles compuestos considerando el espaciamiento de la segunda línea más intensa, luego la tercera, y así sucesivamente (D. West et al, 1980, R. Latorre, 1992).

Esta técnica es útil para la determinación cualitativa de las especies cristalinas; sin embargo, presenta la limitación de que las intensidades de los picos no son proporcionales a las concentraciones de las sustancias presentes, por lo que no es apropiada para su determinación cuantitativa, sobre todo en muestras multicomponentes.

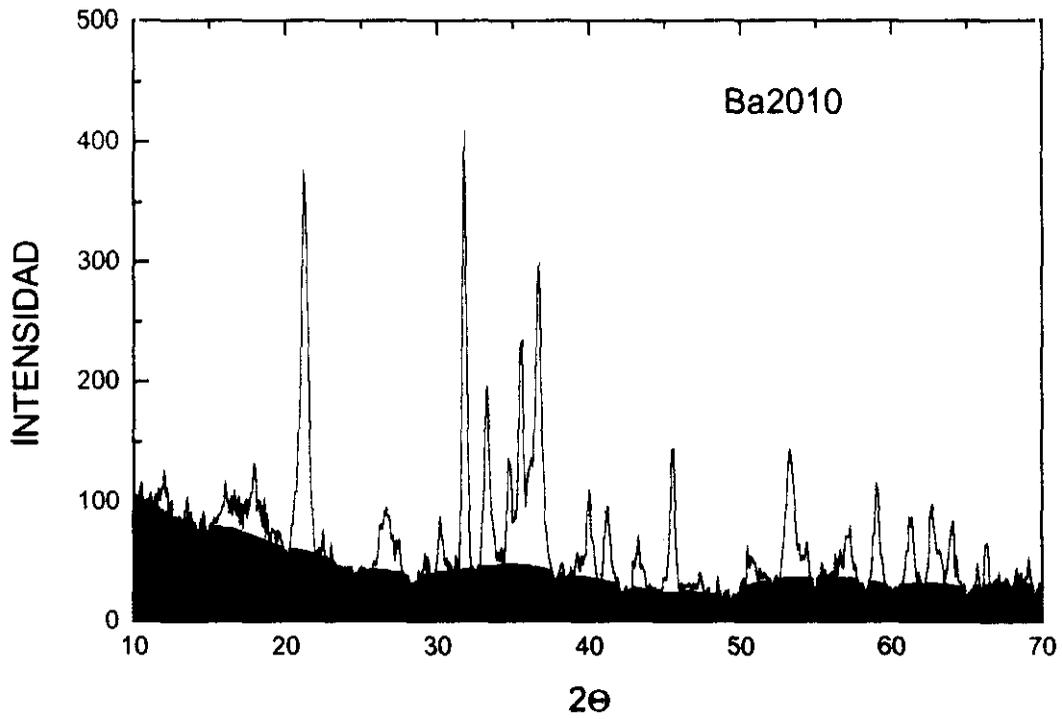


Figura III.4.-Difractogramas de productos de oxiprecipitación  $Fe^{2+}$ - $Ba^{2+}$ .

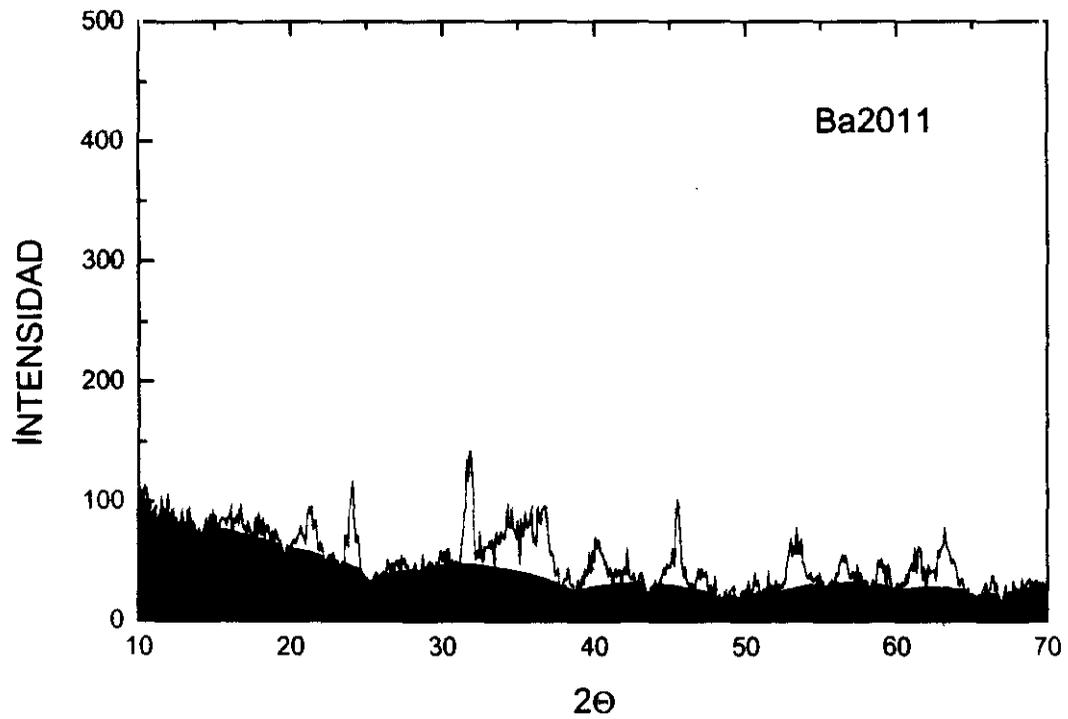


Figura III.5.-Difractogramas de productos de oxiprecipitación  $Fe^{2+}$ - $Ba^{2+}$ .

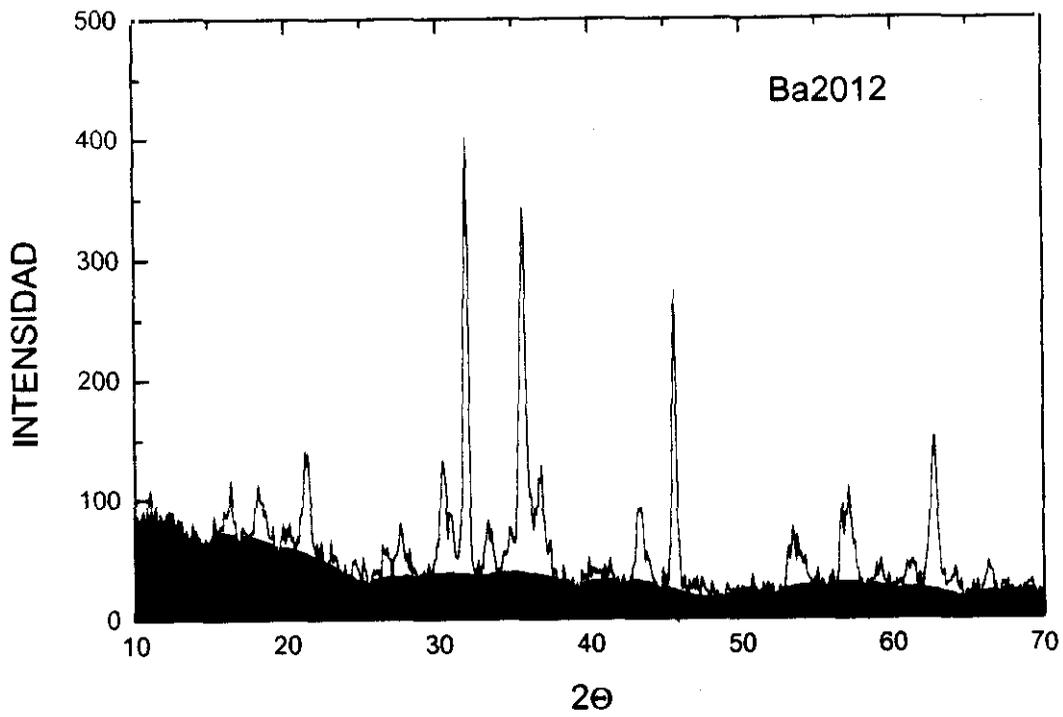


Figura III.6.-Difractogramas de productos de oxiprecipitación  $Fe^{2+}$ - $Ba^{2+}$ .

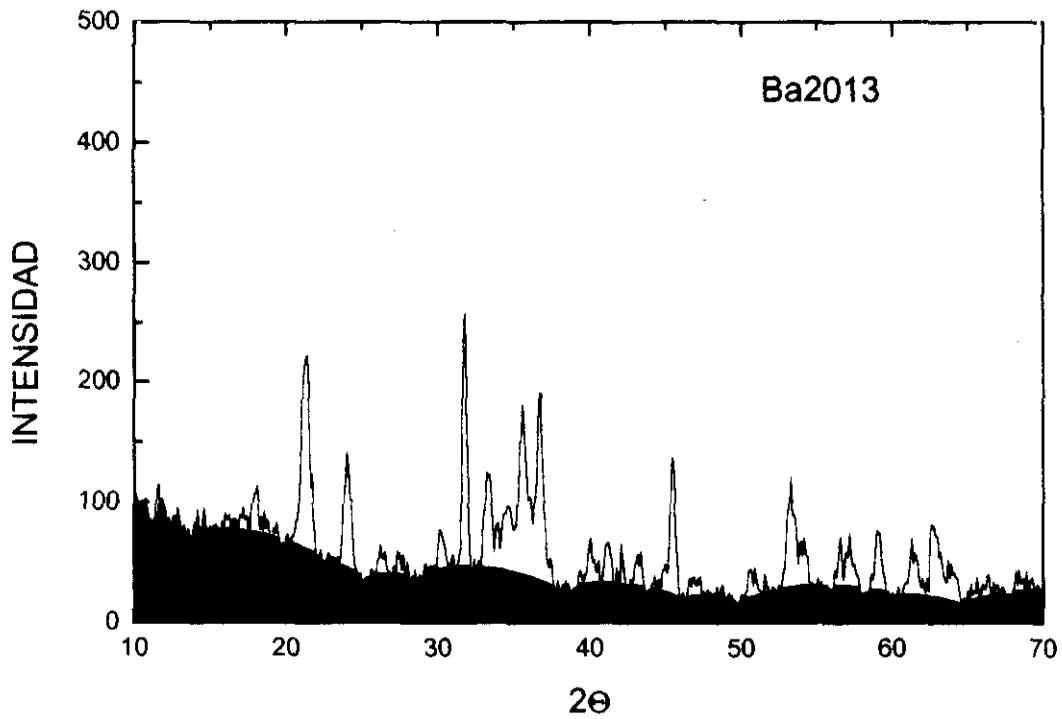


Figura III.7.-Difractogramas de productos de oxiprecipitación  $Fe^{2+}$ - $Ba^{2+}$ .

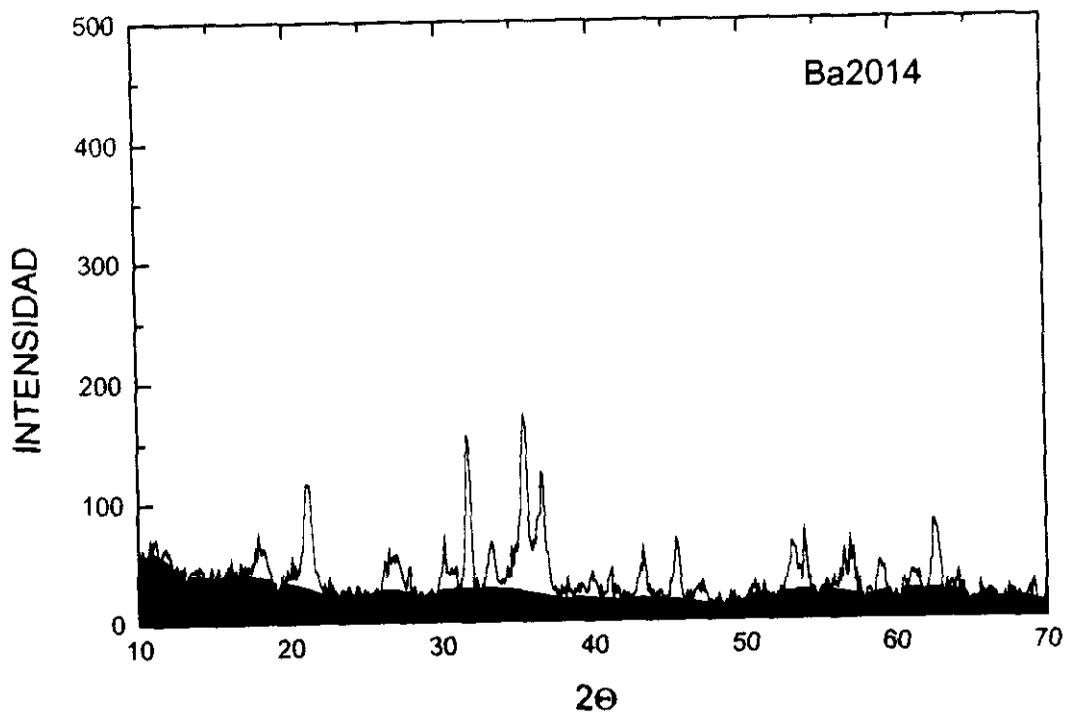


Figura III.8.-Difractogramas de productos de oxiprecipitación  $Fe^{2+}$ - $Ba^{2+}$ .

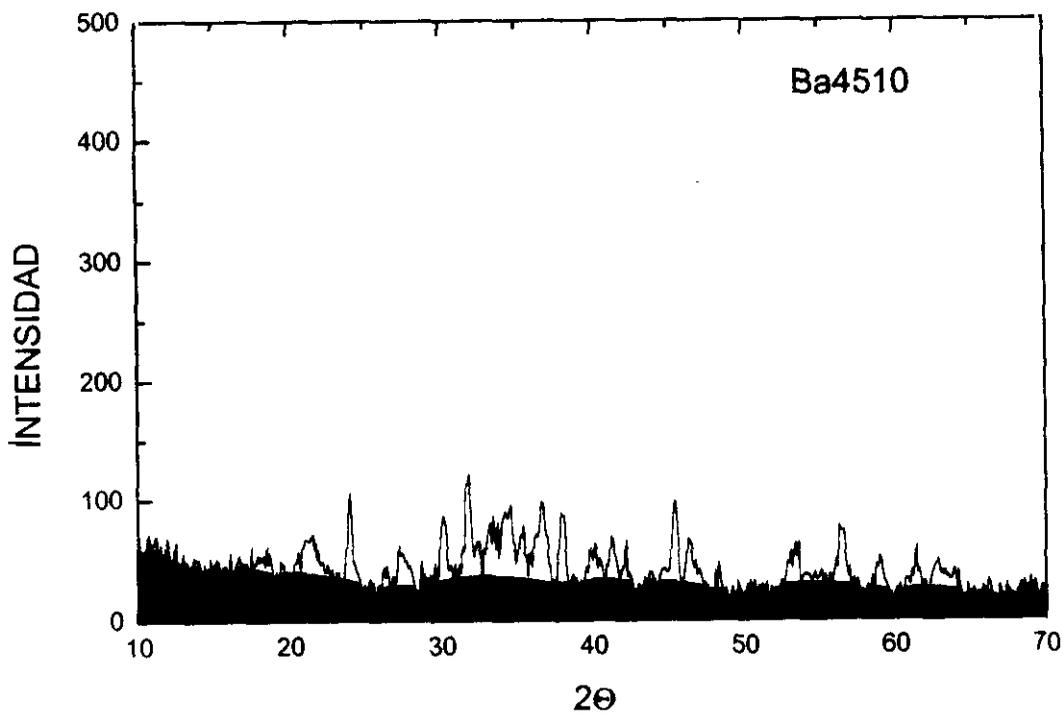


Figura III.9.- Difractogramas de productos de oxiprecipitación  $Fe^{2+}$ - $Ba^{2+}$ .

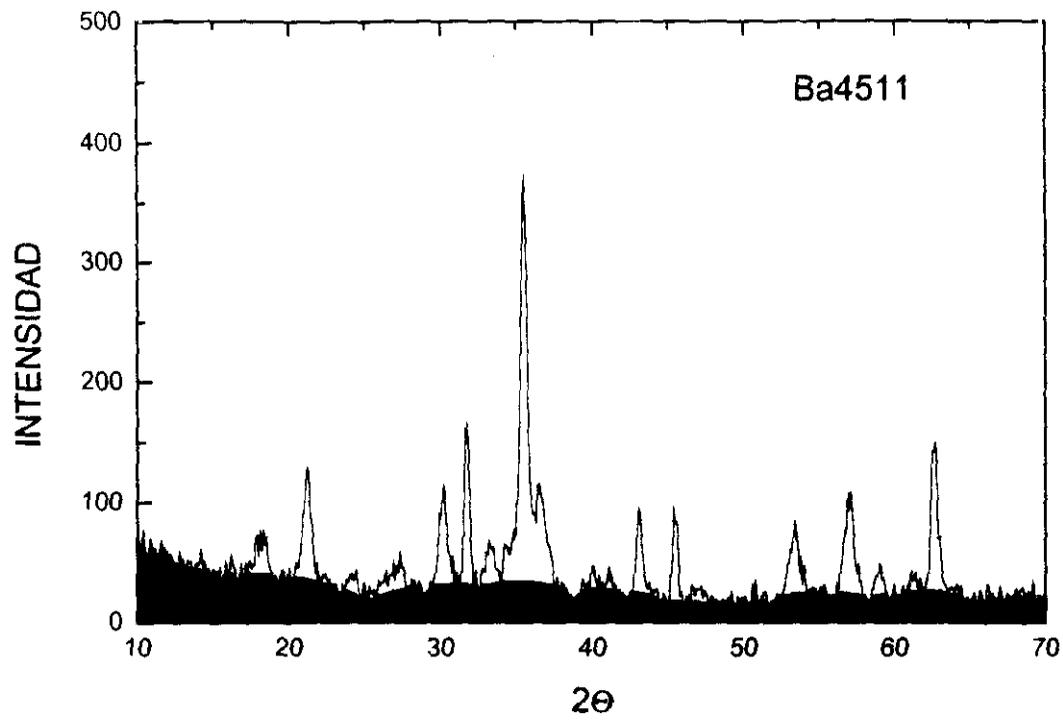


Figura III.10.- Difractogramas de productos de oxiprecipitación  $Fe^{2+}$ - $Ba^{2+}$ .

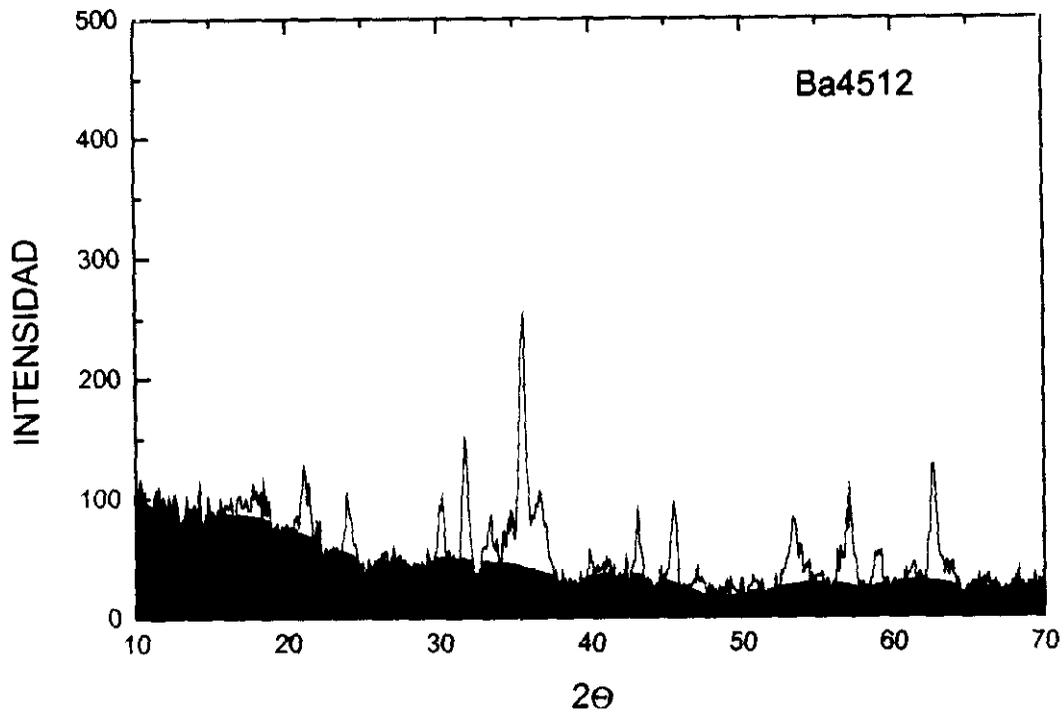


Figura III.11.- Difractogramas de productos de oxiprecipitación  $Fe^{2+}$ - $Ba^{2+}$ .

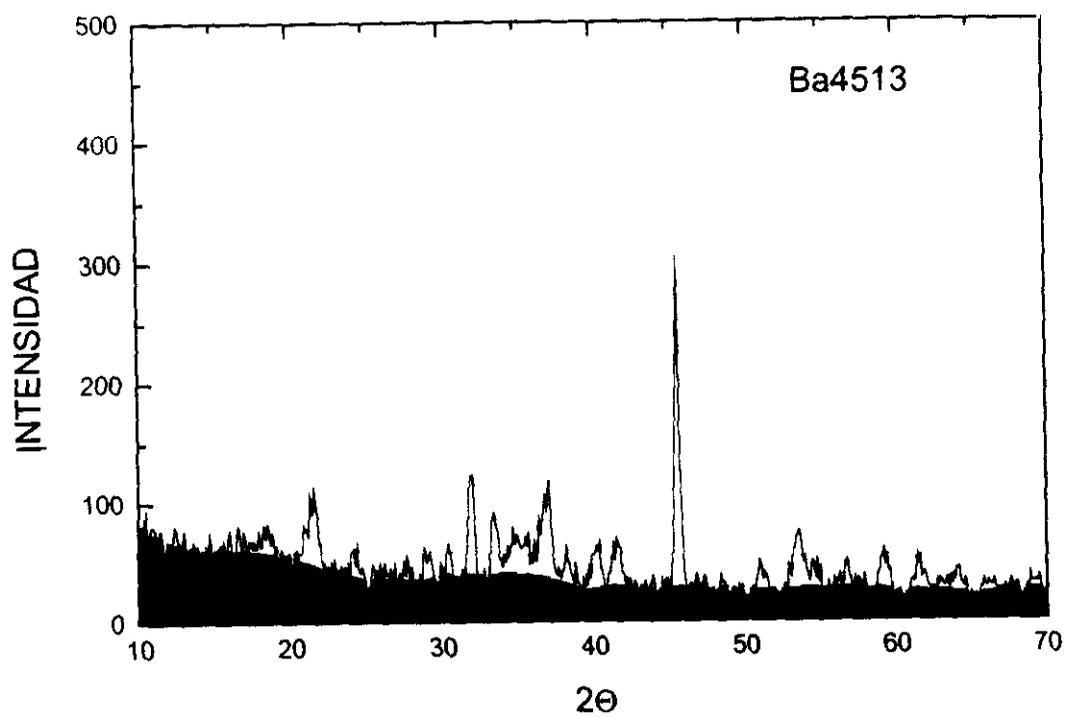


Figura III.12.- Difractogramas de productos de oxiprecipitación  $Fe^{2+}$ - $Ba^{2+}$ .

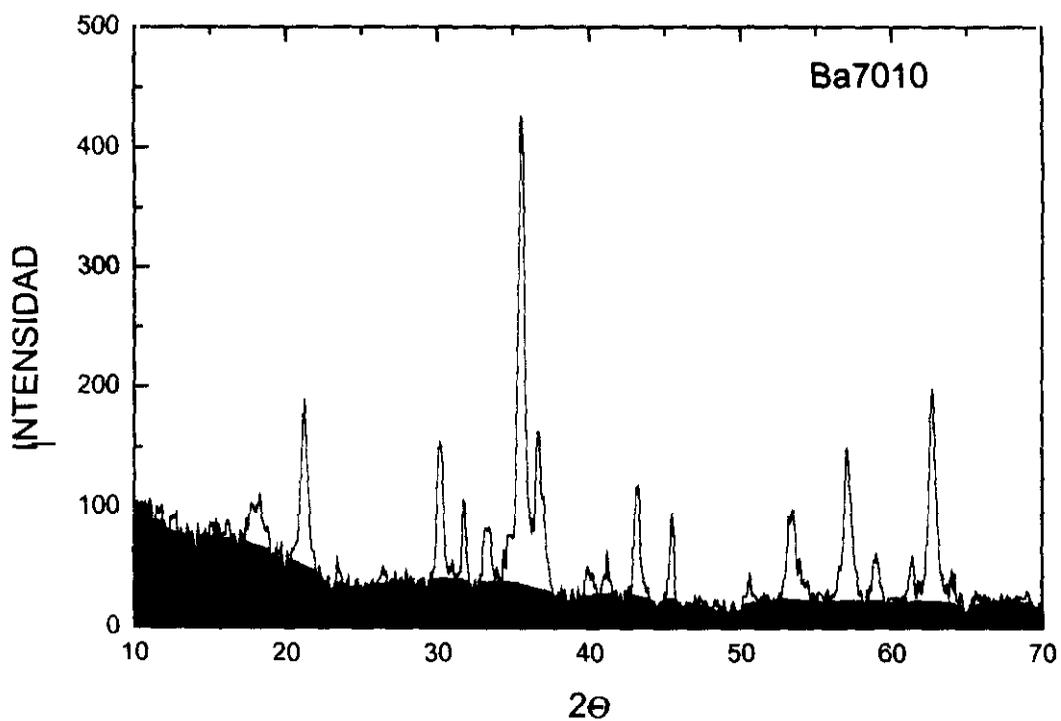


Figura III.13.- Difractogramas de productos de oxiprecipitación  $Fe^{2+}$ - $Ba^{2+}$ .

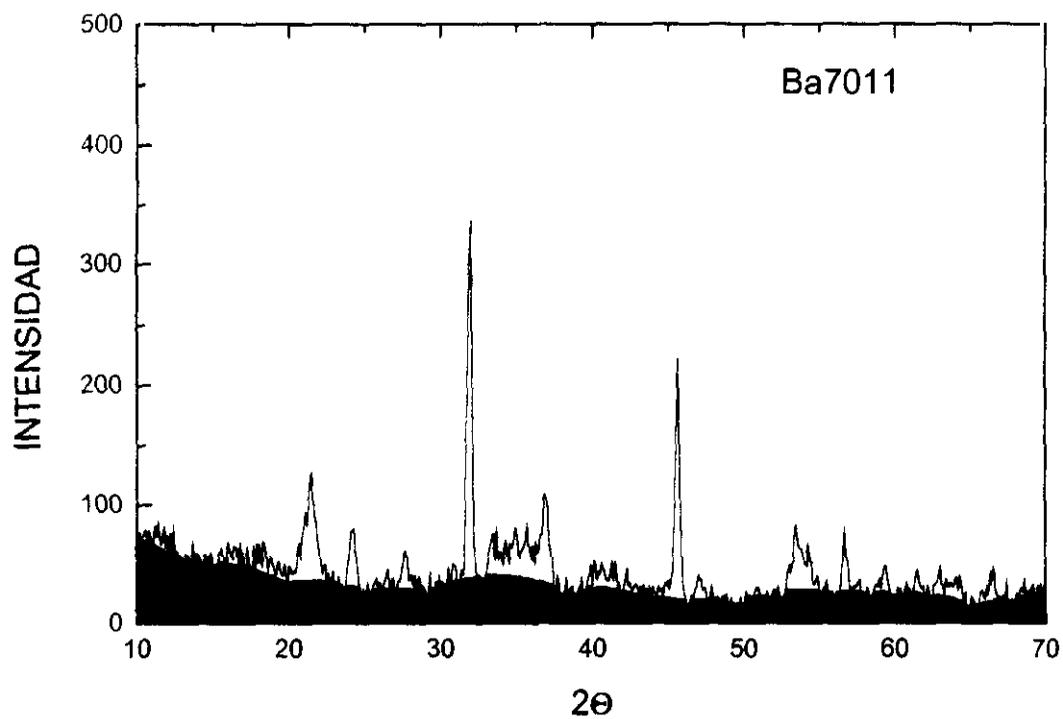


Figura III.14.- Difractogramas de productos de oxiprecipitación  $Fe^{2+}$ - $Ba^{2+}$ .

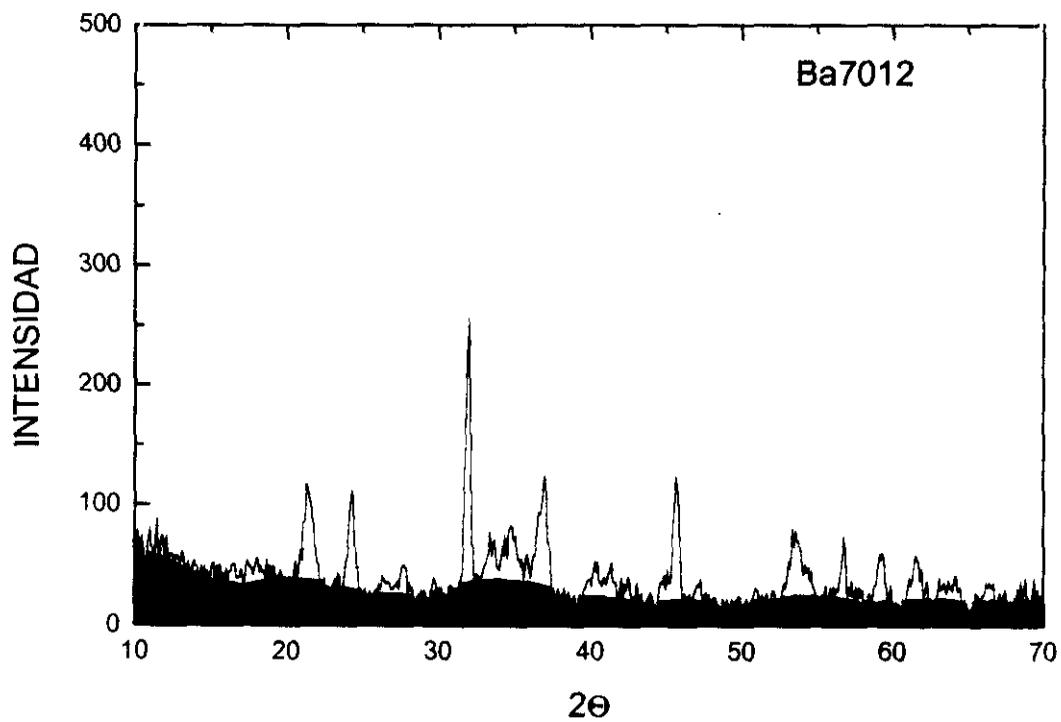


Figura III.15.- Difractogramas de productos de oxiprecipitación  $Fe^{2+}$ - $Ba^{2+}$ .

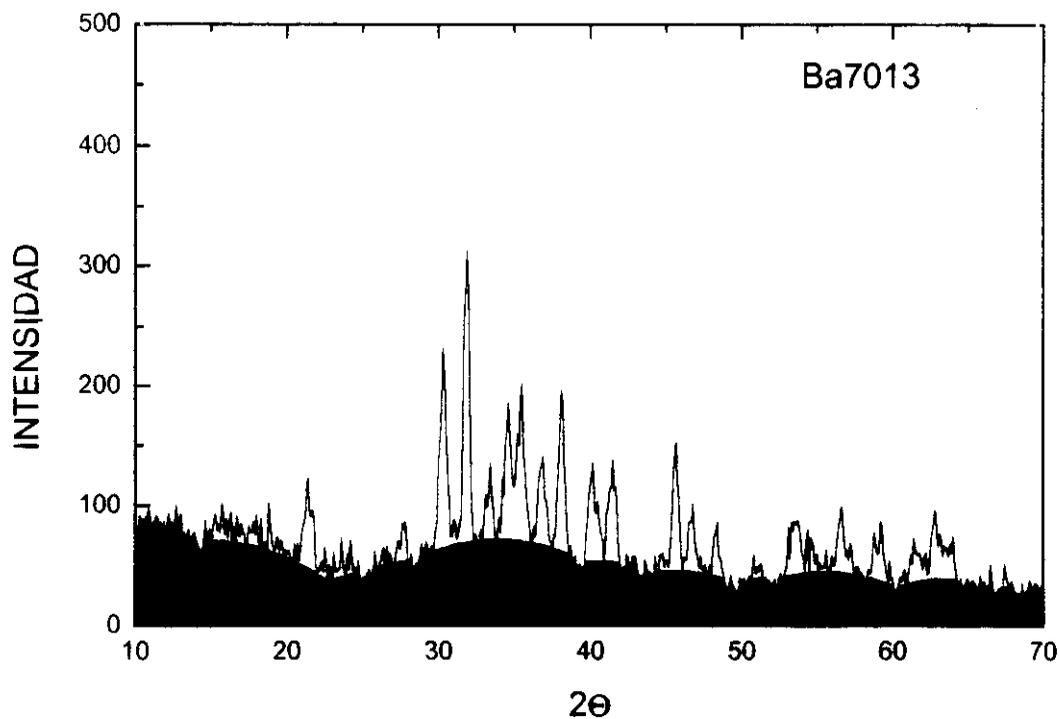


Figura III.16.- Difractogramas de productos de oxiprecipitación  $Fe^{2+}$ - $Ba^{2+}$ .

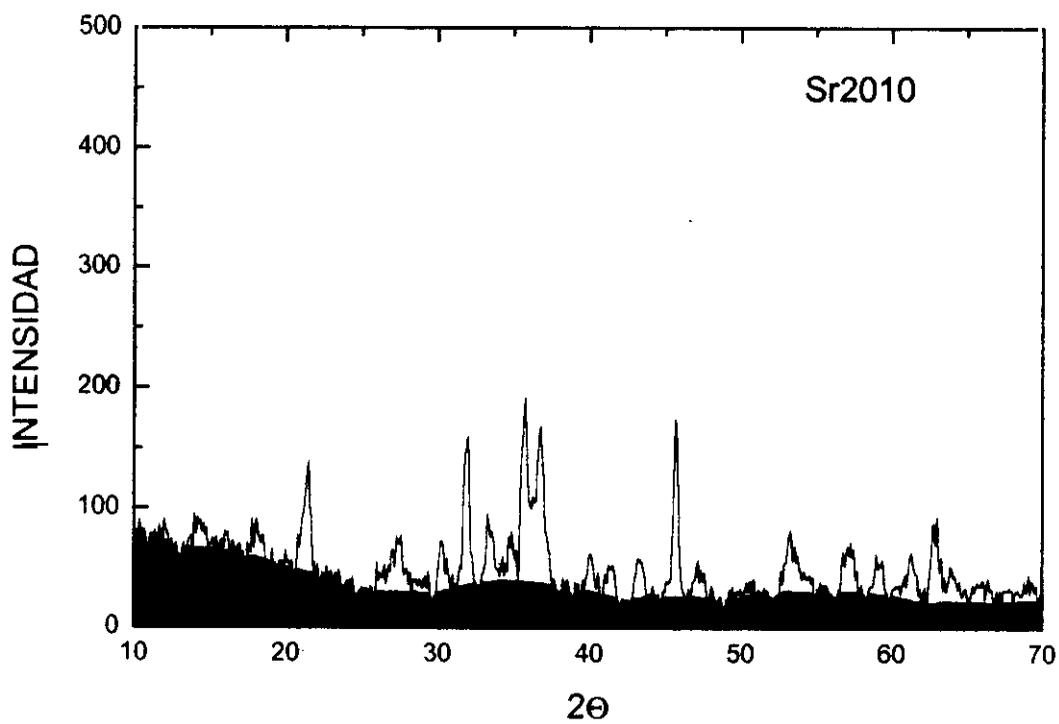


Figura III.17.- Difractogramas de productos de oxiprecipitación  $Fe^{2+}$ - $Sr^{2+}$ .

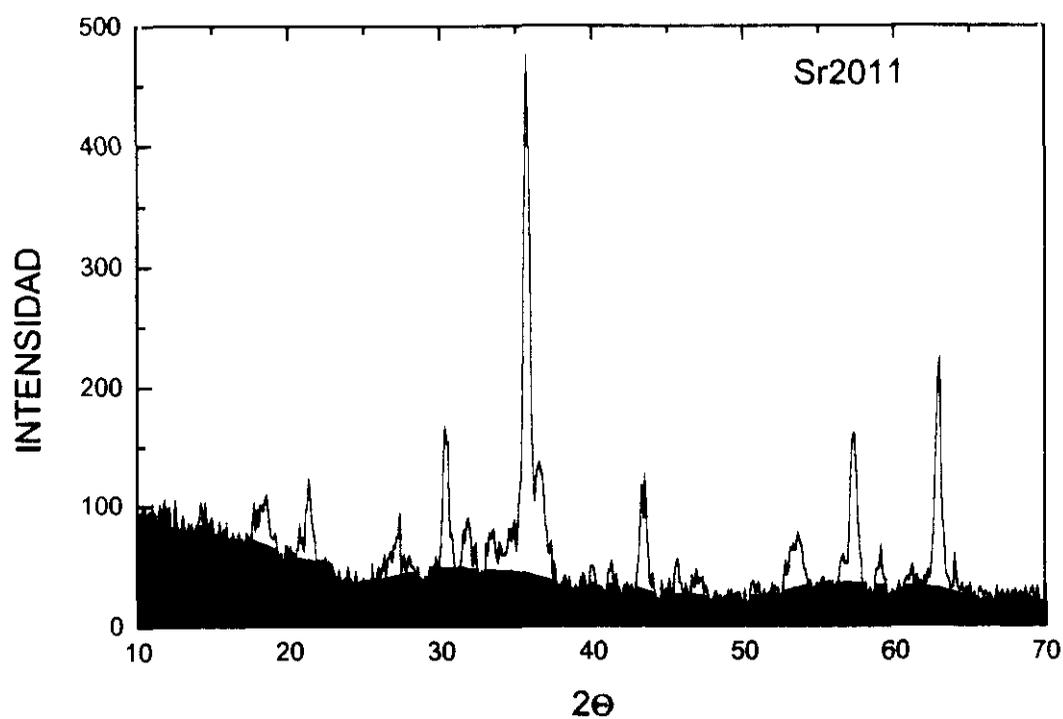


Figura III. 18.- Difractogramas de productos de oxiprecipitación  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Sr}^{2+}$ .

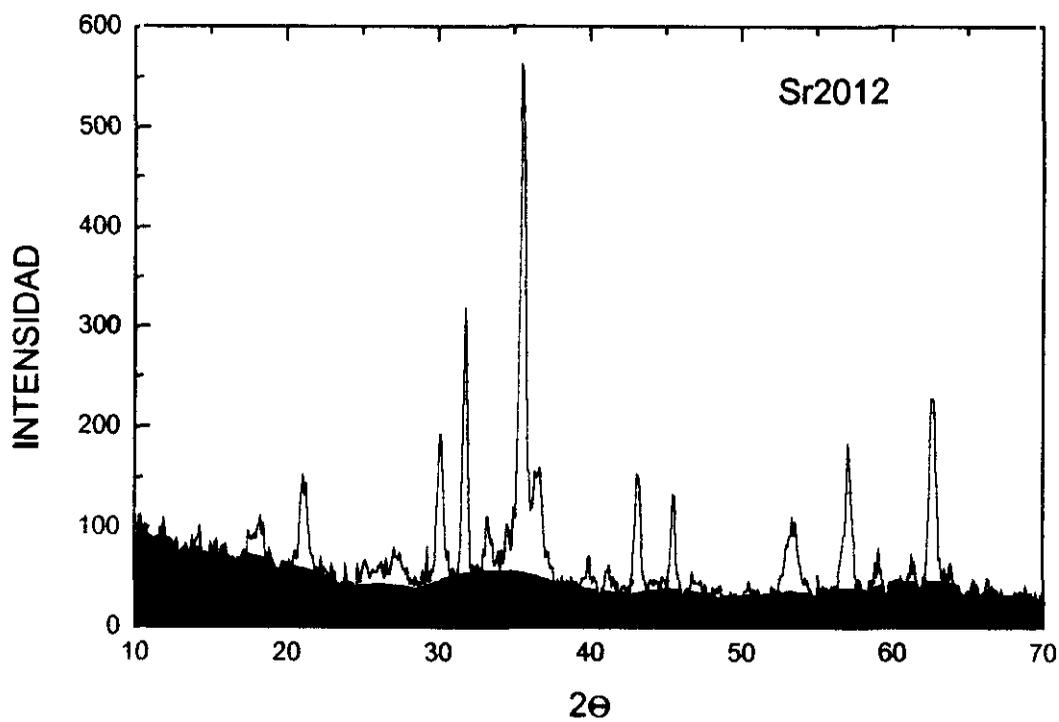


Figura III. 19.- Difractogramas de productos de oxiprecipitación  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Sr}^{2+}$ .

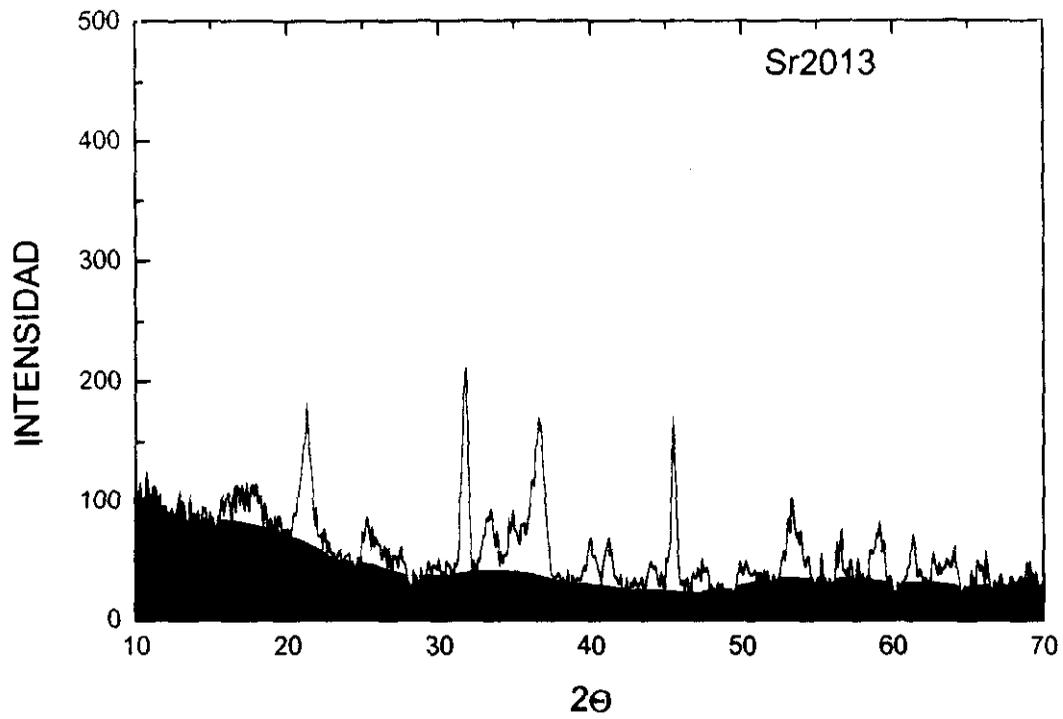


Figura III.20.- Difractogramas de productos de oxiprecipitación  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Sr}^{2+}$ .

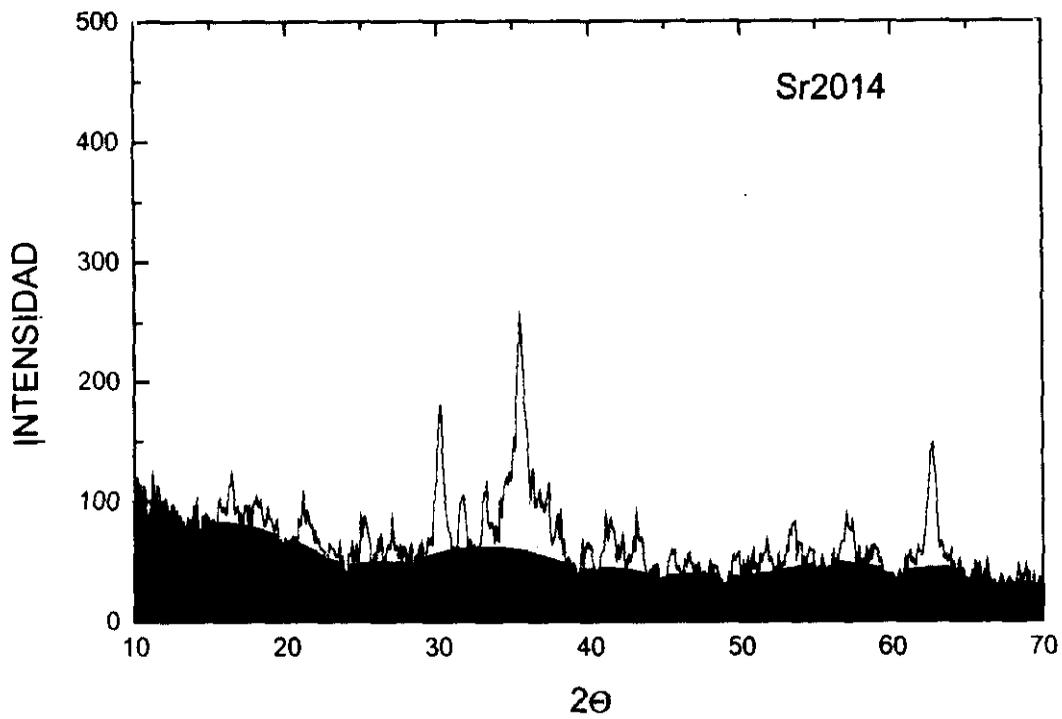


Figura III.21.- Difractogramas de productos de oxiprecipitación  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Sr}^{2+}$ .

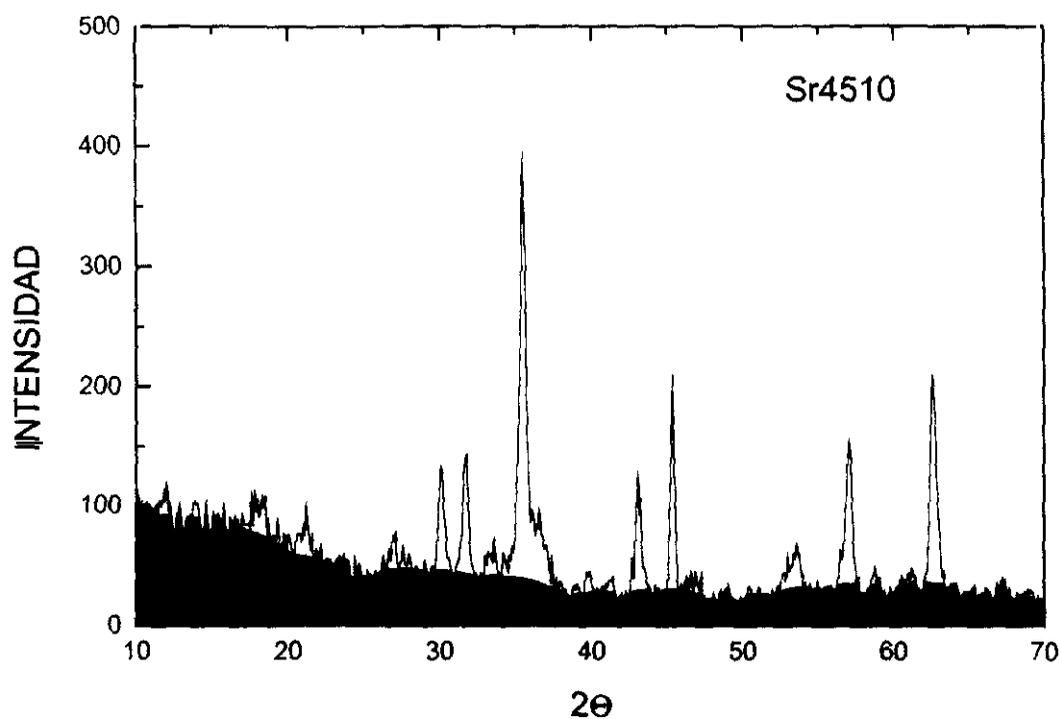


Figura III.22.- Difractogramas de productos de oxiprecipitación  $Fe^{2+}$ - $Sr^{2+}$ .

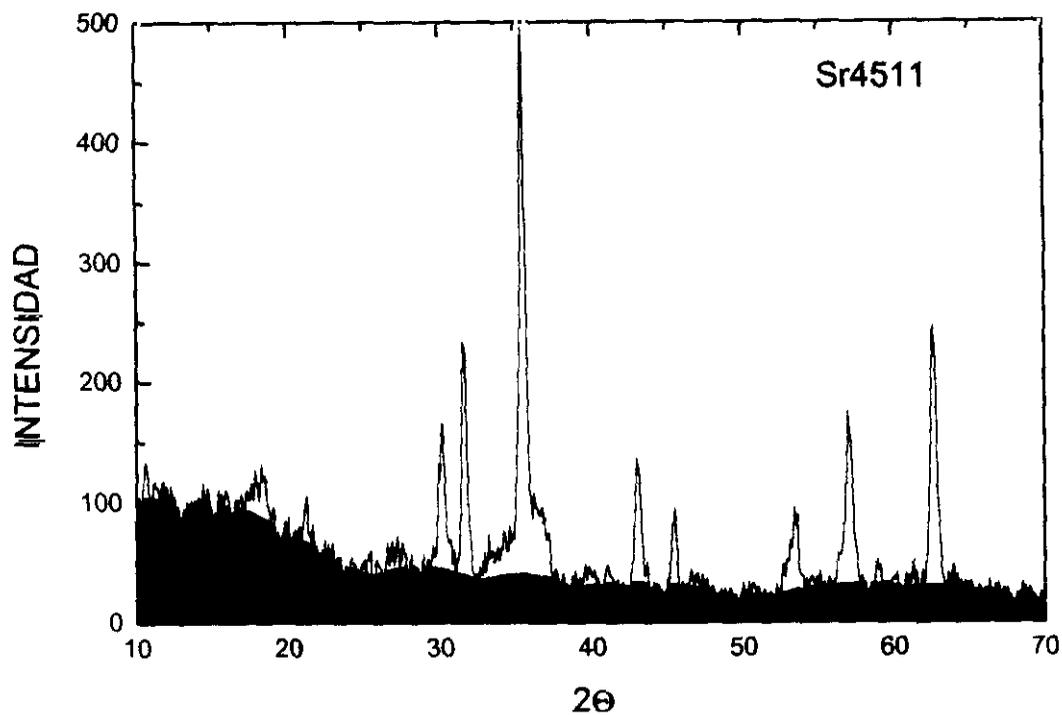


Figura III.23.- Difractogramas de productos de oxiprecipitación  $Fe^{2+}$ - $Sr^{2+}$ .

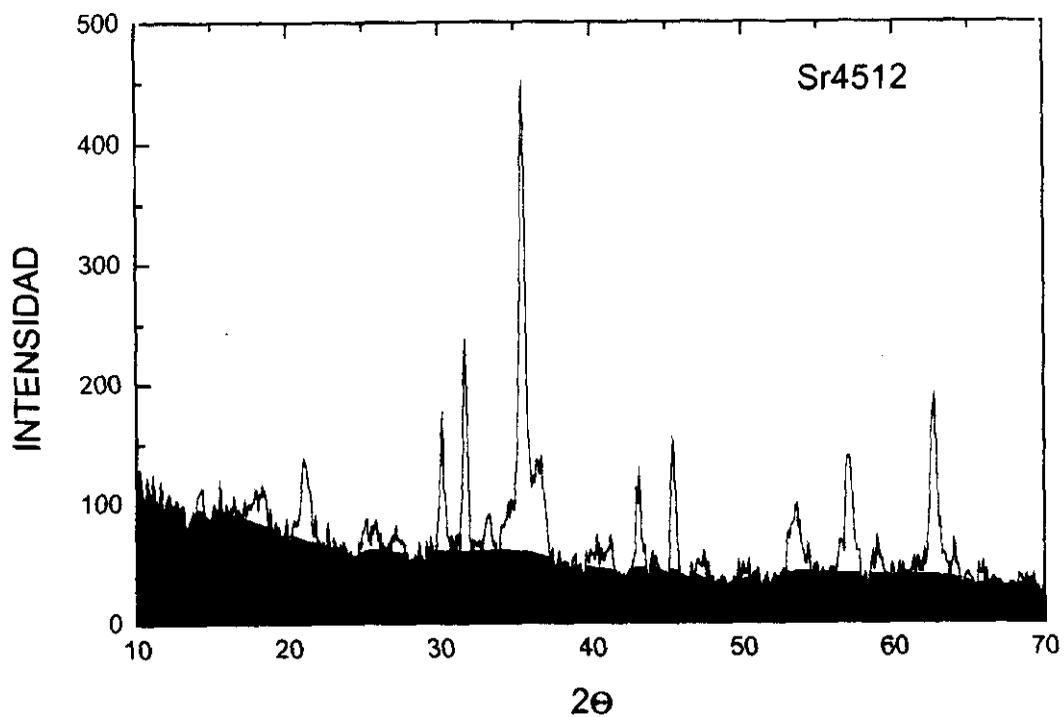


Figura III.24.- Difractogramas de productos de oxiprecipitación  $Fe^{2+}$ - $Sr^{2+}$ .

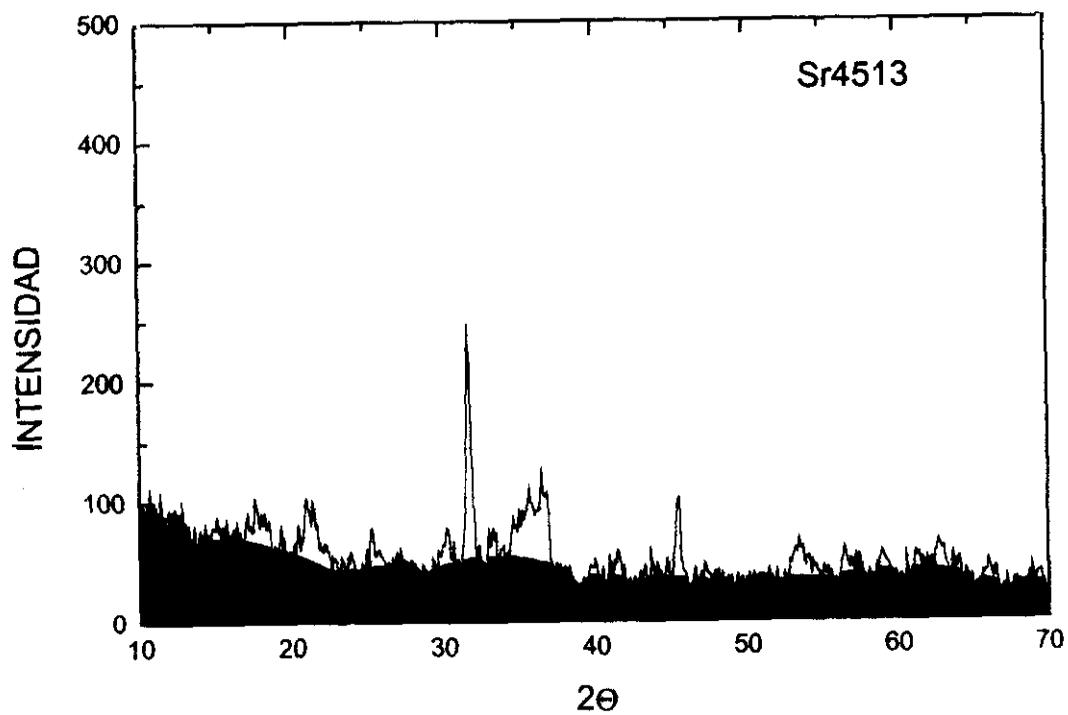


Figura III.25.- Difractogramas de productos de oxiprecipitación  $Fe^{2+}$ - $Sr^{2+}$ .

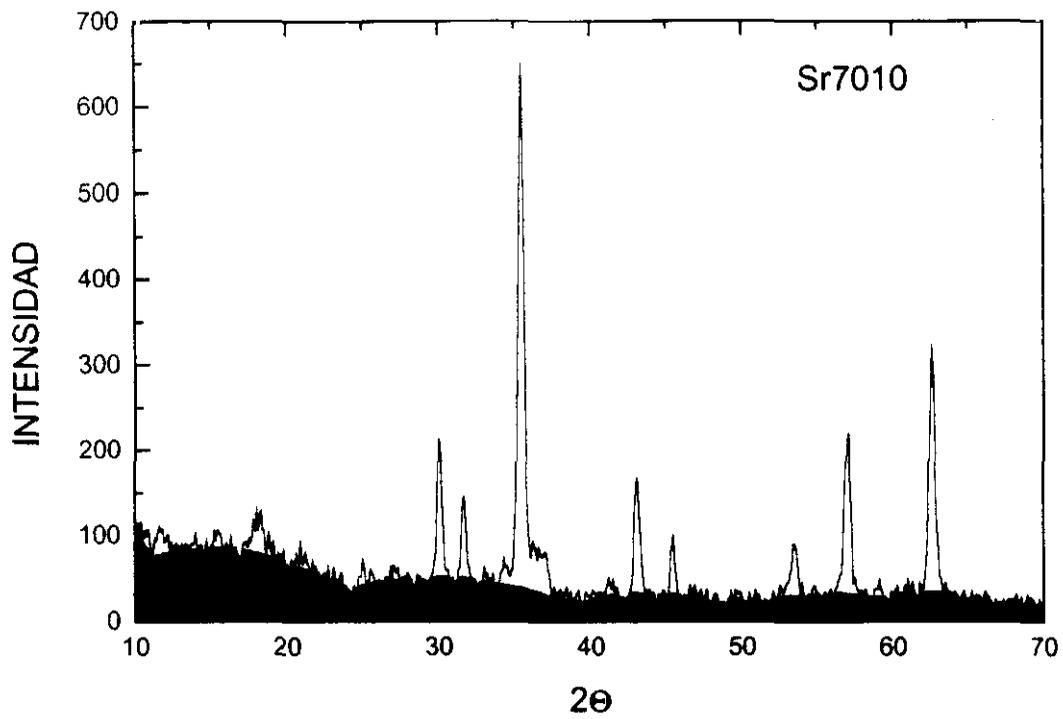


Figura III.26.- Difractogramas de productos de oxiprecipitación  $Fe^{2+}-Sr^{2+}$ .

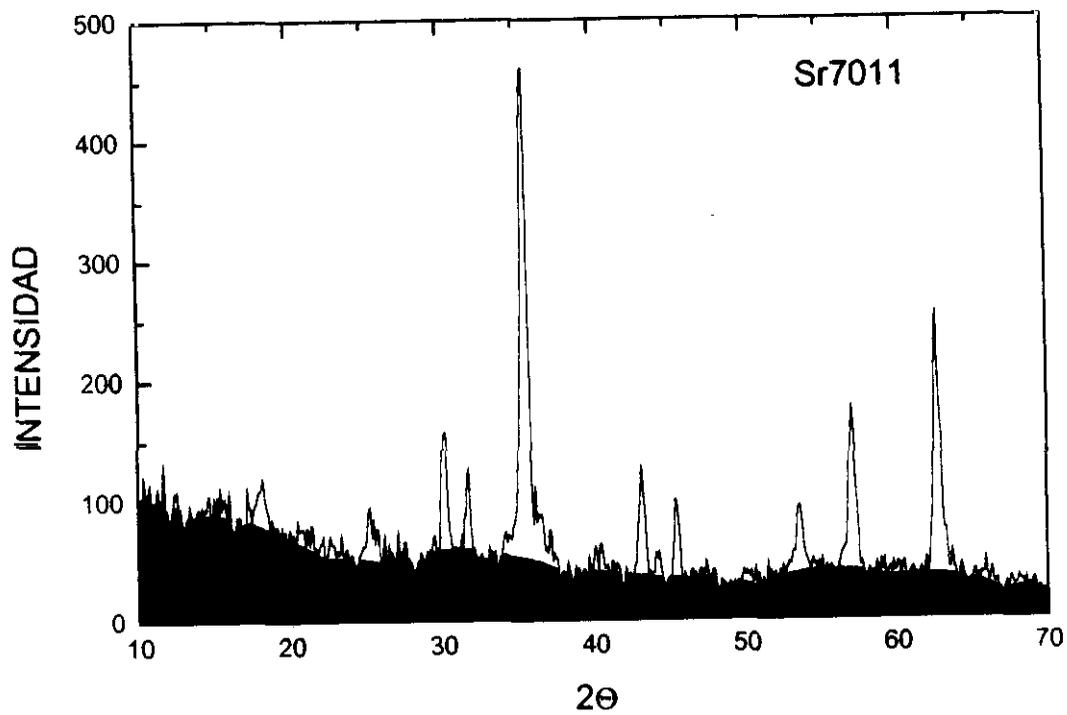


Figura III.27.- Difractogramas de productos de oxiprecipitación  $Fe^{2+}-Sr^{2+}$ .

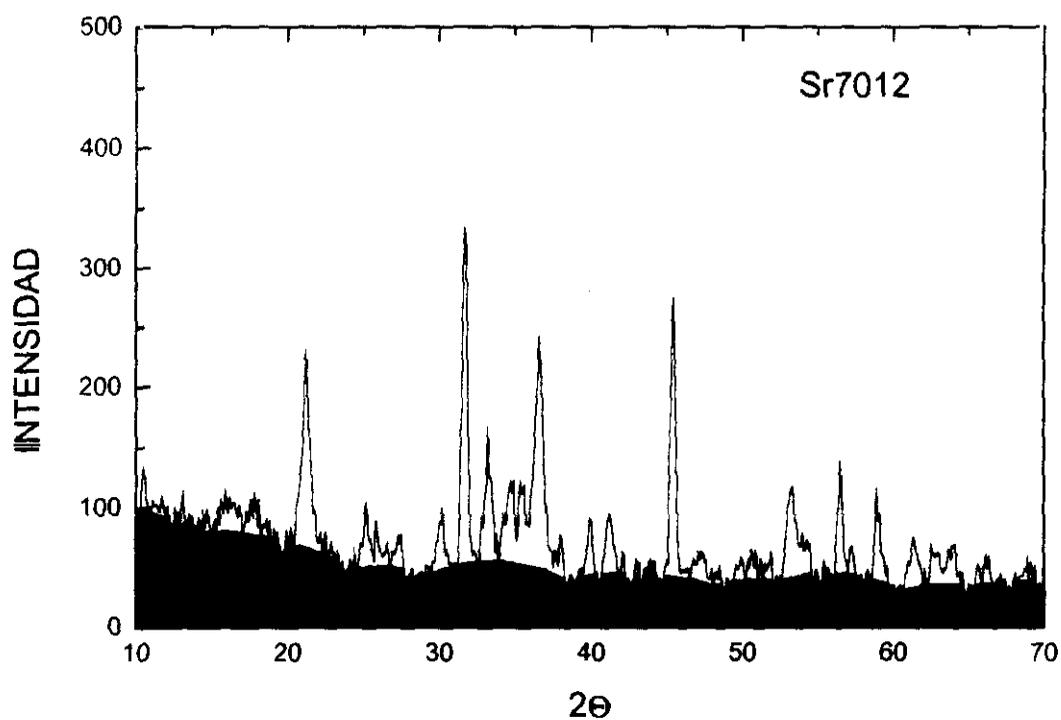


Figura III.28.- Difractogramas de productos de oxiprecipitación  $Fe^{2+}$ - $Sr^{2+}$ .

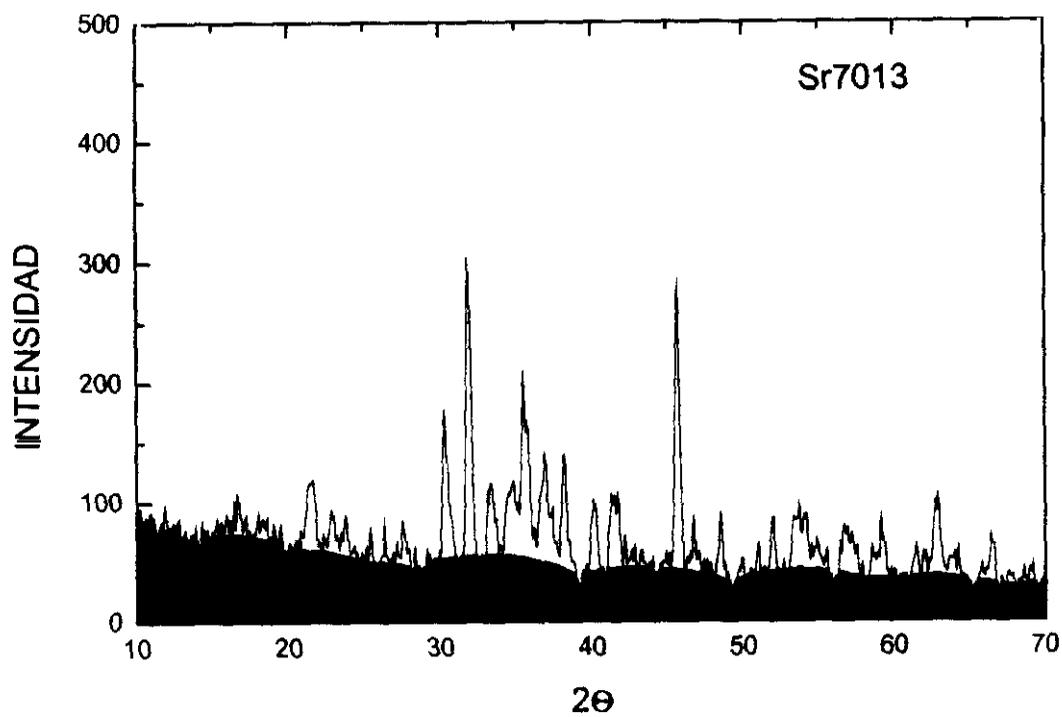


Figura III.29.- Difractogramas de productos de oxiprecipitación  $Fe^{2+}$ - $Sr^{2+}$ .

En las tablas III.8 y III.9 se presenta el análisis cualitativo de las mezclas de los compuestos que se han detectado en los oxiprecipitados, en función de las condiciones de obtención.

Tabla III.8.- Análisis cualitativo de las fases cristalinas del polvo precursor obtenido con bario.

pH	TEMPERATURA (°C)		
	20	45	70
10	NaCl $\alpha$ -FeOOH $Fe_3O_4$	NaCl $\alpha$ -FeOOH $Fe_3O_4$ $Na_2CO_3$	NaCl $\alpha$ -FeOOH $Fe_3O_4$ $Fe(OH)_3$ $BaCO_3$
11	NaCl $\alpha$ -FeOOH $Fe_3O_4$ $BaCO_3$	NaCl $\alpha$ -FeOOH $Fe_3O_4$	NaCl $\alpha$ -FeOOH $Fe_3O_4$ $BaCO_3$ $Na_2CO_3$
12	NaCl $\alpha$ -FeOOH $Fe_3O_4$ $BaCO_3$	NaCl $\alpha$ -FeOOH $Fe_3O_4$ $BaCO_3$	NaCl $\alpha$ -FeOOH $Fe(OH)_3$ $BaCO_3$
13	NaCl $\alpha$ -FeOOH $Fe_3O_4$ $BaCO_3$	NaCl $\alpha$ -FeOOH $BaCO_3$ $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ $Na_2CO_3$	NaCl $\alpha$ -FeOOH $Fe_3O_4$ $BaCO_3$
14	NaCl $Fe_3O_4$ $Fe(OH)_3$ $BaCO_3$ $Na_2CO_3$	-----	-----

Tabla III.9.- Análisis cualitativo de las fases cristalinas del polvo precursor obtenido con estroncio.

pH	TEMPERATURA (°C)		
	20	45	70
10	NaCl $\alpha$ -FeOOH $Fe_3O_4$ $Na_2CO_3$ $Sr(OH)_2$	NaCl $\alpha$ -FeOOH $Fe_3O_4$	NaCl $Fe_3O_4$ $SrCO_3$
11	NaCl $\alpha$ -FeOOH $Fe_3O_4$ $SrCO_3$	NaCl $\alpha$ -FeOOH $Fe_3O_4$	NaCl $Fe_3O_4$ $Na_2CO_3$
12	NaCl $\alpha$ -FeOOH $Fe_3O_4$ $Sr(OH)_2$	NaCl $\alpha$ -FeOOH $Fe_3O_4$ $SrCO_3$ $Sr(OH)_2$	NaCl $\alpha$ -FeOOH $Fe_3O_4$ $SrCO_3$ $Na_2CO_3$ $Sr(OH)_2$
13	NaCl $\alpha$ -FeOOH $SrCO_3$	NaCl $Fe(OH)_3$ $SrCO_3$	NaCl $\alpha$ -FeOOH $Fe_3O_4$ $SrCO_3$
14	NaCl $Fe(OH)_3$ $Fe_3O_4$ $SrCO_3$ $Na_2CO_3$	-----	-----

En principio, las intensidades de los picos de los compuestos de hierro y del cloruro sódico hacían prácticamente inapreciables las intensidades correspondientes a los demás compuestos. Para la identificación de éstos fue necesario realizar la oxiprecipitación pero eliminando la sal de hierro; así se pudo conocer los compuestos de bario y estroncio y a qué intensidades y ángulo aparecían los picos característicos, encontrándose que en el caso del estroncio se formaban hidróxidos y carbonatos. Los difractogramas de estos experimentos "en blanco" se representan en las figuras III.30 y III.31.

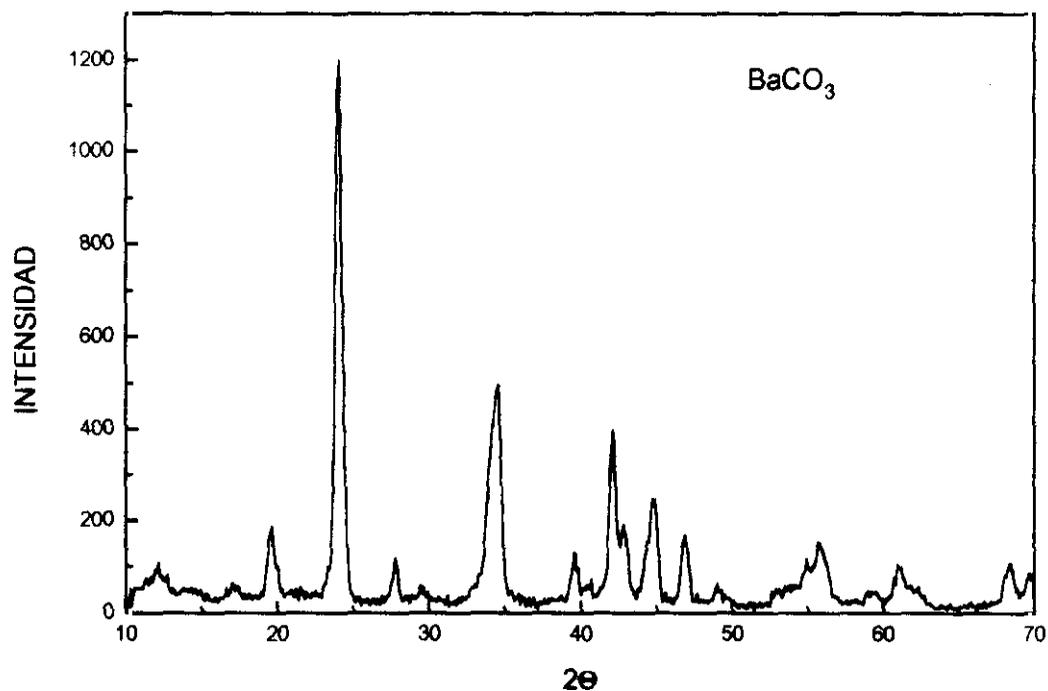


Figura III.30.- Difractograma "en blanco" para la identificación de compuestos de bario en el polvo precursor.

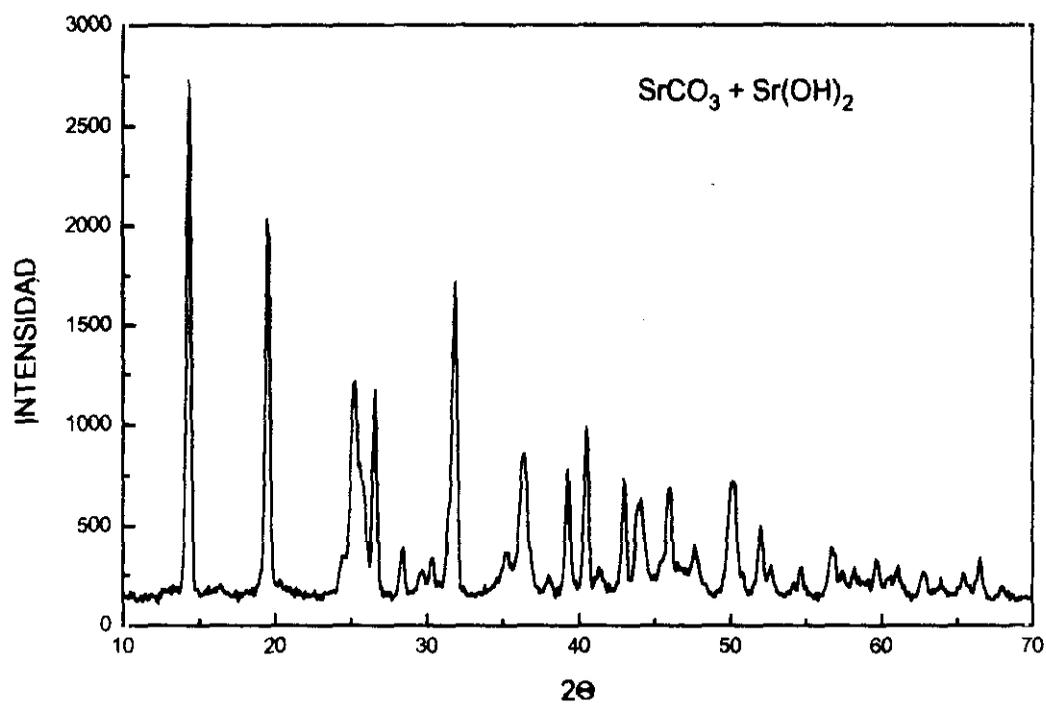


Figura III.31.- Difractograma "en blanco" para la identificación de compuestos en estroncio en el polvo precursor.

## III.1.4.4.2.- Determinación de la cristalinidad.

La difracción de rayos X permite la cuantificación relativa de la cristalinidad de una muestra a través del estudio de la intensidad de las líneas de difracción. Para ello se define el grado de cristalinidad como:

$$\% \text{ Cristalinidad} = \frac{I_c}{I_c + I_a} \cdot 100 \quad \text{[III.2]}$$

siendo:

- $I_c$  : La intensidad integrada cristalina de los picos, corregida por la intensidad de fondo.
- $I_a$  : La intensidad de fondo o amorfa (expresada en oscuro en los difractogramas).

La suma  $I_c + I_a$  es el área total de la curva que delimita el difractograma.

En las tablas III.10 y III.11 se recogen las cristalinidades de los polvos precursores obtenidos en las distintas condiciones de operación.

Tabla III.10.- Cristalinidad de los polvos precursores obtenidos con bario, expresadas en %.

pH	TEMPERATURA (°C)		
	20	45	70
10	34.3	25.5	34.15
11	22.2	35.4	28.6
12	34	22.2	29.6
13	29.9	24.7	25.8
14	32.7	-----	-----

Tabla III.11.- Cristalinidad de los polvos precursores obtenidos con estroncio, expresadas en %.

pH	TEMPERATURA (°C)		
	20	45	70
10	30.5	24.4	29.5
11	28.1	28.3	24.2
12	30.8	23.7	28.4
13	26.8	17.4	27.2
14	22.3	-----	-----

### III.1.5.- Morfología de los oxiprecipitados.

La morfología de los oxiprecipitados se ha determinado mediante Microscopia Electrónica de Barrido. Se ha utilizado el microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo 6400, del Centro de Microscopia electrónica "Luis Bru" de la Universidad Complutense de Madrid, que trabaja con una tensión de aceleración que varía entre 0.2 y 40 KV y tiene una resolución de 3,5 nm a 35 KV.

Para la preparación de las muestras el precipitado mezclado con acetona se introduce en un baño de ultrasonidos para lograr la dispersión de las partículas. Así se obtiene una suspensión en la que el tamaño de los cristales no se ve afectado por el agente dispersante; una parte se deposita en un portamuestras de latón macizo. Para utilizar esta técnica la muestra debe ser conductora, para ello se recubre de una capa fina de oro -de aproximadamente de  $3$  a  $5 \cdot 10^{-10}$  m- durante 200 segundos a vacío de 0.1 mbar y con una corriente de 20 mA, en un aparato Balzers modelo SCD 004.

En las fotografías obtenidas por microscopia electrónica de barrido (MEB o SEM), -micrografías (recogidas en el anexo I)- se observa la gran variedad de formas y tamaños que poseen las partículas que forman el polvo precursor, en función de las condiciones de obtención, así como la formación de aglomerados cuyo tamaño de partícula se encuentra en el rango del nanómetro.

El estudio morfológico sobre las micrografías se presenta en las tablas III.12 y III.13. Se aprecian cuatro tipos de formas cristalinas: aciculares (en crecimiento y con estructuras grandes), en crecimiento (en forma de racimos), cúbicas y laminares.

Tabla III.12.- Estudio morfológico de las micrografías de las muestras del polvo precursor obtenido con bario.

pH	TEMPERATURA (°C)		
	20	45	70
10	- Cúbicos <sup>(*)</sup> - Acicular <sup>(a)</sup> - Racimos	- Cúbicos <sup>(*)</sup> - Acicular <sup>(a)</sup> - Racimos - Acicular <sup>(b,*)</sup>	- Cúbicos <sup>(*)</sup> - Acicular <sup>(a)</sup> - Racimos - Acicular <sup>(b,*)</sup>
11	- Cúbicos <sup>(**)</sup> - Acicular <sup>(a,*)</sup> - Racimos <sup>(**)</sup> - Acicular <sup>(b,*)</sup>	- Cúbicos <sup>(*)</sup> - Acicular <sup>(a)</sup> - Racimos - Acicular <sup>(b,*)</sup>	- Cúbicos <sup>(*)</sup> - Acicular <sup>(a)</sup> - Racimos - Acicular <sup>(b,*)</sup>
12	- Cúbicos <sup>(**)</sup> - Acicular <sup>(a)</sup> - Racimos - Acicular <sup>(b,*)</sup>	- Cúbicos <sup>(*)</sup> - Acicular <sup>(a)</sup> - Racimos - Acicular <sup>(b,*)</sup>	- Cúbicos <sup>(*)</sup> - Acicular <sup>(a)</sup> - Acicular <sup>(b)</sup>
13	- Cúbicos <sup>(*)</sup> - Acicular <sup>(a)</sup> - Racimos - Acicular <sup>(b,*)</sup>	- Cúbicos <sup>(*)</sup> - Acicular <sup>(a,**)</sup> - Acicular <sup>(b,*)</sup>	- Cúbicos - Acicular <sup>(a,*)</sup> - Racimos - Acicular <sup>(b)</sup>
14	- Cúbico - Acicular <sup>(a,*)</sup> - Racimos - Acicular <sup>(b)</sup>	-----	-----

(\*) : Compuestos que conocido que están presentes en la muestra (por el análisis de rayos X) no aparecen en la micrografía realizada, ya sea por no estar presentes en la zona de la muestra que se analizó o por que se encuentran cubiertas por otras estructuras cristalinas.

(\*\*) : Estructuras cristalinas en estado de crecimiento con pequeña tendencia a cristalizar.

Acicular<sup>(a)</sup> : Estructuras aciculares con pequeños tamaño de partícula.

Acicular<sup>(b)</sup> : Estructuras aciculares con gran tamaño de partícula.

Tabla III.13.- Estudio morfológico de las micrografías del polvo precursor obtenido con estroncio.

pH	TEMPERATURA (°C)		
	20	45	70
10	- Cúbicos <sup>(*)</sup> - Acicular <sup>(a)</sup> - Racimos - Laminar <sup>(*)</sup> - Acicular <sup>(b,*)</sup>	- Cúbicos <sup>(*)</sup> - Acicular <sup>(a)</sup> - Racimos	- Cúbicos <sup>(*)</sup> - Racimos - Acicular <sup>(b,*)</sup>
11	- Cúbicos <sup>(*)</sup> - Acicular <sup>(a)</sup> - Racimos - Acicular <sup>(b,*)</sup>	- Cúbicos <sup>(*)</sup> - Acicular <sup>(a,*)</sup> - Racimos	- Cúbicos <sup>(*)</sup> - Racimos - Acicular <sup>(b,*)</sup>
12	- Cúbicos <sup>(*)</sup> - Acicular <sup>(a)</sup> - Racimos - Laminar <sup>(*)</sup>	- Cúbicos <sup>(*)</sup> - Acicular <sup>(a)</sup> - Racimos - Acicular <sup>(b,*)</sup> - Laminar <sup>(*)</sup>	- Cúbicos - Acicular <sup>(a)</sup> - Racimos <sup>(*)</sup> - Acicular <sup>(b,*)</sup> - Laminar
13	- Cúbicos <sup>(*)</sup> - Acicular <sup>(a)</sup> - Acicular <sup>(b,*)</sup>	- Cúbicos - Acicular <sup>(b,*)</sup>	- Cúbicos - Acicular <sup>(a,*)</sup> - Racimos <sup>(*)</sup> - Acicular <sup>(b)</sup>
14	- Cúbico - Racimos - Acicular <sup>(b,*)</sup>	-----	-----

(\*) : Compuestos que conocido que están presentes en la muestra (por el análisis de rayos X) no aparecen en la micrografía realizada, ya sea por no estar presentes en la zona de la muestra que se analizó o por que se encuentran cubiertas por otras estructuras cristalinas.

(\*\*) : Estructuras cristalinas en estado de crecimiento con tendencia a cristalizar.

Acicular<sup>(a)</sup> : Estructuras aciculares con pequeño tamaño de partícula.

Acicular<sup>(b)</sup> : Estructuras aciculares con gran tamaño de partícula.

Los cristales aciculares en crecimiento y con un tamaño de partícula muy pequeño (denominados en las tablas III.12 y III.13 acicular<sup>(a)</sup>) corresponden a los compuestos de oxiprecipitación de hierro  $\alpha$ -FeOOH (goethita). Existen también estructuras cristalinas aciculares (denominadas acicular<sup>(b)</sup>) pero con un tamaño de partícula mayor, que corresponden a los

carbonatos de los metales alcalinotérreos. Las estructuras cristalinas en forma de racimos (con unos tamaños de partícula del orden del nanómetro) y en estado de crecimiento en muchas de las muestras, son  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Por último, las formas cristalinas cúbicas y laminares (en forma de escamas) se deben al cloruro sódico y a los hidróxidos de metales alcalinotérreos, respectivamente.

### III.2.- PREPARACION DE HEXAFERRITAS DE BARIO Y ESTRONCIO.

Los parámetros fundamentales para la preparación de hexaferritas por el método cerámico son la temperatura de calcinación y el tiempo de calcinación.

**\*Temperatura.** Como temperatura de calcinación se eligió  $900^\circ\text{C}$ . La hexaferrita de bario y la hexaferrita de estroncio comienzan a formarse a partir de  $800^\circ\text{C}$ ; por lo tanto, trabajar a menor temperatura implicaría únicamente la transformación de los distintos óxidos y oxihidróxidos de hierro en la fase más estable de óxido de hierro,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , sin llegar a aparecer la fase hexaferrita. Por encima de los  $900^\circ\text{C}$  la densificación producida hace que el grano de ferrita crezca, con lo que no se obtendrán partículas monodominio, lo que reduce las propiedades magnéticas.

La velocidad de calentamiento para alcanzar esa temperatura es de  $10^\circ\text{C}$  por minuto, ya que minimiza la formación de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (T. Chin et al., 1993). La figura III.32 representa la rampa de calentamiento seguida para la formación de hexaferritas, tanto de bario como de estroncio.

**\*Tiempo de calcinación.** Como en la mayoría de las reacciones en estado sólido, la velocidad de reacción es lenta por lo que el tiempo de calcinación es una variable de compromiso entre la conversión elevada y los fenómenos de densificación. Si el tiempo de calcinación es elevado se producen fenómenos de densificación que disminuyen las propiedades magnéticas; por el contrario, con tiempos de calcinación breves no se consigue una conversión aceptable. Se ha definido un tiempo de reacción de tres horas, una vez alcanzada la temperatura deseada.

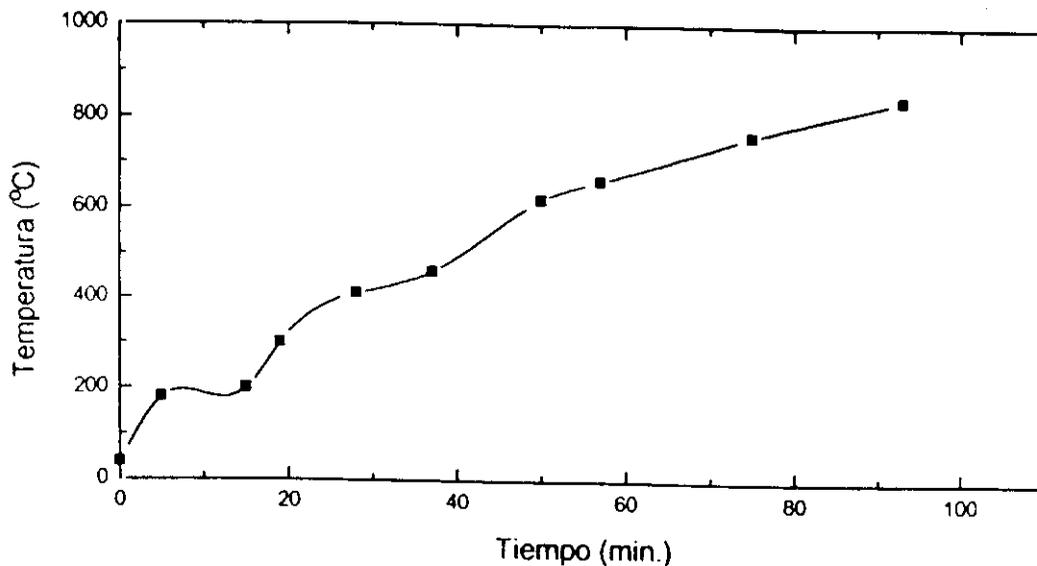


Figura III.32.- Rampa de calentamiento para la formación de hexaferrita.

El método de preparación de la hexaferrita es el siguiente: se deposita una pequeña cantidad de polvo precursor ( 3 gramos) en un crisol de porcelana y se introduce en horno de mufla, la calcinación se lleva a cabo a 900°C durante un periodo de tres horas. Concluida la reacción, se saca el crisol de la mufla y se vuelca el contenido en agua destilada para detener instantáneamente la reacción. De esta forma se lava el precipitado, que se separa del agua mediante filtración, se seca y se reserva para su posterior análisis estructural y magnético.

### III.2.1.- Caracterización de las hexaferritas.

Para la caracterización de las hexaferritas obtenidas se ha realizado el análisis cualitativo y cuantitativo de los productos calcinados procedentes de los polvos precursores preparados con bario y estroncio. De igual forma se analizan las propiedades magnéticas de los compuestos calcinados. Se han utilizado las siguientes técnicas:

Para el análisis cualitativo de los polvos calcinados con bario y estroncio se ha utilizado la difracción de rayos X (XRD).

El análisis cuantitativo de los polvos calcinados con bario se ha realizado a partir de medidas de difracción de rayos X, y el análisis cuantitativo de los polvos calcinados preparados con estroncio utilizando el microanálisis elemental de energías dispersivas de rayos X (EDS). Se han utilizado técnicas de análisis diferentes ya que para la hexaferrita de bario existe un patrón comercial de pureza conocida, lo que no ocurre para la hexaferrita de estroncio.

La morfología de ambas series de productos se ha determinado por microscopía electrónica de barrido.

Las propiedades magnéticas de todos los polvos precursores calcinados se han medido a partir de los ciclos de histéresis determinados mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM).

#### III.2.1.1.- Análisis cualitativo de los polvos calcinados.

La caracterización de las hexaferritas mediante difracción de rayos X se realizó con el mismo equipo experimental y siguiendo el mismo procedimiento operativo y de identificación de las sustancias descritas en el apartado III.7.1 para el polvo precursor.

En las figuras III.33 a III.58 se representan los difractogramas obtenidos por difracción de rayos X de las distintas muestras de material calcinado. De igual forma se mantiene la notación descrita en el apartado III.1.4.1. Así, por ejemplo, la hexaferrita Ba2010 corresponde a la hexaferrita obtenida a partir del polvo precursor preparado con Bario a 20°C de temperatura y pH 10.

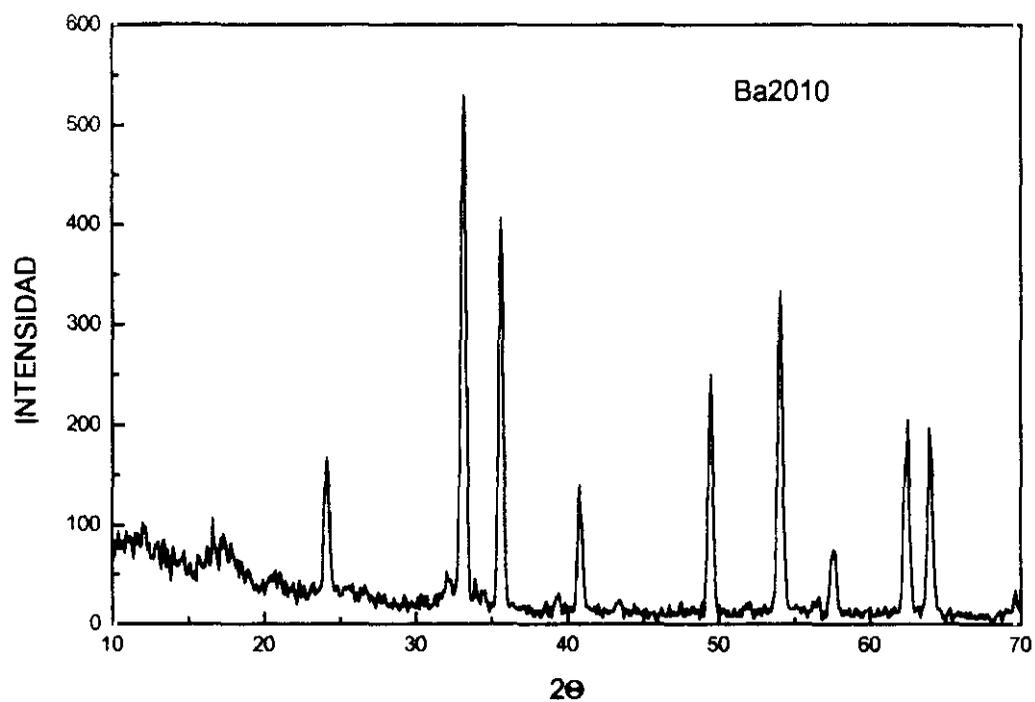


Figura III.33.- Difractograma para la muestra Ba2010.

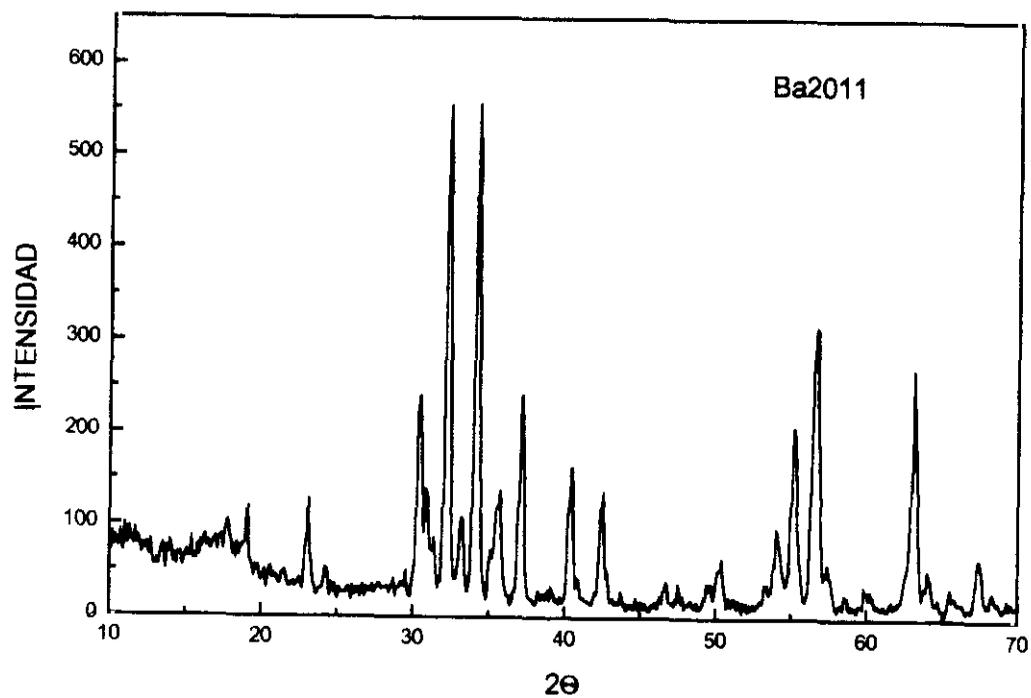


Figura III.34.- Difractograma para la muestra Ba2011.

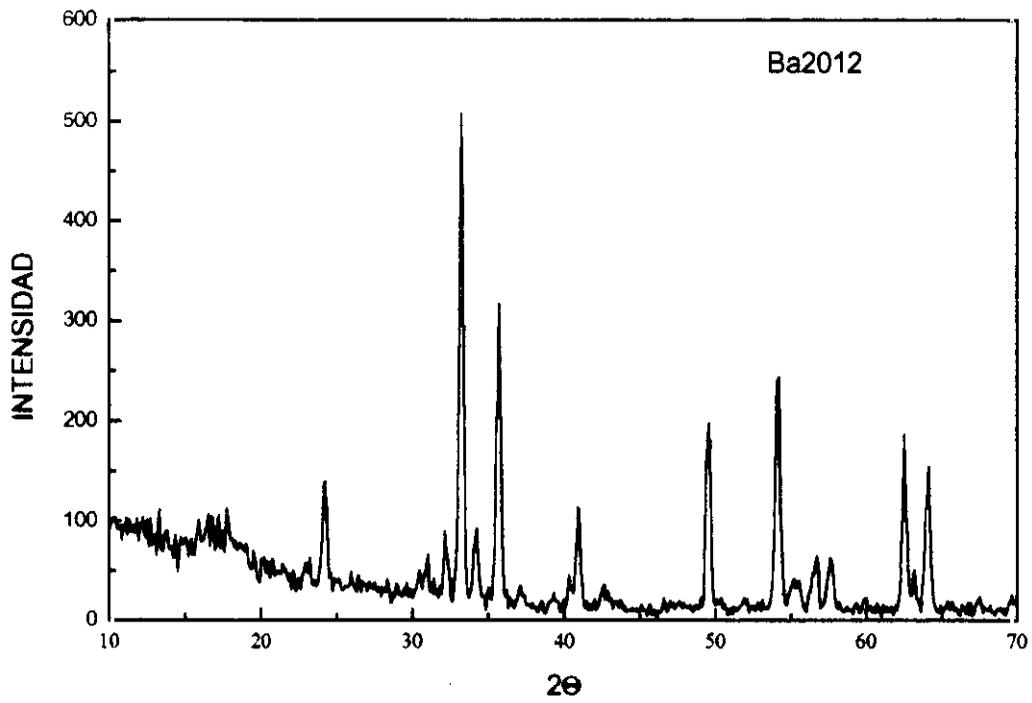


Figura III.35.- Difractograma para la muestra Ba2012.

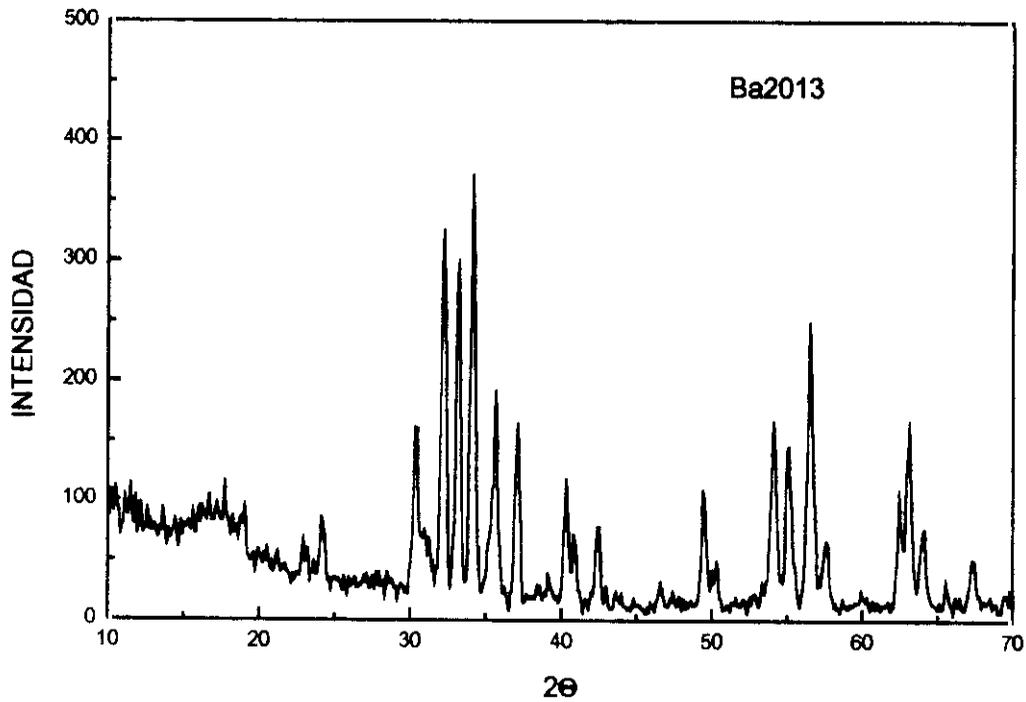


Figura III.36.- Difractograma para la muestra Ba2013.

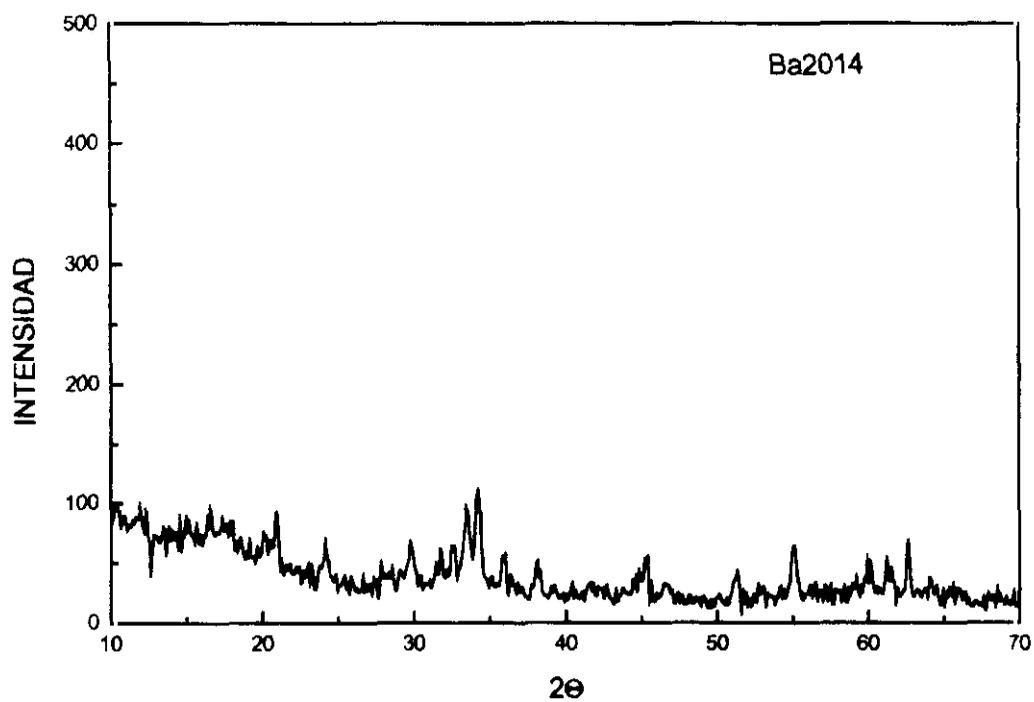


Figura III.37.- Difractograma para la muestra Ba2014.

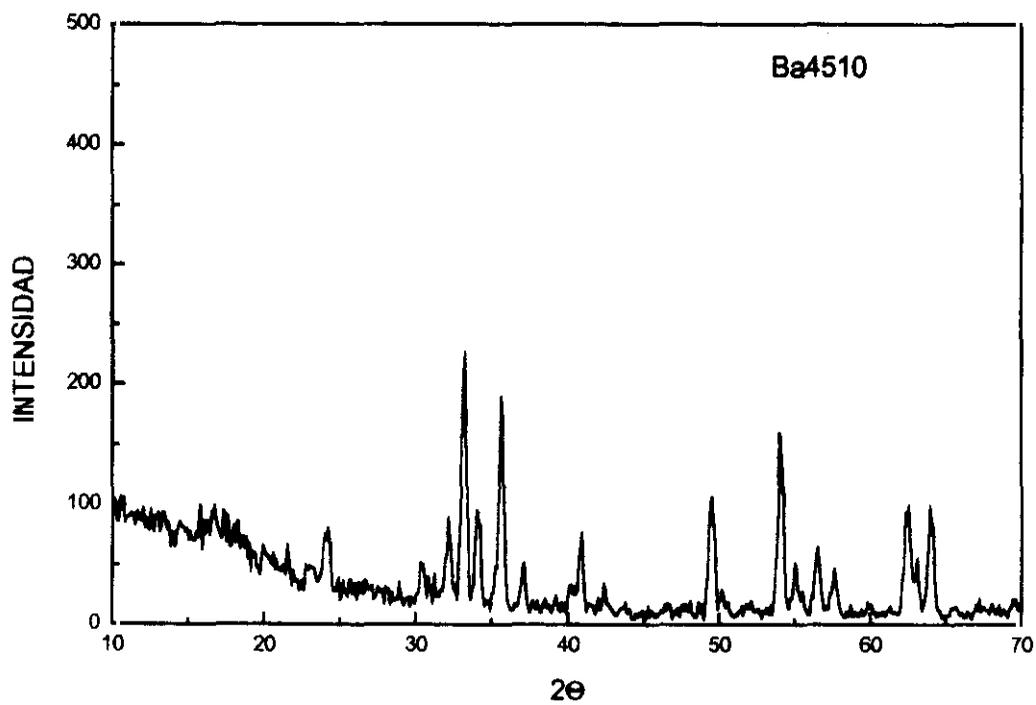


Figura III.38.- Difractograma para la muestra Ba4510.

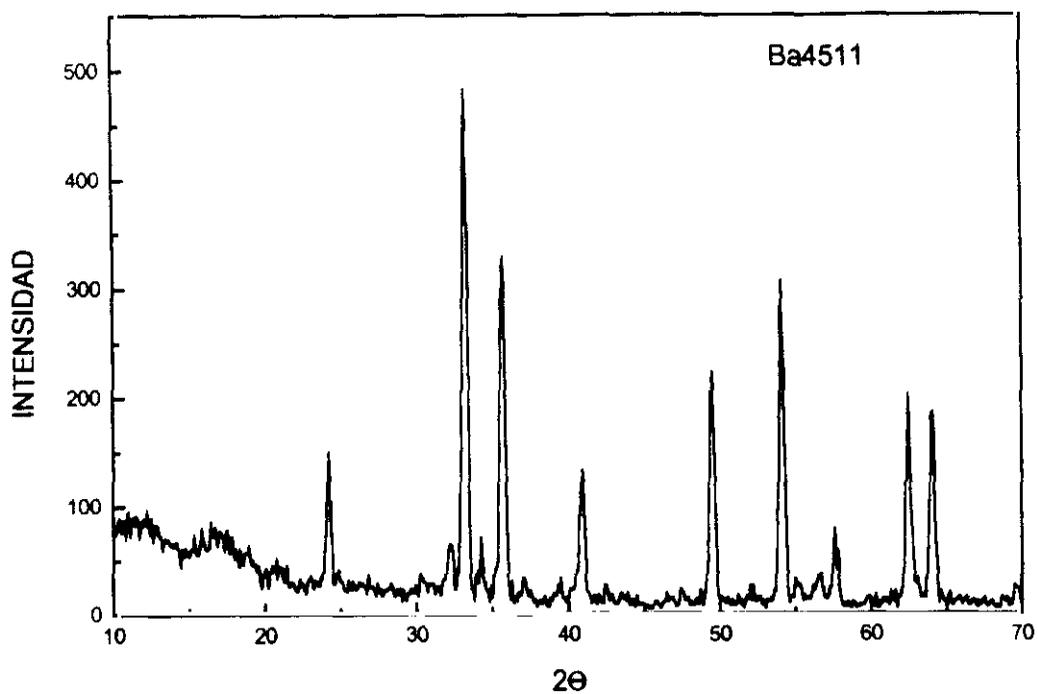


Figura III.39.- Difractograma para la muestra Ba4511.

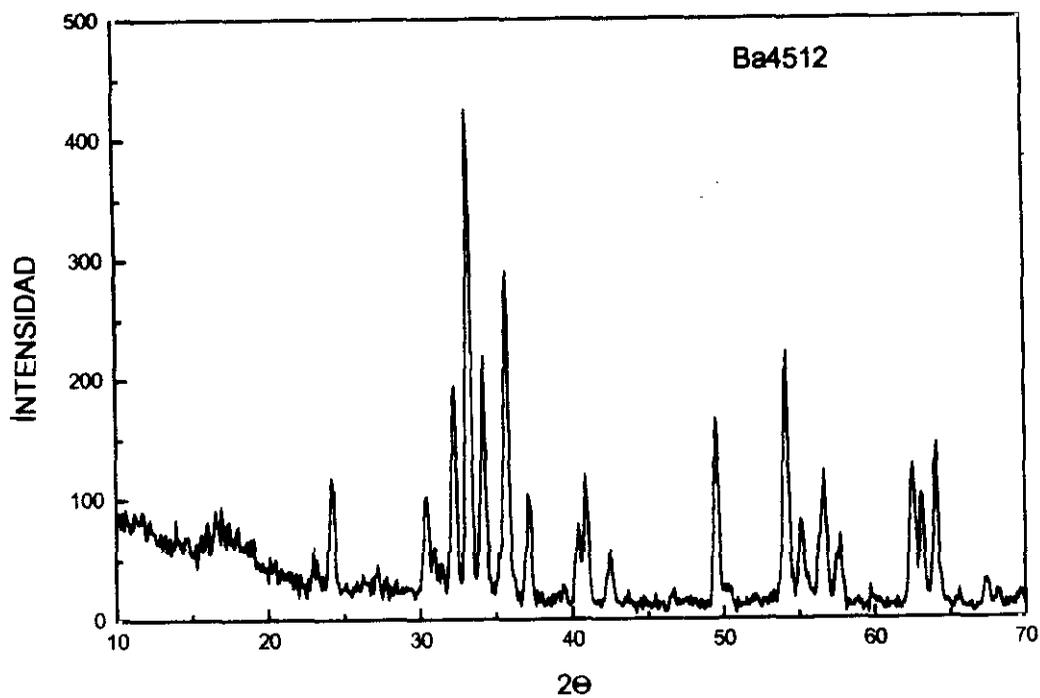


Figura III.40.- Difractograma para la muestra Ba4512.

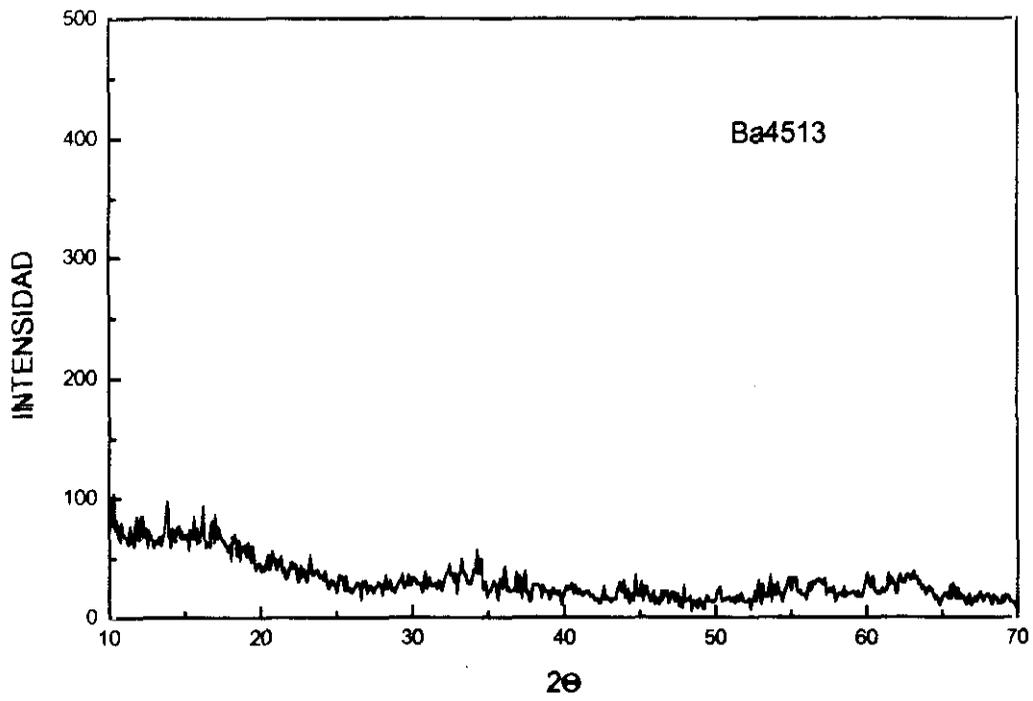


Figura III.41.- Difractograma para la muestra Ba4513.

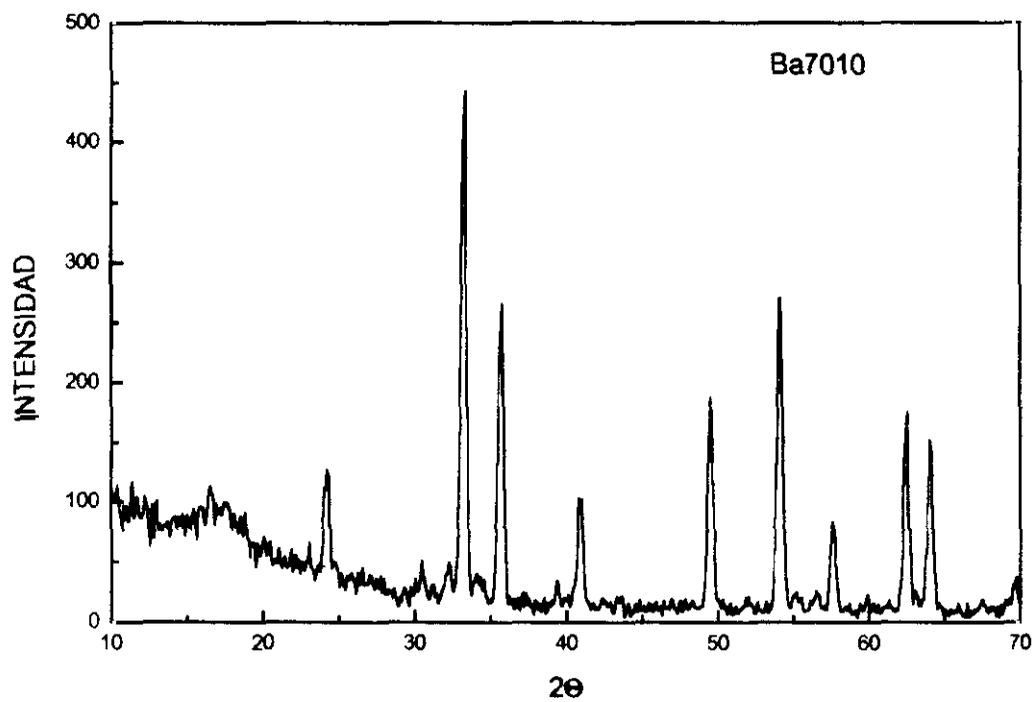


Figura III.42.- Difractograma para la muestra Ba7010.

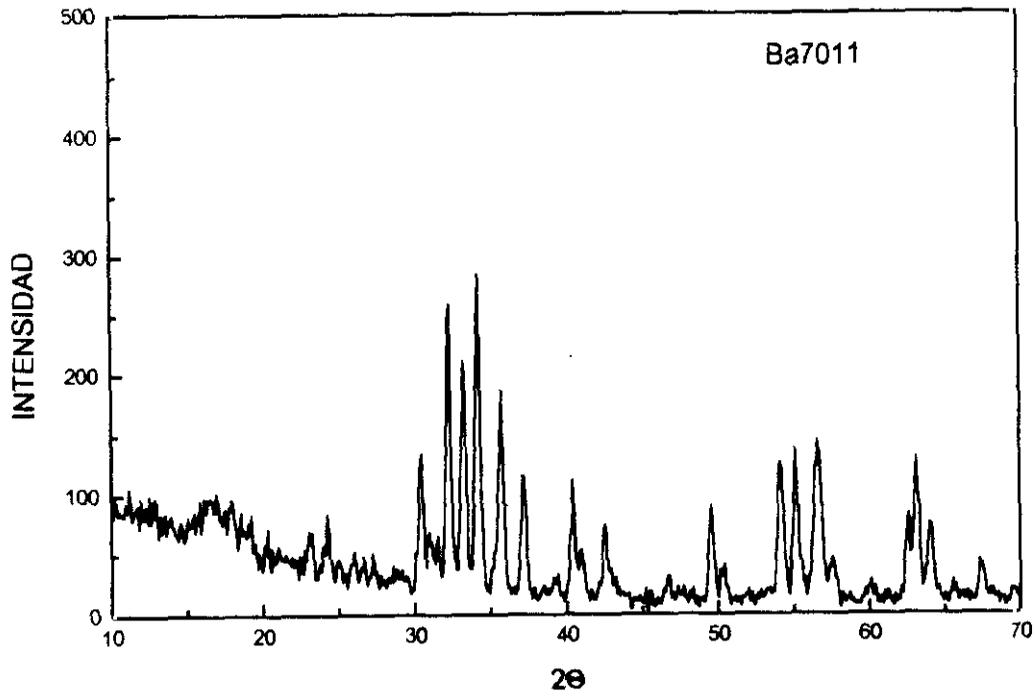


Figura III.43.- Difractograma para la muestra Ba7011.

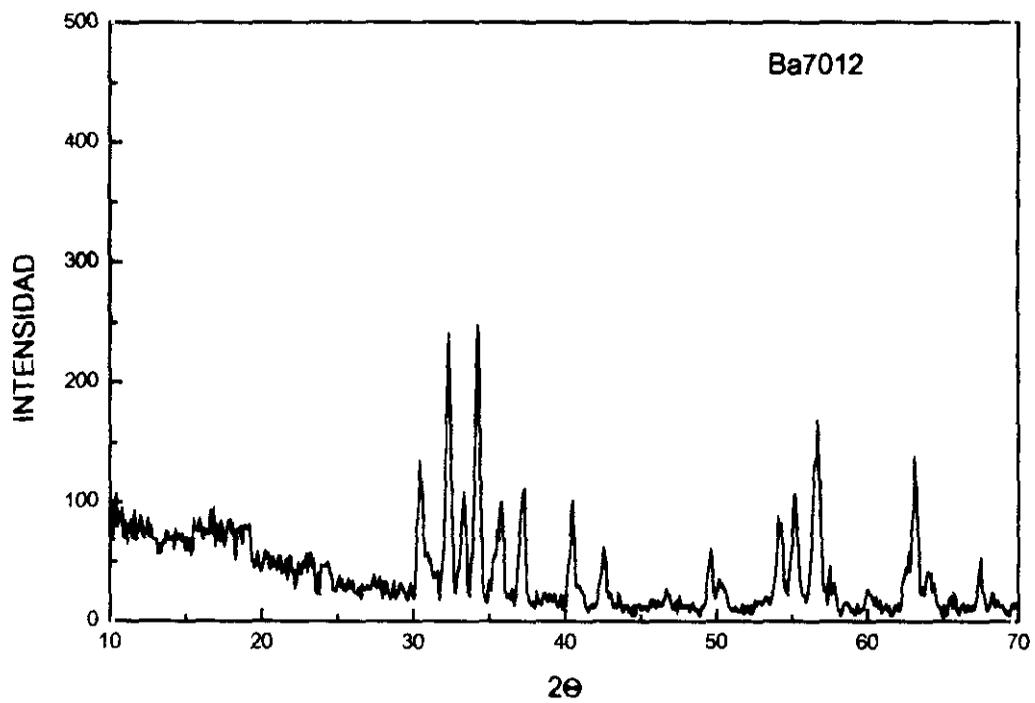


Figura III.44.- Difractograma para la muestra Ba7012.

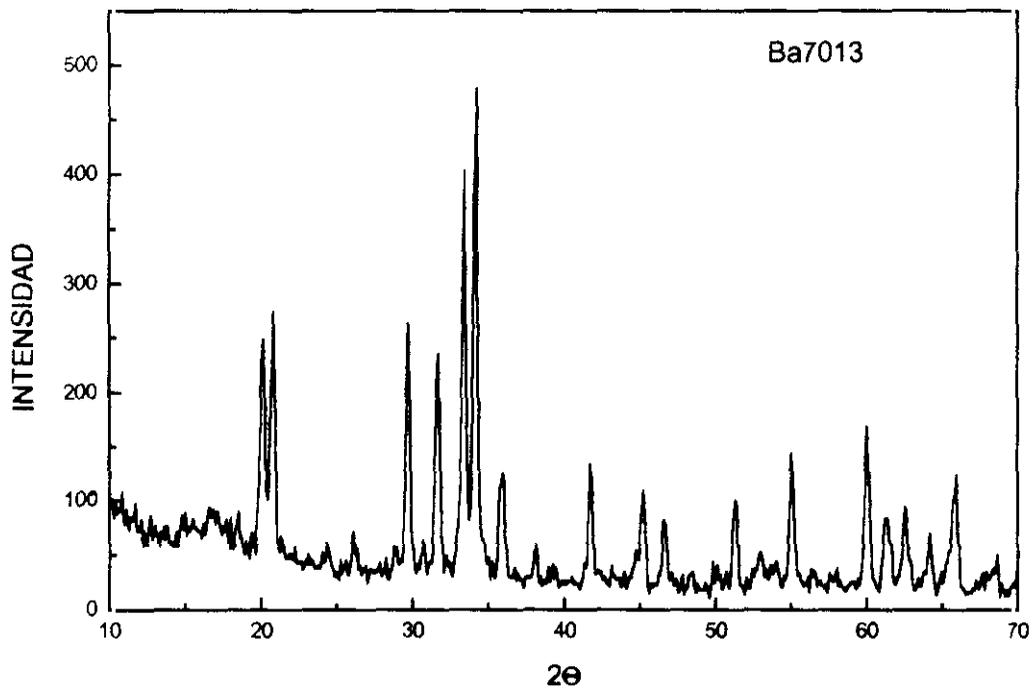


Figura III.45.- Difractograma para la muestra Ba7013.

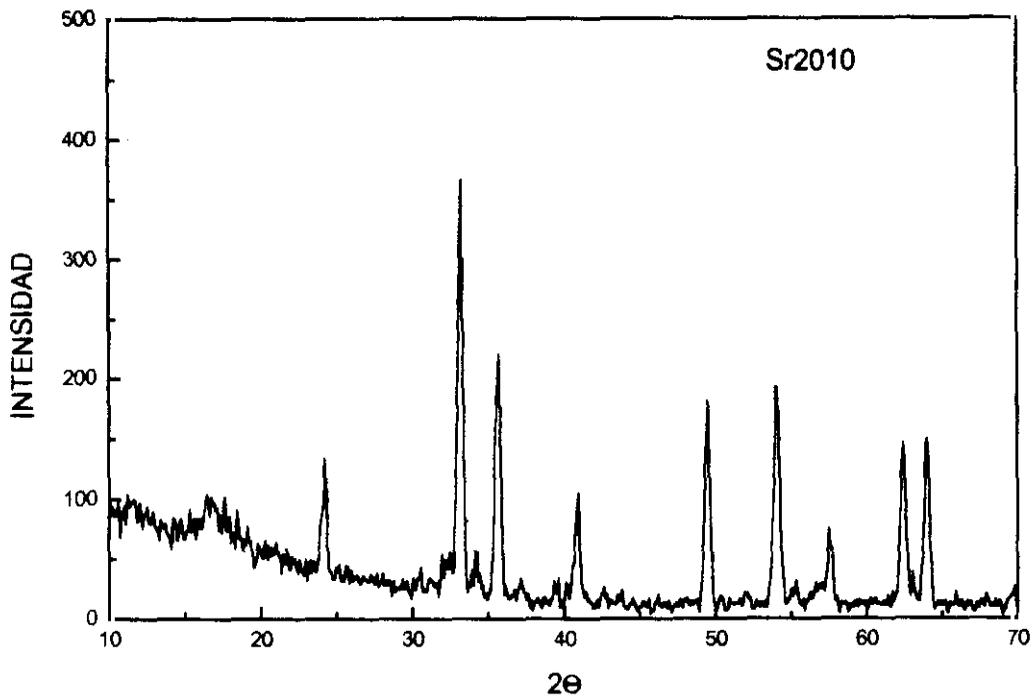


Figura III.46.- Difractograma para la muestra Sr2010.

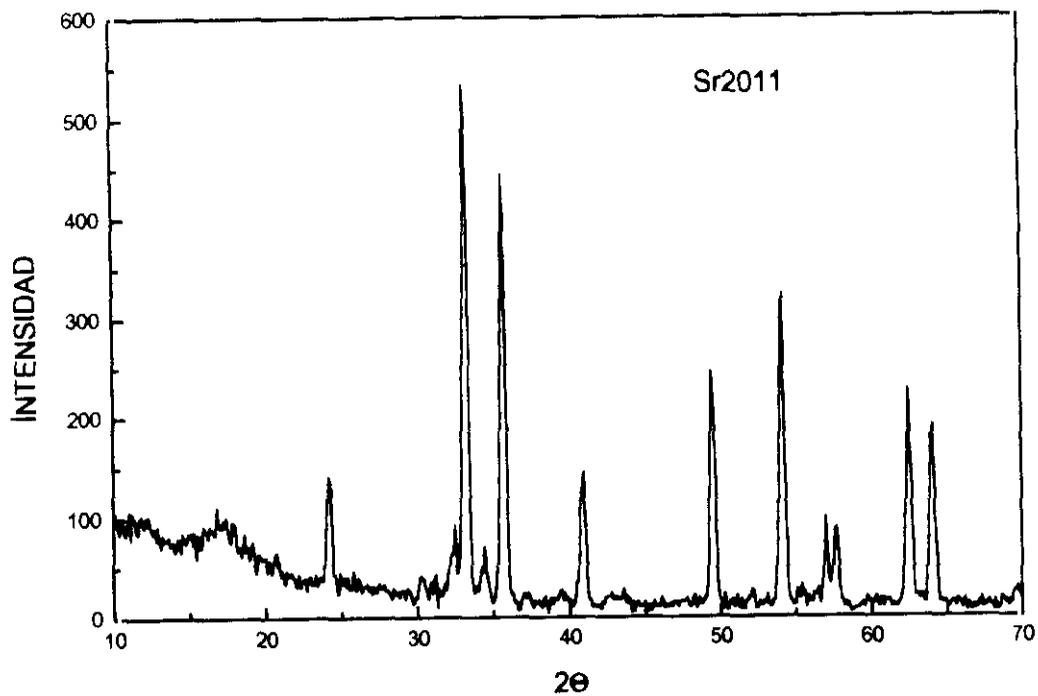


Figura III.47.- Difractograma para la muestra Sr2011.

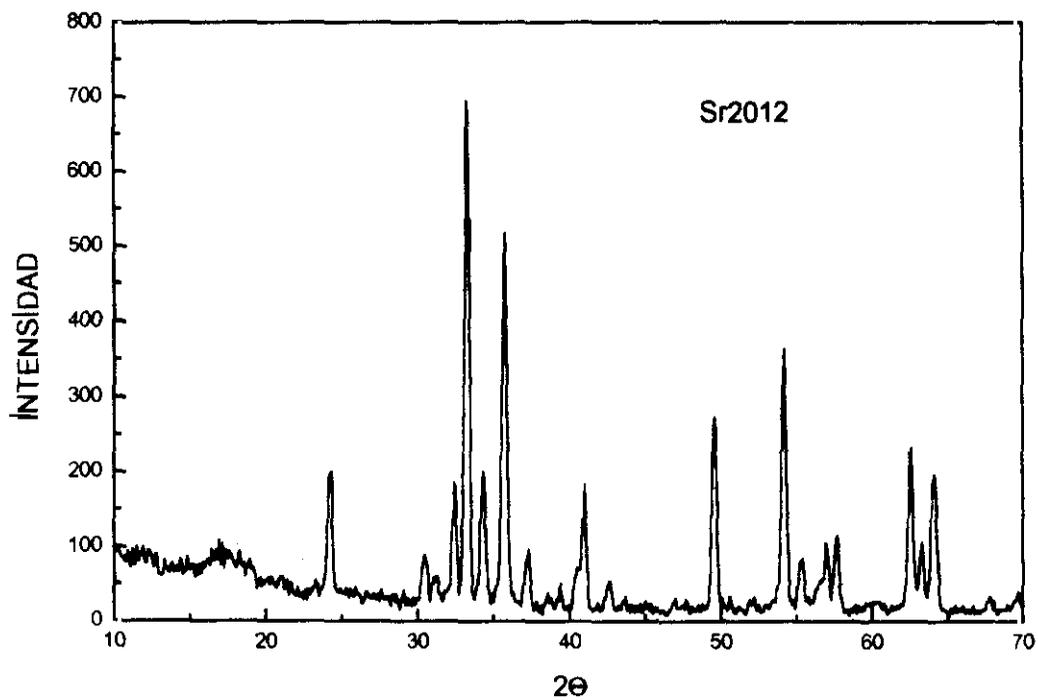


Figura III.48.- Difractograma para la muestra Sr2012.

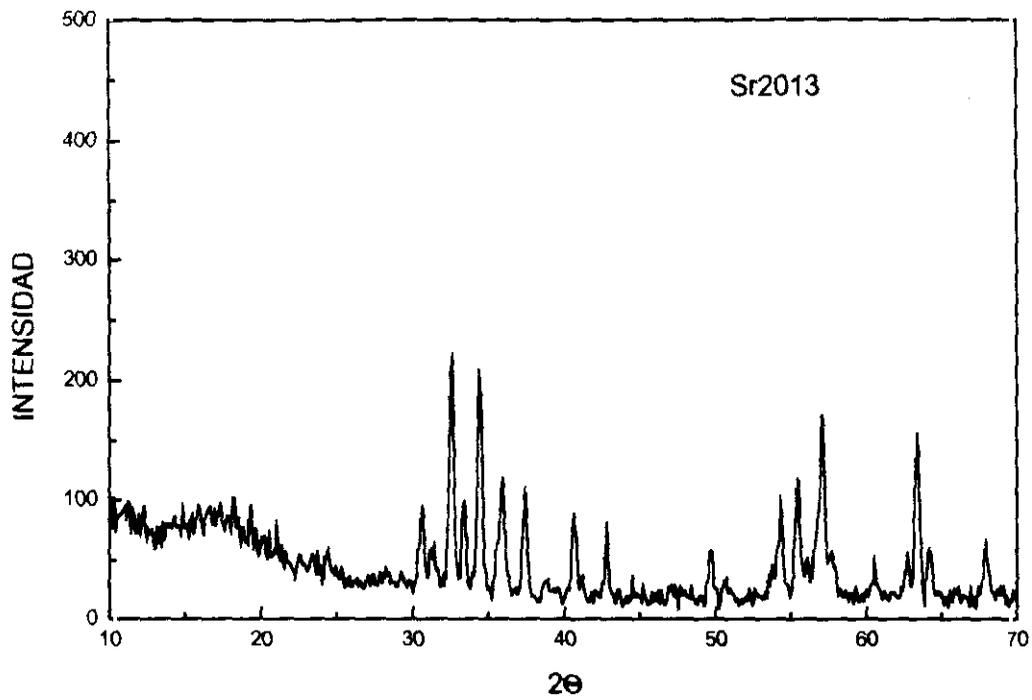


Figura III.49.- Difractograma para la muestra Sr2013.

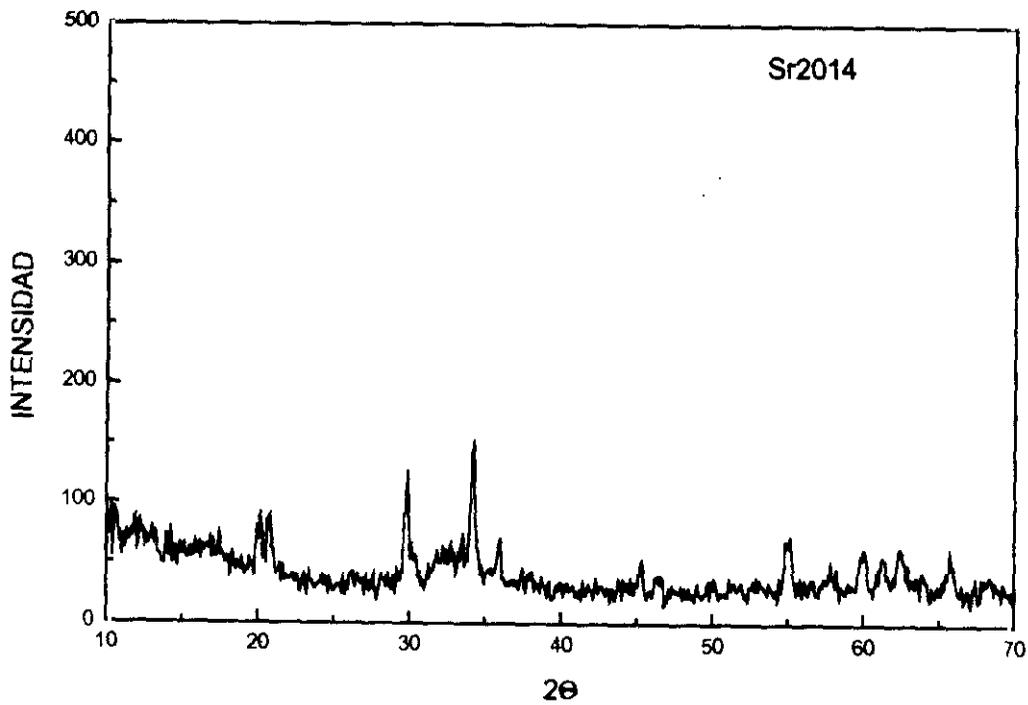


Figura III.50.- Difractograma para la muestra Sr2014.

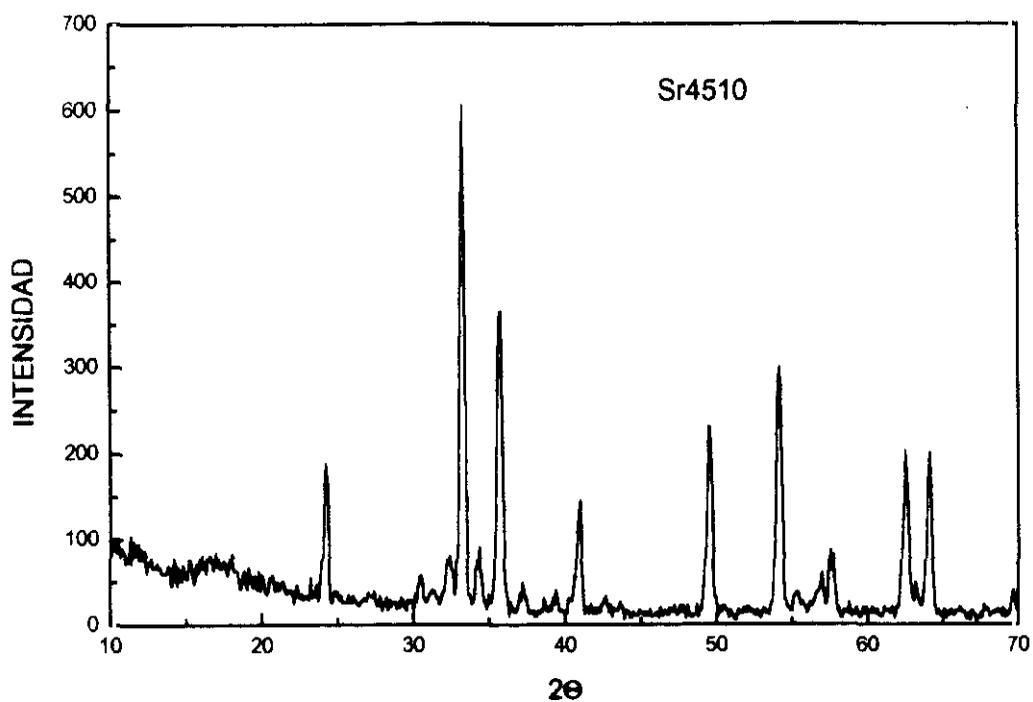


Figura III.51.- Difractograma para la muestra Sr4510.

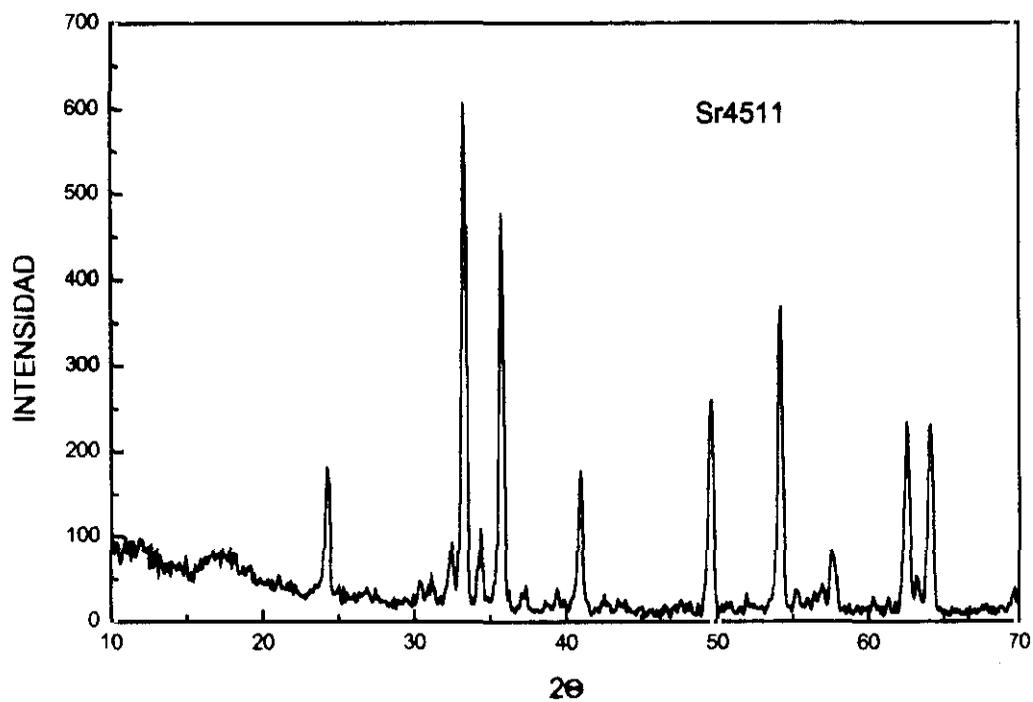


Figura III.52.- Difractograma para la muestra Sr4511.

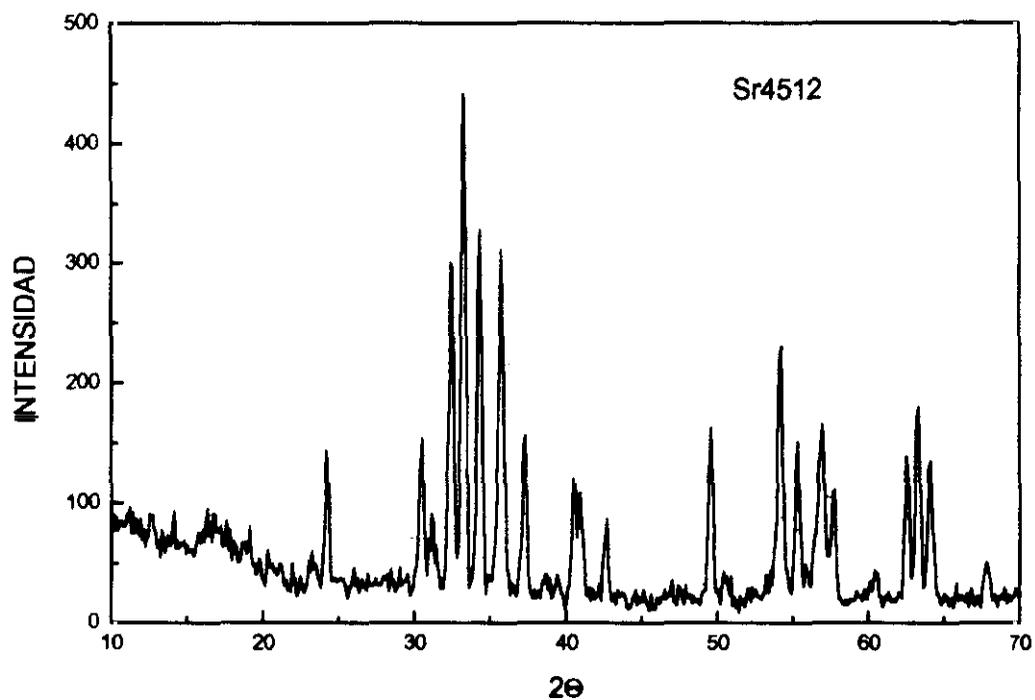


Figura III.53.- Difractograma para la muestra Sr4512.

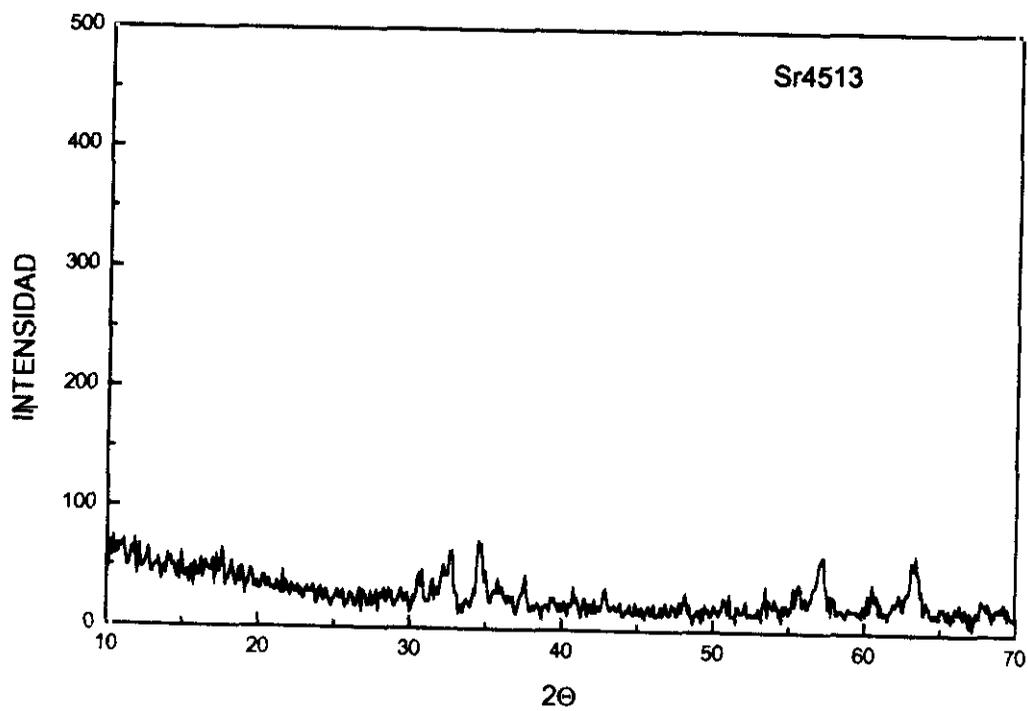


Figura III.54.- Difractograma para la muestra Sr4513.

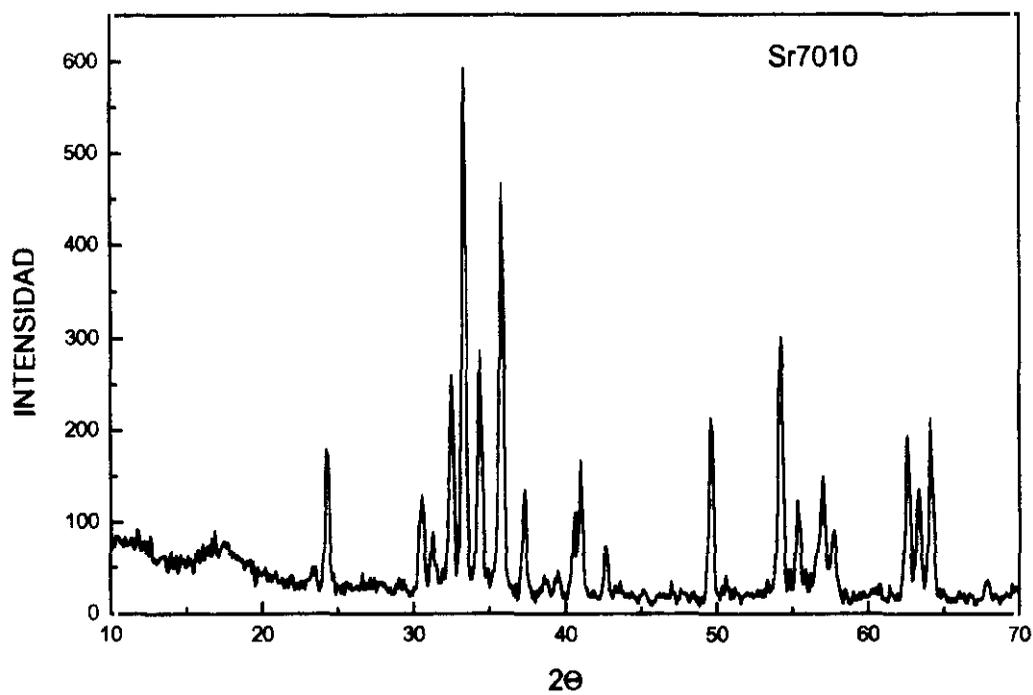


Figura III.55.- Difractograma para la muestra Sr7010.

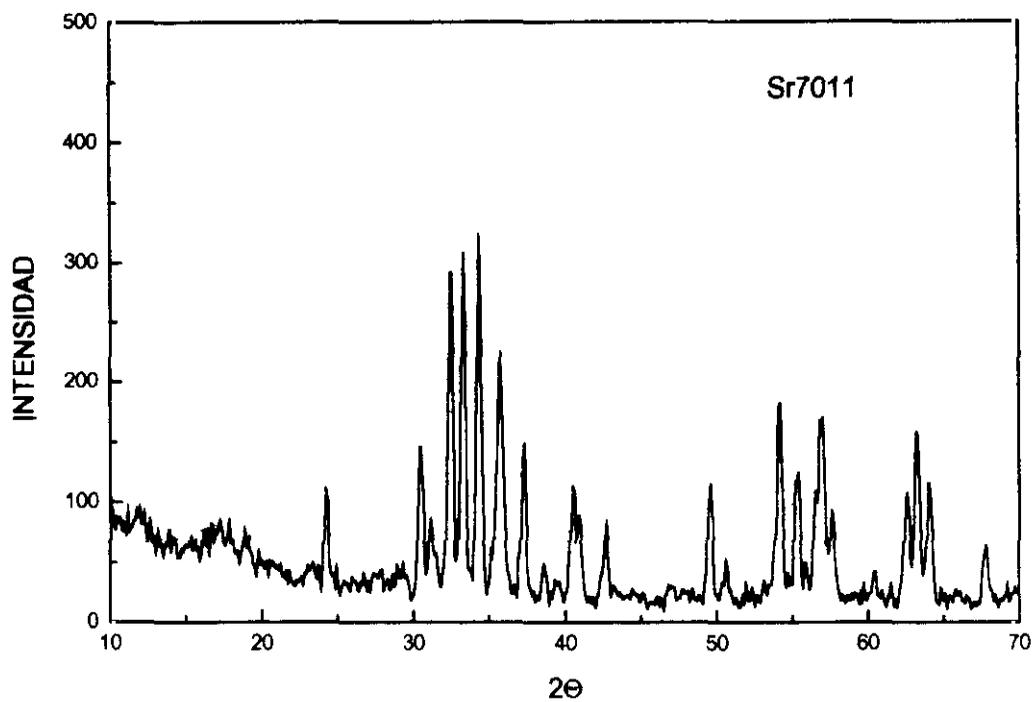


Figura III.56.- Difractograma para la muestra Sr7011.

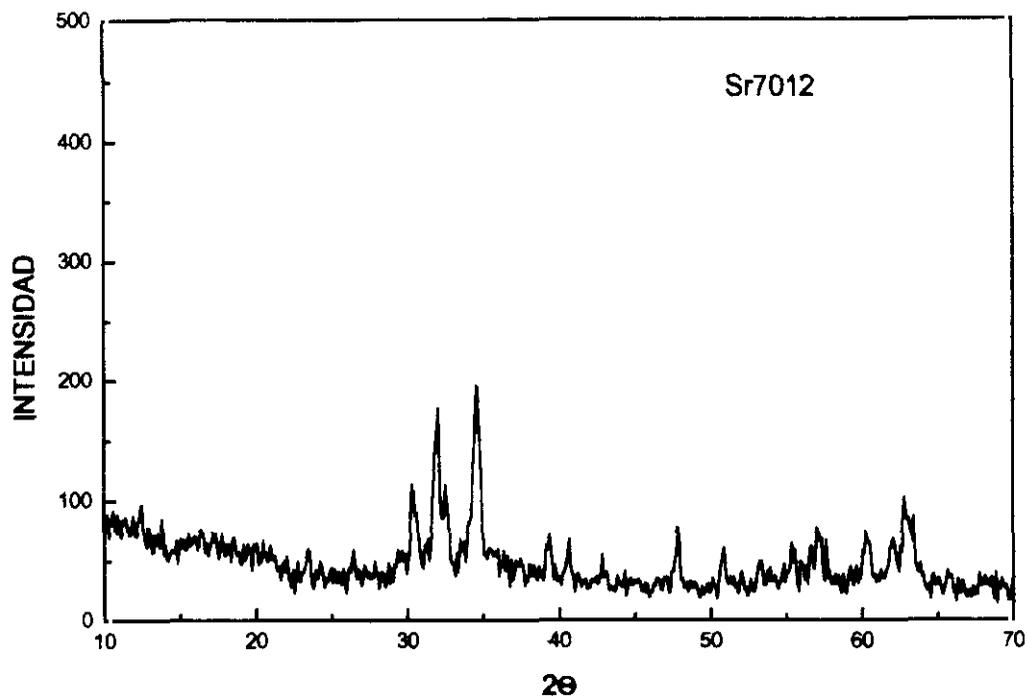


Figura III.57.- Difractograma para la muestra Sr7012.

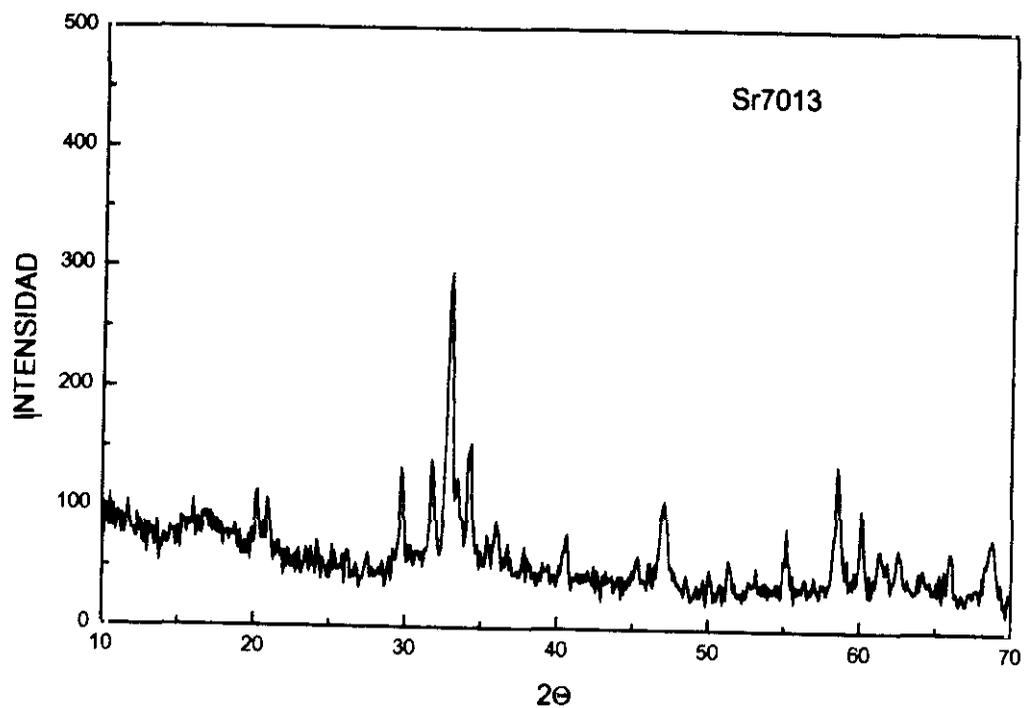


Figura III.58.- Difractograma para la muestra Sr7013.

El análisis cualitativo demuestra la existencia única de dos fases:  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , para el caso de los polvos precursores preparados con bario; y, la mezcla  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  para los polvos precursores preparados con estroncio.

Para las muestras preparadas con bario no se produce la hexaferrita con los polvos precursores obtenidos a  $20^\circ\text{C}$  y pH 13 ni a  $45$  y  $70^\circ\text{C}$  a pH 13; las fases presentes no han podido ser analizadas con las fichas ASTM. Lo mismo ocurre para los polvos calcinados preparados con oxiprecipitados de estroncio obtenidos a  $20^\circ\text{C}$  y pH 14,  $45^\circ\text{C}$  y pH 13 y a  $70^\circ\text{C}$  y pH 12 y 13.

### III.2.1.2.- Análisis cuantitativo de las mezclas de hexaferrita de bario

Como las mezclas son binarias y se dispone de patrones se puede determinar una curva de calibrado con el fin de realizar el análisis cuantitativo de los polvos calcinados con bario. Para ello se prepararon seis patrones de mezcla  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  con una composición en peso conocida (F. Licci et al., 1988).

Como referencia se tomó la hexaferrita comercial de la firma Aldrich Chemical Company, Inc. [11138-11-7] con número de catálogo 38,329-5 comprobándose su pureza por difracción de rayos X. El patrón de óxido férrico se preparó de forma similar a los polvos precursores, pero partiendo de una lejía oxiprecipitada sin catión alcalinotérreo y calcinado durante tres horas a  $900^\circ\text{C}$  con el fin de no modificar el tamaño de partícula previsible en los compuestos reales. Se determinó de igual manera su pureza por difracción de rayos X.

De los difractogramas para las mezclas patrón se obtuvo la relación existente entre el área integrada del pico más intenso del óxido de hierro y el área integrada del pico de la hexaferrita de bario. En la tabla III.14 se presentan las composiciones de los patrones de las distintas mezclas entre óxido de hierro y la hexaferrita de bario. La figura III.59 representa la curva de calibrado obtenida para las mezclas. Por tanto, utilizando la ecuación de calibrado que se representa en la figura, se puede obtener el análisis cuantitativo de los polvos calcinados. Los análisis correspondientes a la calcinación de los polvos preparados con bario se representan en la tabla III.15.

Tabla III.14. - Patrones para XRD de hexaferrita de bario.

PATRON	%BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	I <sub>α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> integrada	I <sub>BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub></sub> integrada	I <sub>BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub></sub> /I <sub>α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>
1	8.7	167.8	19.9	0.12
2	12.7	108.2	17.4	0.16
3	24.6	85.8	32.6	0.38
4	50.3	59.0	69.4	1.18
5	69.5	33.0	89.2	2.70
6	75.5	13.0	69.6	5.37

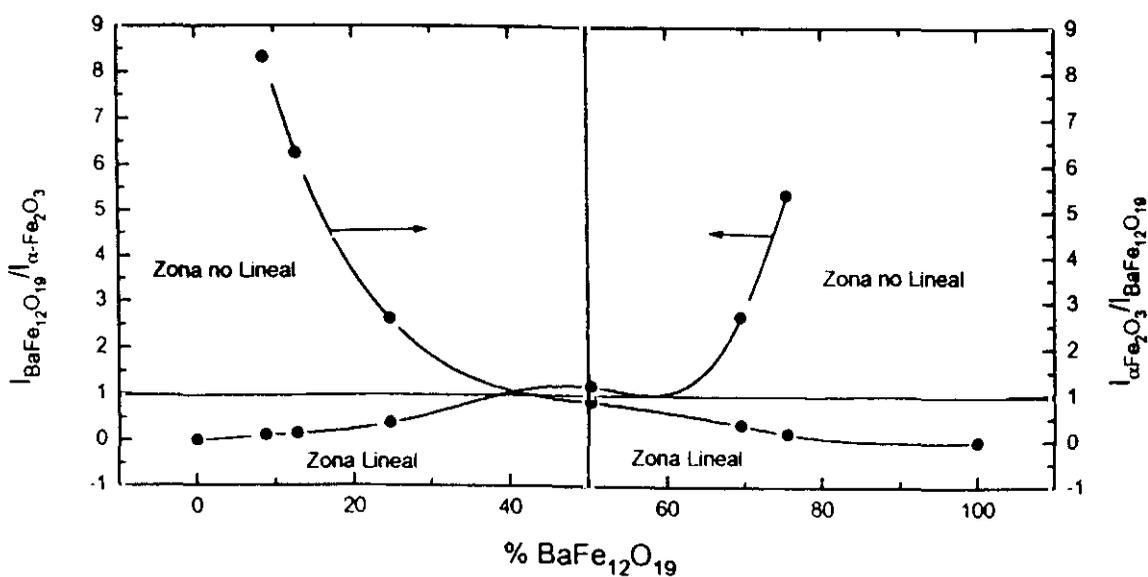


Figura III.59. - Curva de calibrado para calcular la pureza en BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>

Tabla III.15.- Análisis cuantitativo por XRD de los productos calcinados preparados con bario.

pH	TEMPERATURA (°C)		
	20	45	70
10	100 % $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100 % $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100 % $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
11	8.3 % $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 91.7 %BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	74.3 % $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 28.7 %BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	33.2 % $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 66.8 %BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>
12	94.8 % $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.2 %BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	60.8 % $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 39.2 %BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	18.9 % $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 81.1 %BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>
13	34.0 % $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 66.0 %BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	SIN SEÑAL	SIN SEÑAL
14	SIN SEÑAL	-----	-----

Como puede observarse, la relación entre las intensidades de pico y la pureza de la hexaferrita es lineal hasta el 50% en peso; a partir de ese punto experimenta un crecimiento exponencial debido al efecto de matriz.

Es importante hacer notar que estos análisis cuantitativos están afectados por los posibles errores de focalización del goniómetro y la orientación preferencial de los cristales de hexaferrita, lo cual hace imposible determinar con exactitud el error (P. Kamarchik et al., 1982).

### III.2.1.3.- Análisis cuantitativo de las mezclas de hexaferrita de estroncio.

Al no disponer de patrones comerciales, puesto que no se comercializa actualmente en España la hexaferrita de estroncio, los productos calcinados preparados con estroncio no pudieron ser analizados cuantitativamente por difracción de rayos X.

Para el análisis cuantitativo de estas mezclas se utilizó la técnica de microanálisis elemental por energías dispersivas de rayos X, aplicado en el microscopio electrónico de barrido JEOL 6400 del Centro de Microscopia Electrónica "Luis Bru" de la Universidad Complutense de Madrid. La preparación de las muestras es análoga a la explicada en el apartado III.1.5.

Con un analizador LINK se obtiene el espectro de energías dispersivas de rayos X (EDS) durante cien segundos, excitando la muestra con haz de electrones de 20keV. Se cuantifica el espectro utilizando la corrección ZAF (corrección debida al número atómico Z, a los efectos de absorción y a los efectos de fluorescencia) para asociar el área integrada de pico de cada elemento con la concentración de dicho elemento en la muestra analizada. El modo de expresar los resultados se refiere a la fórmula  $\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{O}_{19}$ , con lo que, mediante el tratamiento informático del equipo, se muestran los valores de "a" y "b". Suponiendo que sólo existen las fases  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{O}_{19}$ , como se demuestra en el análisis cualitativo por difracción de rayos X, se puede obtener el tanto por ciento en peso de cada una de las sustancias presentes en la muestra.

Los resultados de los análisis cuantitativos de las mezclas calcinadas con estroncio se recogen en la tabla III.16.

Tabla III.16.- Análisis cuantitativo de los polvos preparados con estroncio.

pH	TEMPERATURA (°C)		
	20	45	70
10	100 % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	100 % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	66.6 % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 33.4 % $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$
11	92.7 % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 7.3 % $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	71.5 % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 28.5 % $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	54.5 % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 45.5 % $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$
12	75.9 % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 24.1 % $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	57.0 % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 43.0 % $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	SIN SEÑAL
13	33.8 % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 66.2 % $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	SIN SEÑAL	SIN SEÑAL
14	SIN SEÑAL	-----	-----

Al igual que ocurría en el caso de la ferrita de bario, es necesario destacar que estos análisis, realizados en el microscopio electrónico de barrido, son más puntuales que por difracción de rayos X, con lo que el concepto de homogeneidad puede dejar de ser exacto, con los errores que conlleva. Se ha tratado de minimizarlos realizando determinaciones generales y repitiendo varias veces los análisis para cada muestra, con lo que los datos expresados en la tabla III.16 corresponden a valores medios.

#### III.2.1.4.- Morfología.

En el anexo II se recogen las micrografías correspondientes a los polvos calcinados a 900°C durante 3 horas. Cabe destacar que el hábito hexagonal en forma de placas corresponde a la fase hexaferrita y la fase ortorrómbica al  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o a la hexaferrita, ya que la forma ortorrómbica se puede relacionar con la hexagonal como se observa en la figura III.60.

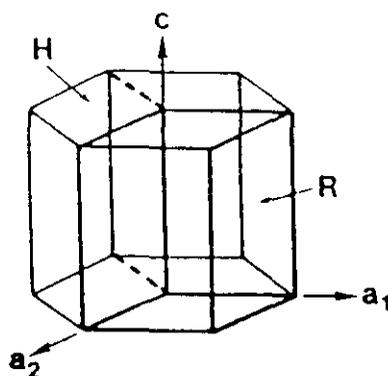


Figura III.60. Relación existente entre el sistema cristalino hexagonal y ortorrómbico.

#### III.2.1.5.- Determinación de las propiedades magnéticas.

Se realizó en el Departamento de Física de Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid, utilizando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM).

La técnica VSM se basa en imanar una muestra aplicando un campo magnético homogéneo  $H$  en un entorno de la muestra a medir. Cerca de la muestra hay colocadas varias bobinas secundarias que, al hacer vibrar la muestra, recogen una fuerza electromotriz  $\epsilon$  función de la imanación de la muestra. Puede verse un esquema del dispositivo en la figura III.61.

Si se desea medir un ciclo de histéresis se coloca la muestra en un campo  $H_1$  constante y se mide  $\epsilon_1$ , a continuación se lleva  $H_1$  a un valor  $H_2$  diferente a  $H_1$ , también constante, midiendo  $\epsilon_2$  y así sucesivamente. Los valores  $\epsilon_i$  se transforman en valores de imanación midiendo la fuerza electromotriz de un patrón, en este caso níquel, e introduciendo las correcciones de geometría y masa adecuadas.

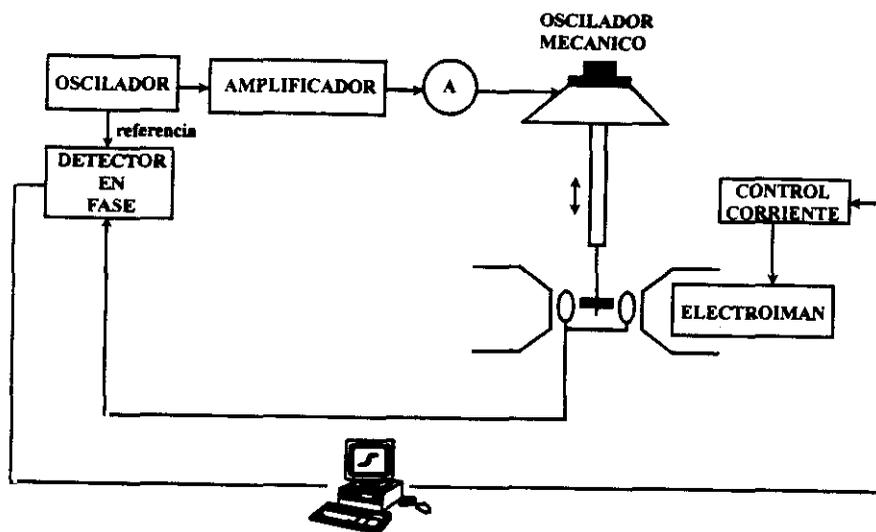


Figura III.61.- Esquema del dispositivo VSM.

La muestra para la determinación se preparó de la siguiente forma. Una cantidad conocida de polvo calcinado se compacta uniformemente y se embute en un polímero no magnético y, posteriormente, se introduce mediante una sonda en el entrehierro de electroimán; la sonda vibra a una frecuencia determinada y se hace pasar una corriente eléctrica por el electroimán entre 30 y -30 A. Se recoge la señal producida en un detector en fase look-in y un amperímetro, manteniéndose constante la medida del amperímetro en 350 mA, que garantiza una amplitud de vibración constante.

Los datos se transforman: a emu/g el campo producido por la muestra y a kA/m el campo magnético aplicado y se representan los ciclos de histéresis para cada muestra, calculándose la imanación de saturación ( $M_s$ ), la remanencia magnética ( $M_r$ ) y el campo coercitivo ( $H_c$ ). A modo de ejemplo, la figura III.62 representa estos datos; la notación de los ensayos corresponde a la misma utilizada en los difractogramas de rayos X.

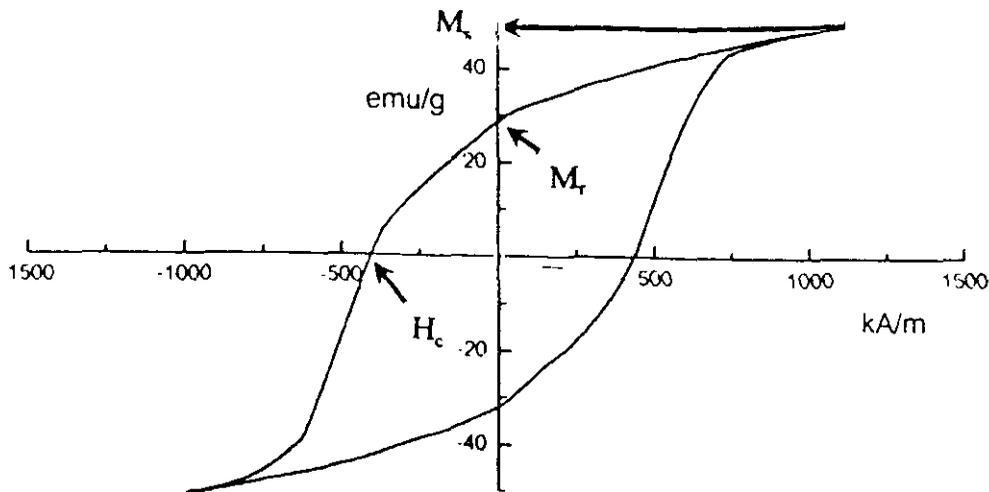


Figura III.62.- Ejemplo del cálculo de imanación de saturación, remanencia magnética y campo coercitivo a partir del ciclo de histéresis de la muestra Ba2011.

La ferrita, en cada una de sus múltiples aplicaciones, trabaja en el punto de campo aplicado nulo, esto es, en remanencia. Es importante conocer la facilidad con que esa ferrita puede llegar -por procedimientos físicos, como un campo magnético externo o un aumento de temperatura- al punto de imanación cero, esto es, de coercitividad; en este punto la ferrita pierde la información magnética.

La relación entre la remanencia y la saturación, que representa la caída producida entre el punto de saturación y el de remanencia, para conocer la reversibilidad del proceso de imanación; cuanto más alta, la ferrita es de mejor calidad, esto es, más difícil será llegar al campo coercitivo donde pierde sus propiedades. Como se observa el proceso de imanación es poco reversible.

En las figuras III.63 a III.88 se representan los ciclos de histéresis de cada una de las muestras calcinadas. En estos ciclos se representa en abscisas el campo aplicado medido en kA/m,

y en ordenadas el campo inducido por la muestra, medido en emu/g. Nótese que la escala de ordenadas no es la misma en cada figura, se ha representado así para visualizar el ciclo con claridad. Los ciclos no son simétricos, respecto al origen, por lo que para determinar sus propiedades magnéticas se realiza una media entre los valores extremos.

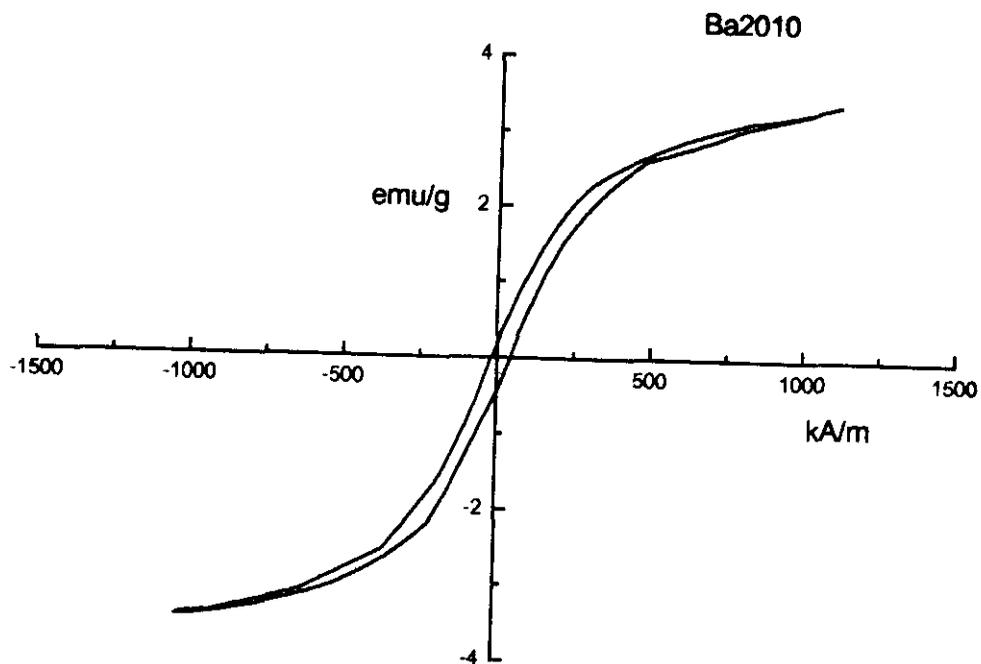


Figura III.63.- Ciclo de histéresis para la muestra Ba2010.

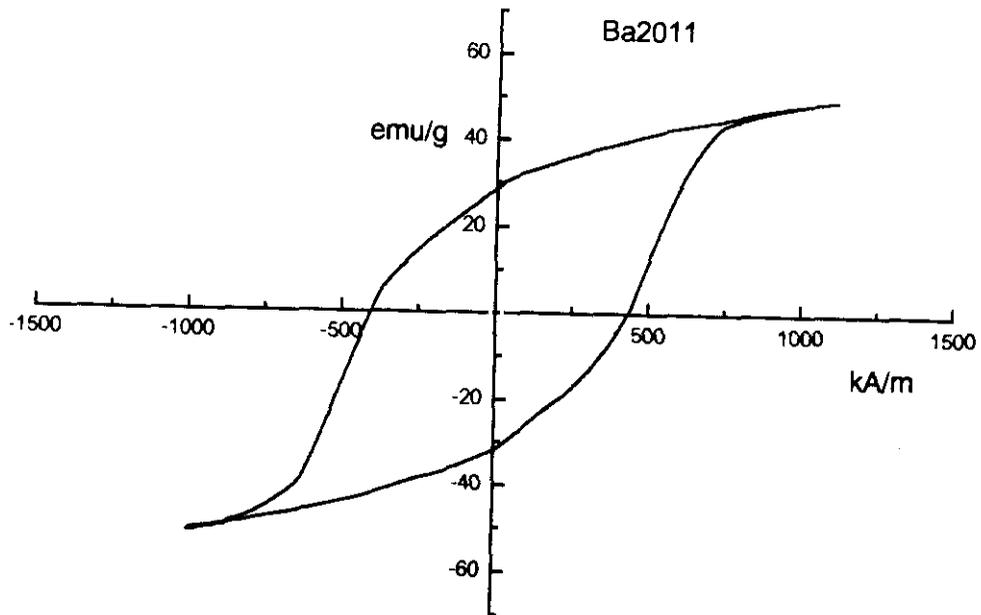


Figura III.64.- Ciclo de histéresis para la muestra Ba2011.

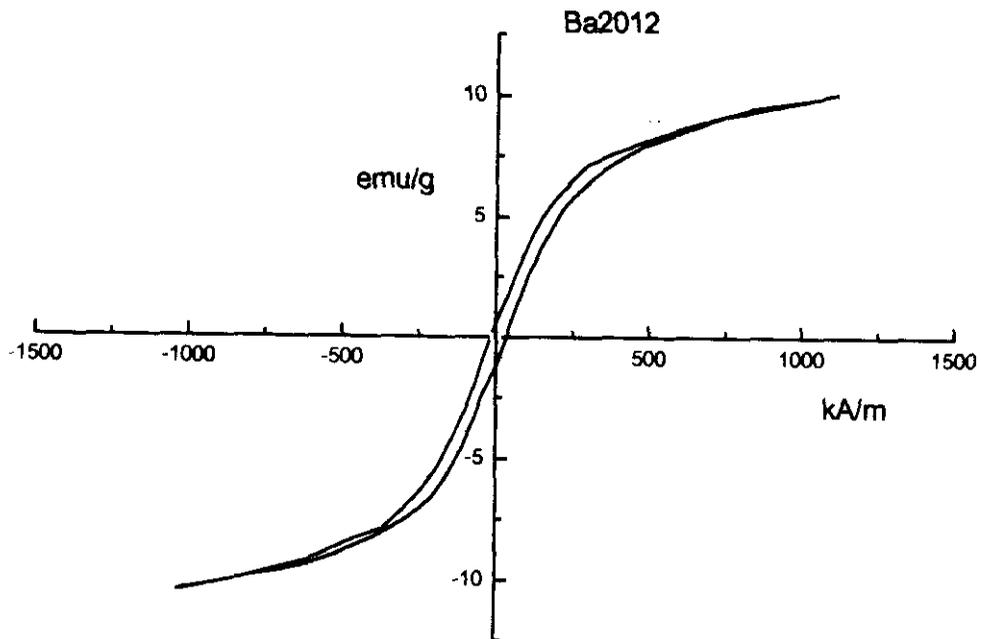


Figura III.65.- Ciclo de histéresis para la muestra Ba2012.

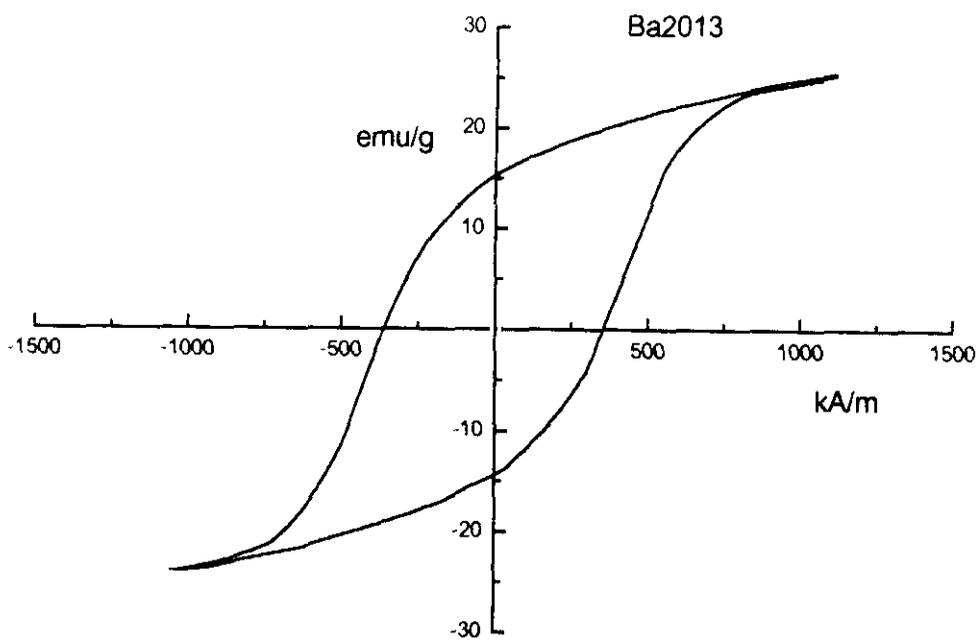


Figura III.66.- Ciclo de histéresis para la muestra Ba2013.

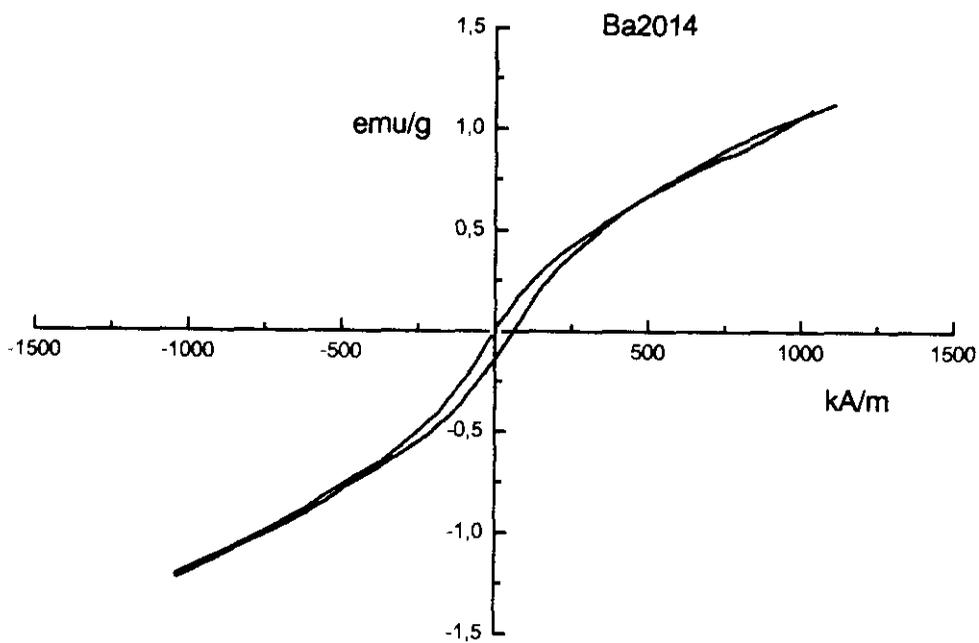


Figura III.67.- Ciclo de histéresis para la muestra Ba2014.

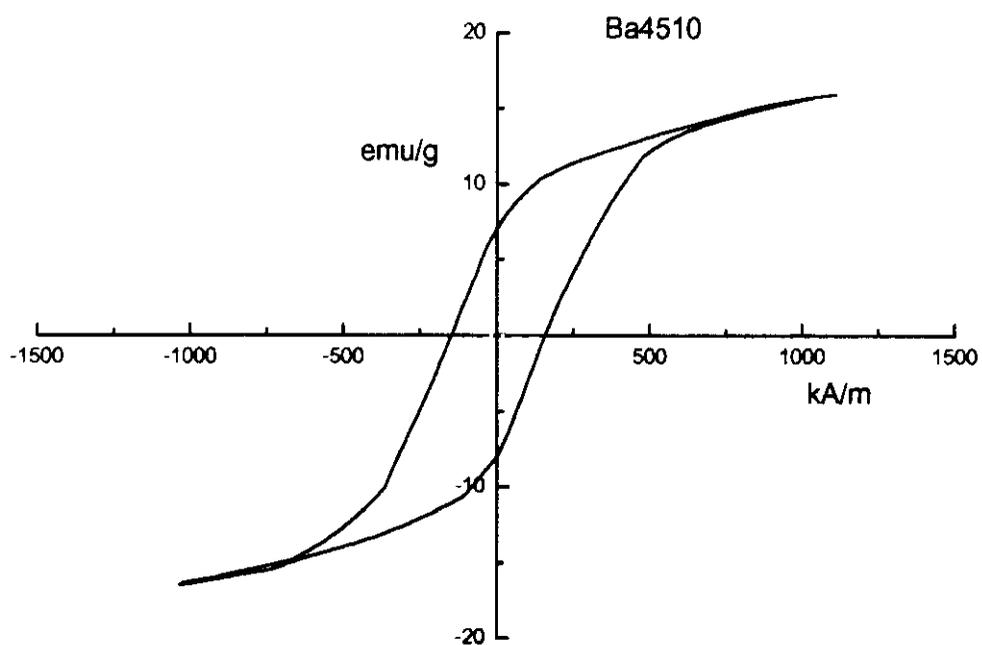


Figura III.68.- Ciclo de histéresis para la muestra Ba4510.

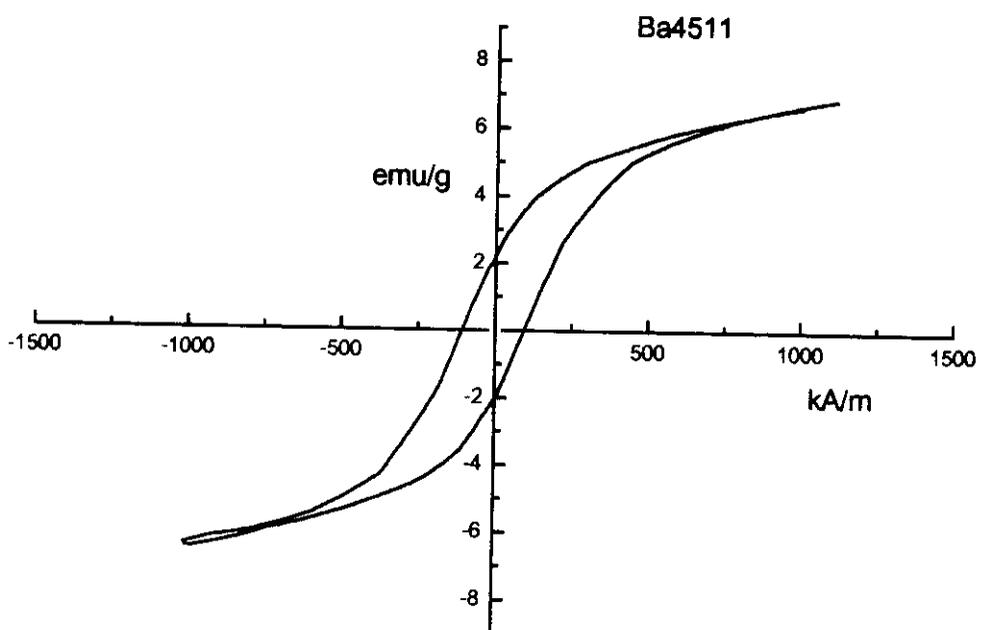


Figura III.69.- Ciclo de histéresis para la muestra Ba4511.

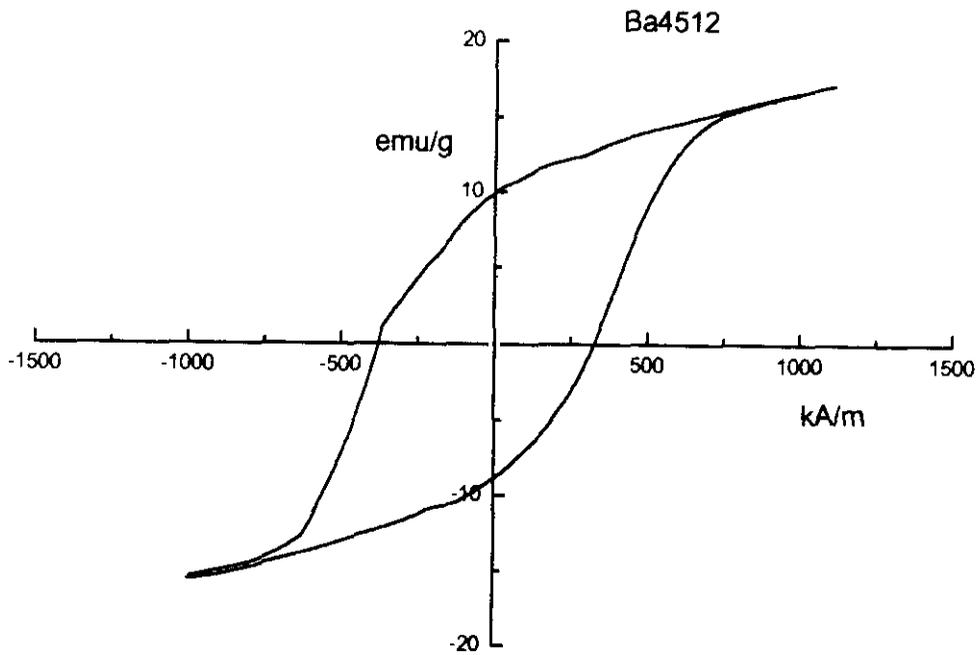


Figura III.70.- Ciclo de histéresis para la muestra Ba4512.

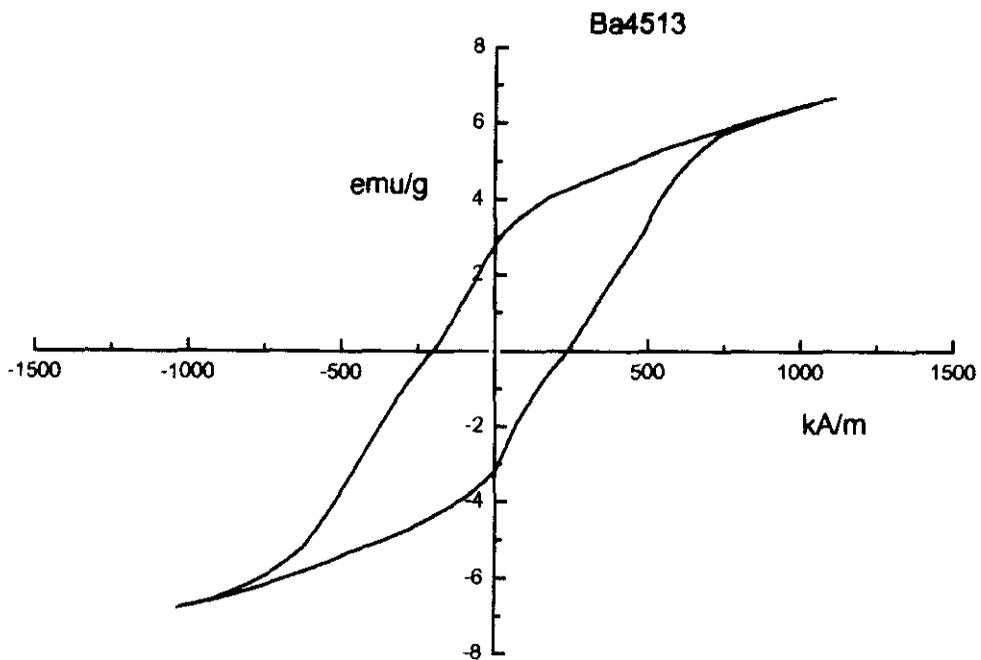


Figura III.71.- Ciclo de histéresis para la muestra Ba4513.

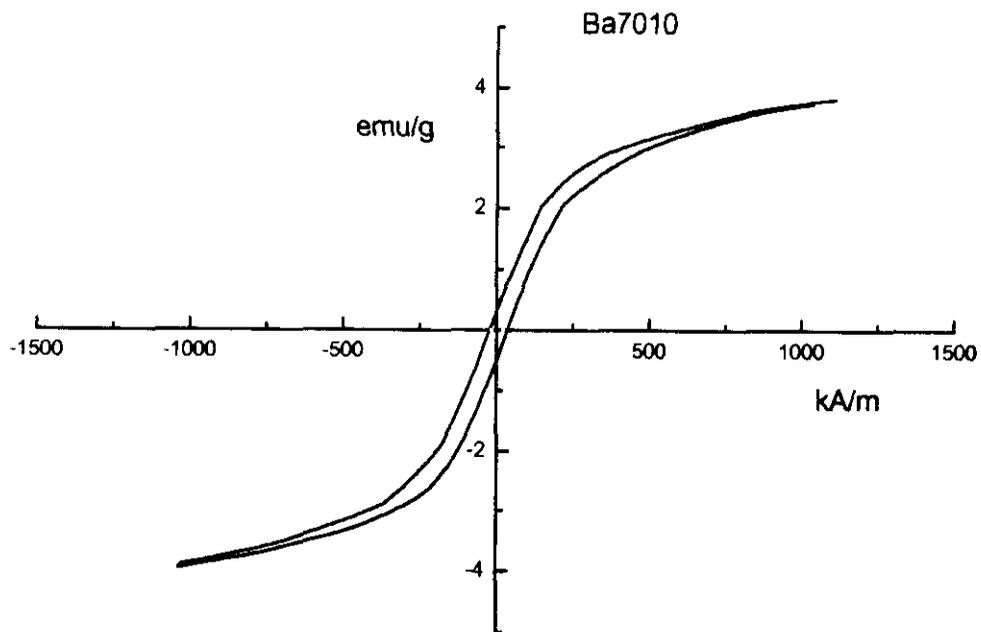


Figura III.72.- Ciclo de histéresis para la muestra Ba7010.

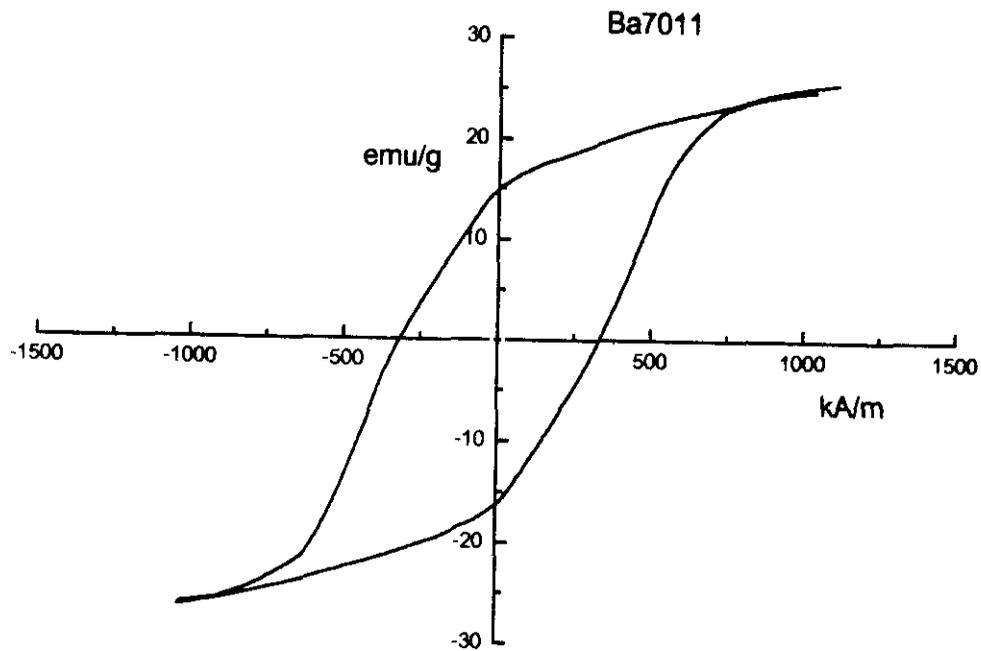


Figura III.73.- Ciclo de histéresis para la muestra Ba7011.

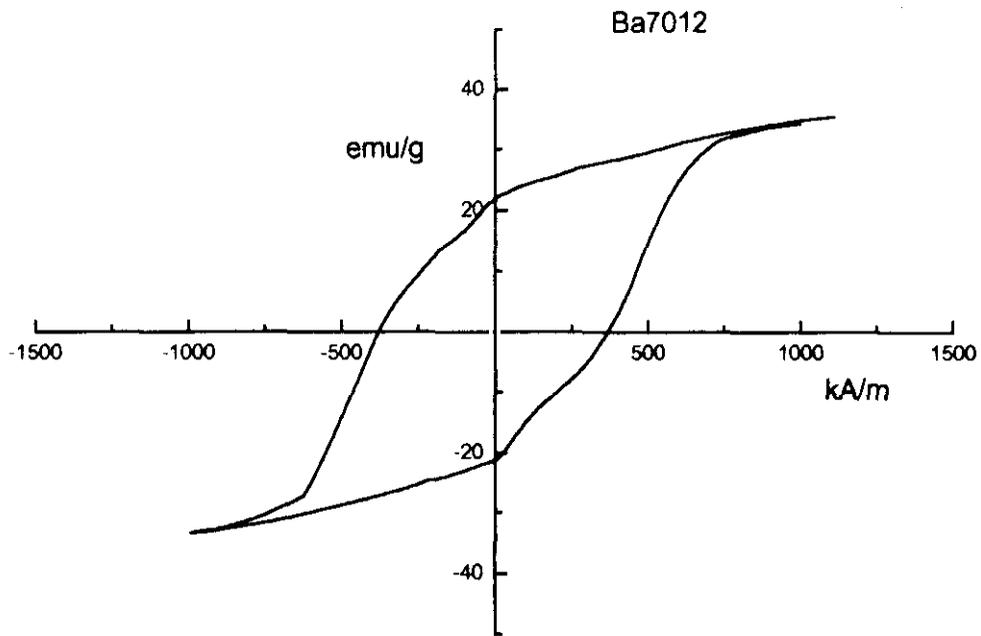


Figura III.74.- Ciclo de histéresis para la muestra Ba7012.

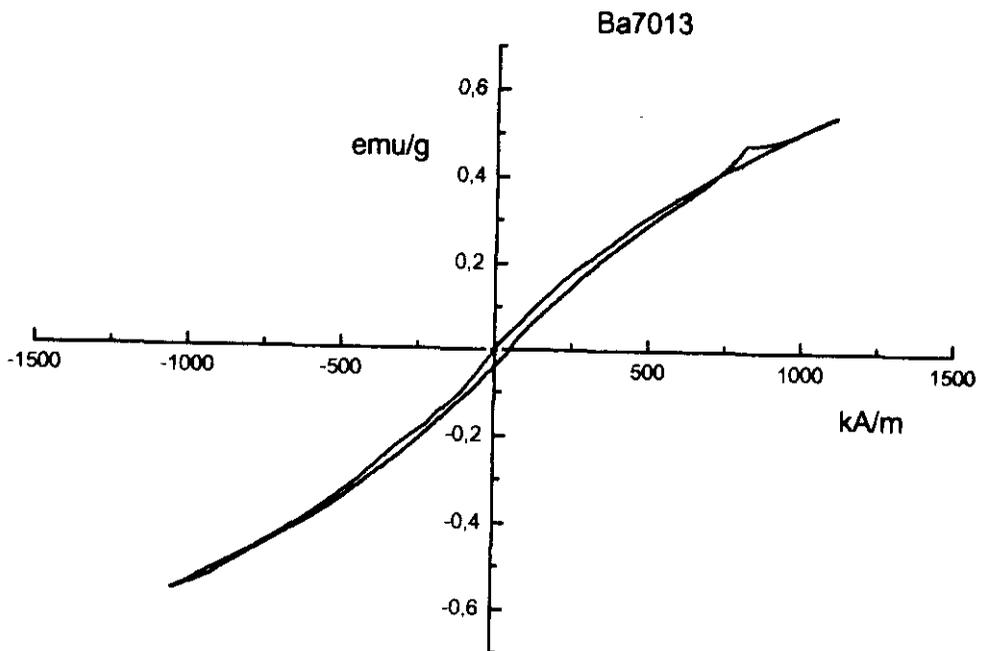


Figura III.75.- Ciclo de histéresis para la muestra Ba7013.

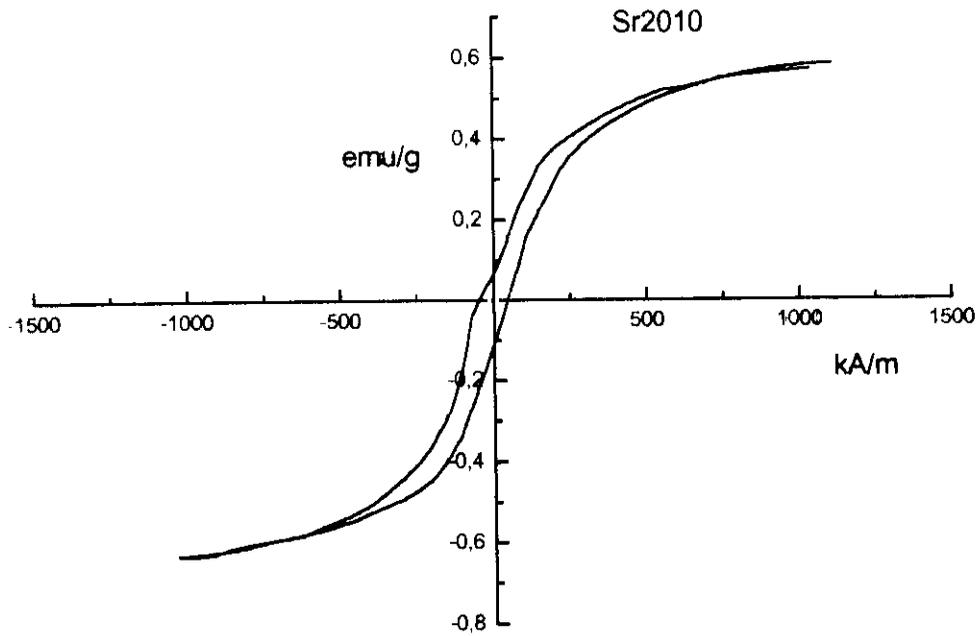


Figura III.76.- Ciclo de histéresis para la muestra Sr2010.

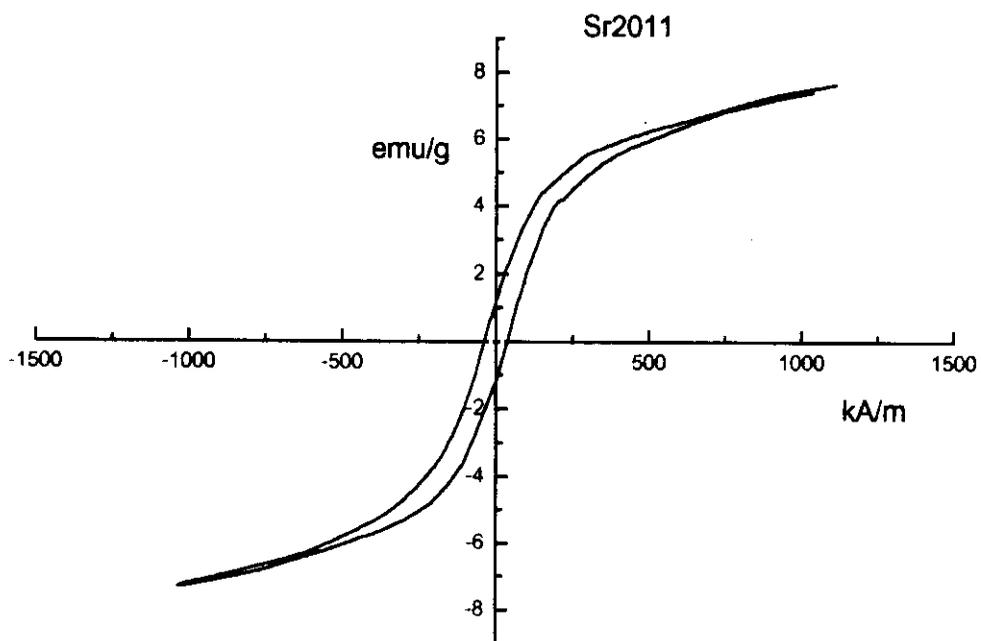


Figura III.77.- Ciclo de histéresis para la muestra Sr2011.

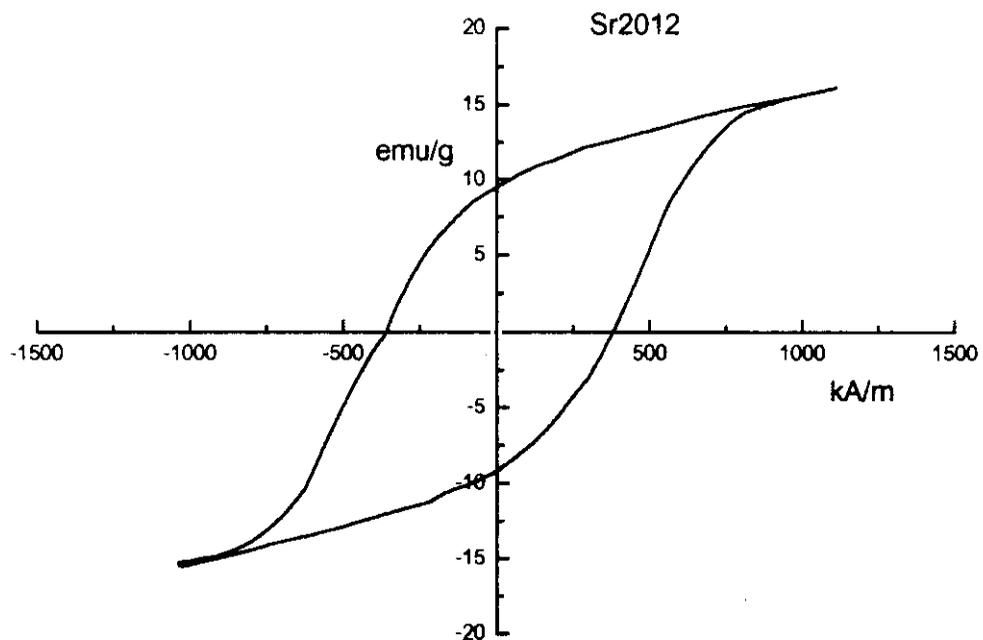


Figura III.78.- Ciclo de histéresis para la muestra Sr2012.

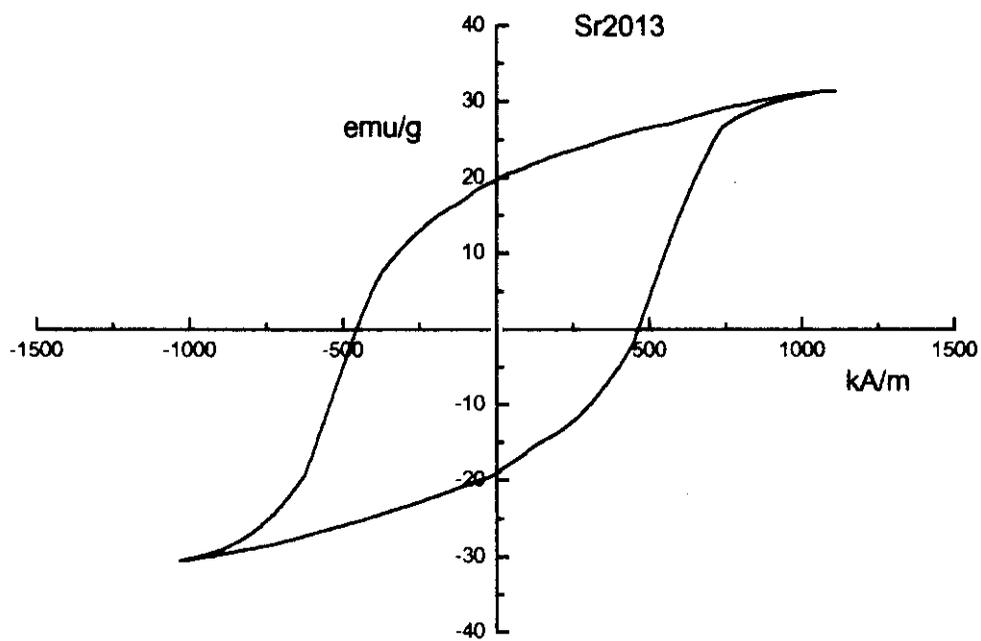


Figura III.79.- Ciclo de histéresis para la muestra Sr2013.

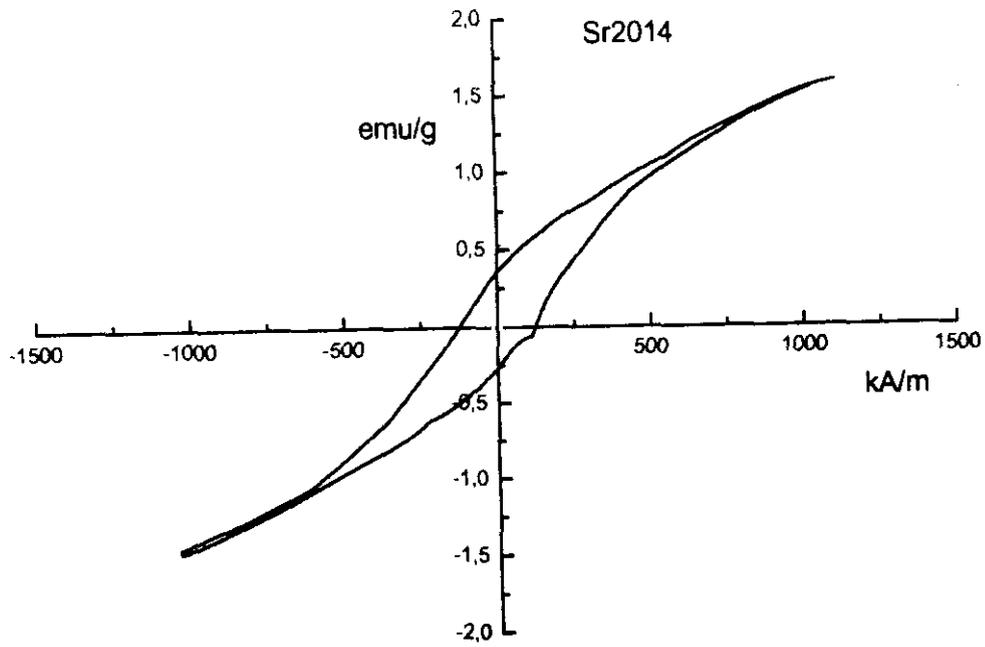


Figura III.80.- Ciclo de histéresis para la muestra Sr2014.

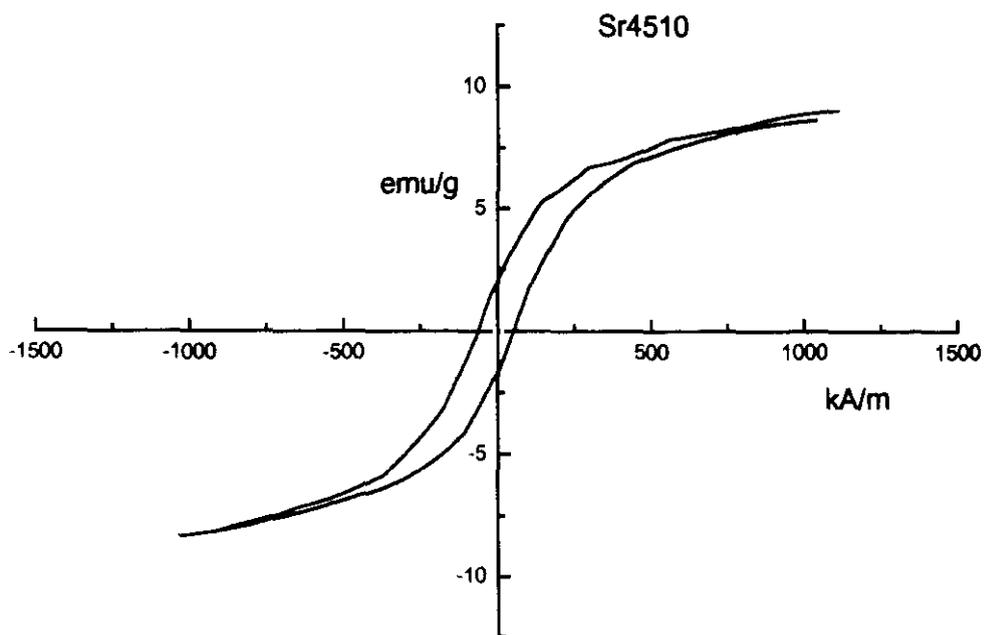


Figura III.81.- Ciclo de histéresis para la muestra Sr4510.

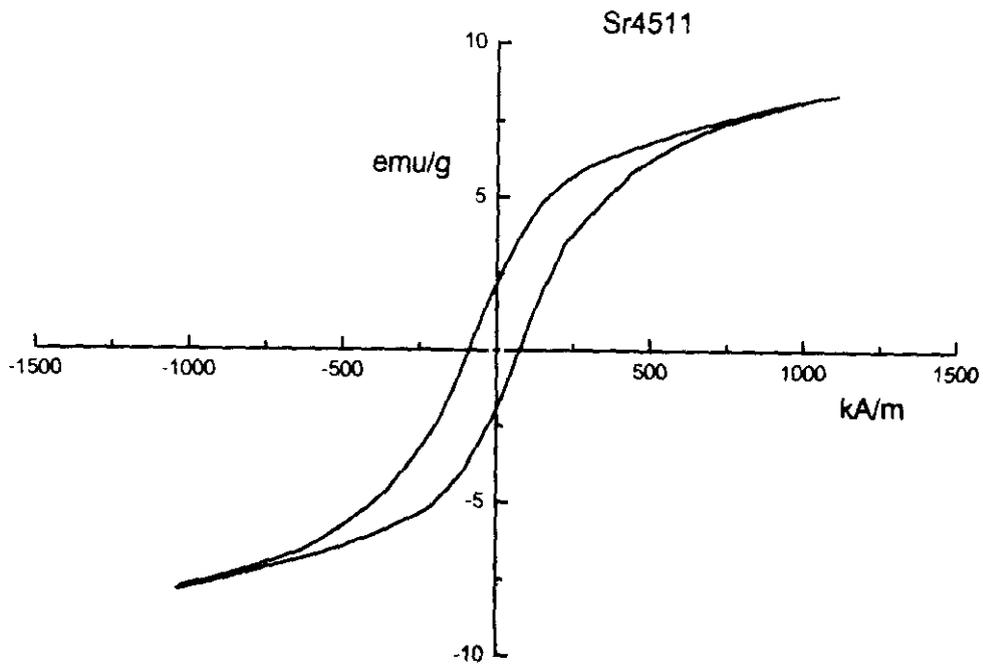


Figura III.82.- Ciclo de histéresis para la muestra Sr4511.

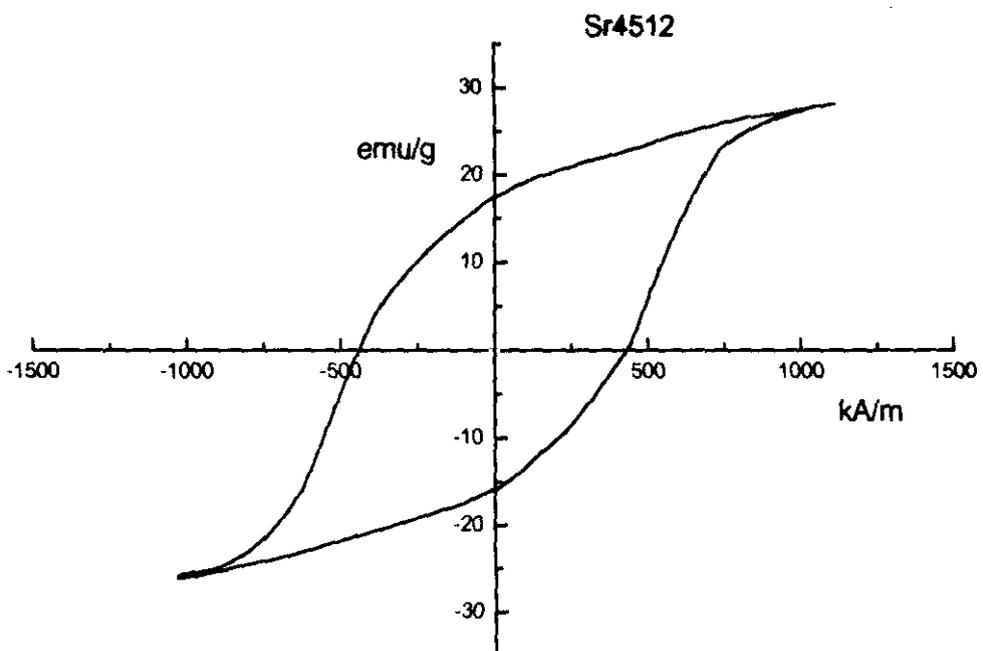


Figura III.83.- Ciclo de histéresis para la muestra Sr4512.

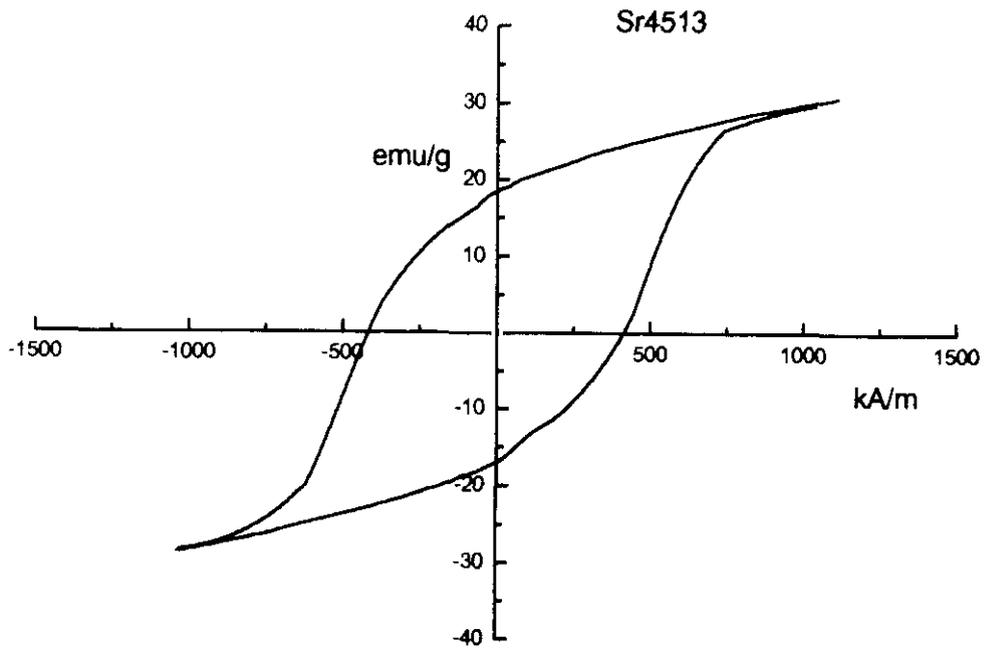


Figura III.84.- Ciclo de histéresis para la muestra Sr4513.

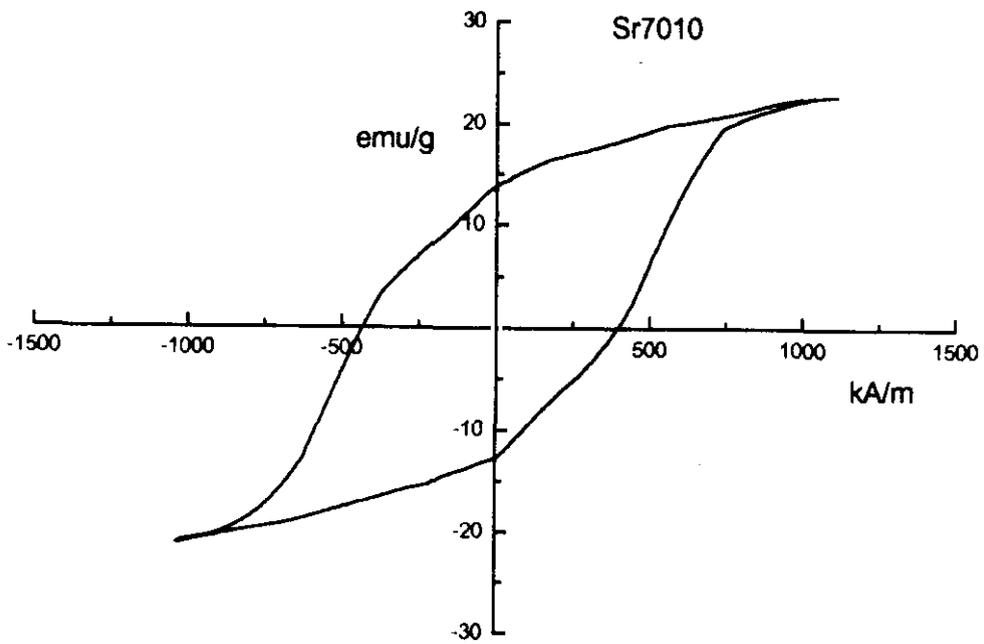


Figura III.85.- Ciclo de histéresis para la muestra Sr7010.

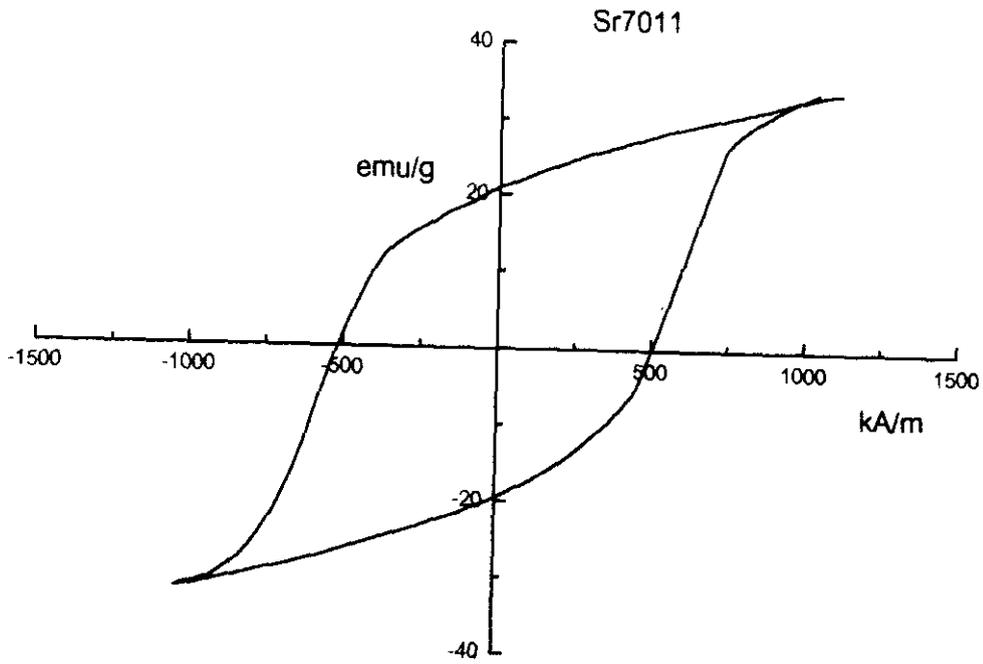


Figura III.86.- Ciclo de histéresis para la muestra Sr7011.

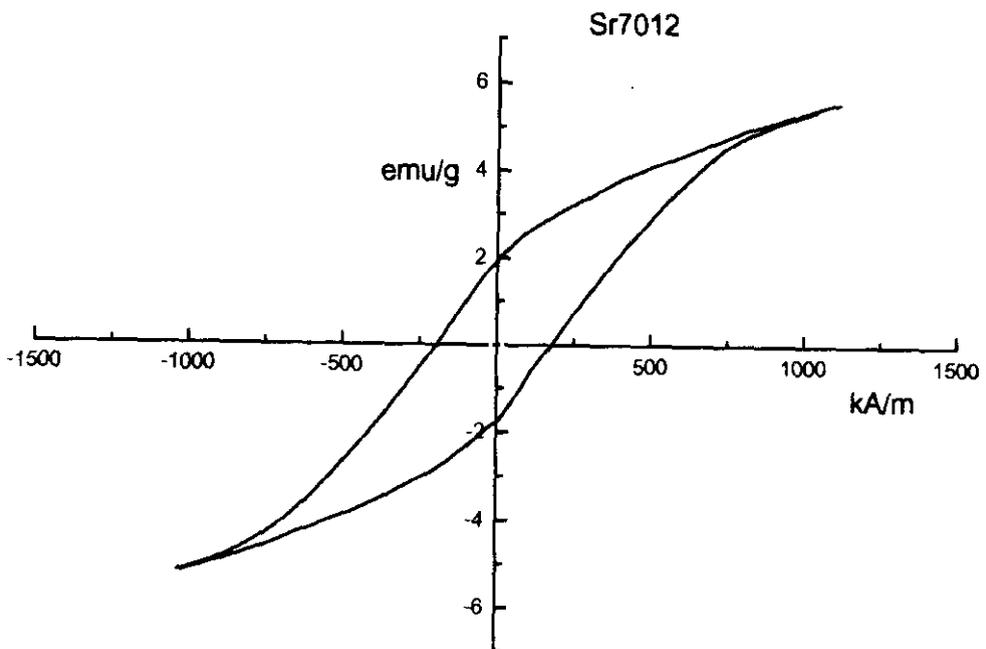


Figura III.87.- Ciclo de histéresis para la muestra Sr7012.

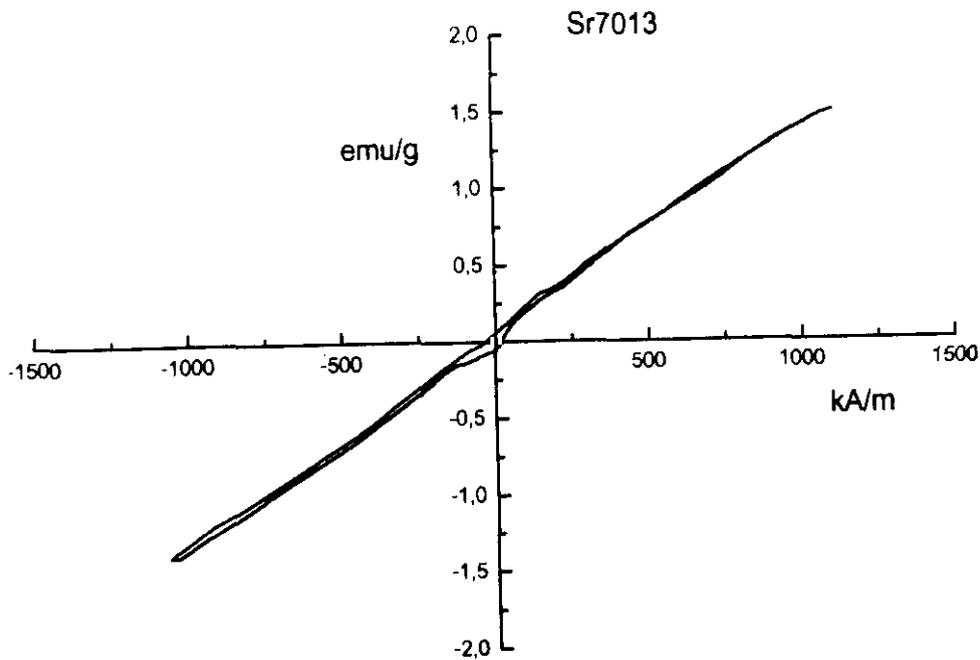


Figura III.88.- Ciclo de histéresis para la muestra Sr7013.

En las tablas III.17 y III.18 se resumen los valores de saturación magnética, remanencia magnética y campo coercitivo para los polvos calcinados preparados con bario y con estroncio, respectivamente. Como puede apreciarse, en general, las ferritas de estroncio son más duras que las de bario, como se anuncia en la bibliografía (H. Hibst, 1982).

Respecto a las ferritas de bario, las que presentan mejores propiedades magnéticas son Ba2011, Ba2013, Ba4512 y Ba7012; la primera, presenta unas propiedades magnéticas excelentes, debido a su alta retención en bario y bajo consumo de agente básico; sin embargo, la formación de flóculos que originan un precipitado coloidal difícil de filtrar y de manejo complicado, aconsejan descartar este producto. De las otras tres, la de menor coste -no necesita aplicar temperatura elevada y el consumo de agente básico es reducido- es la Ba2013, por lo que se escoge como la mejor de las ferritas de bario.

Tabla III.17.- Propiedades magnéticas de los polvos calcinados preparados con bario.

MUESTRA	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$M_r/M_s$	$H_c$ (kA/m)
Ba2010	3.39	0.22	0.07	31.60
Ba2011	49.25	28.57	0.58	420.4
Ba2012	10.10	0.62	0.06	26.04
Ba2013	25.39	15.42	0.61	358.60
Ba2014	1.12	0.03	0.03	31.50
Ba4510	6.86	2.24	0.33	101.60
Ba4511	15.96	7.15	0.38	154.30
Ba4512	17.14	9.97	0.58	353.50
Ba4513	6.66	2.90	0.44	222.70
Ba7010	3.83	0.38	0.10	30.13
Ba7011	25.53	15.03	0.59	326.60
Ba7012	35.38	22.29	0.63	375.60
Ba7013	0.55	0.01	0.01	26.70

Tabla III.18. - Propiedades magnéticas de los polvos calcinados preparados con estroncio.

MUESTRA	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$M_r/M_s$	$H_c$ (kA/m)
Sr2010	0.58	0.06	0.10	48.60
Sr2011	7.65	1.31	0.17	38.70
Sr2012	16.13	9.60	0.60	372.40
Sr2013	31.37	19.69	0.63	461.30
Sr2014	1.59	0.38	0.24	124.50
Sr4510	9.02	2.20	0.13	59.30
Sr4511	8.31	2.25	0.27	83.30
Sr4512	28.20	17.5	0.62	437.60
Sr4513	30.70	18.73	0.61	415.70
Sr7010	22.71	14.00	0.62	415.50
Sr7011	33.70	21.01	0.62	511.30
Sr7012	5.56	1.95	0.35	186.80
Sr7013	1.50	0.06	0.04	26.30

Con respecto a las ferritas de estroncio, las mejores son Sr2012, Sr2013, Sr4512, Sr4513, Sr7010 y Sr7011. De modo análogo al anterior se selecciona la ferrita preparada a 20°C y pH 13 (Sr2013).

Con estas dos ferritas Ba2013 y Sr2013, se realiza la optimización de las condiciones de obtención en función de la temperatura y el tiempo de calcinación.

### III.2.1.6.- Influencia de las condiciones de calcinación.

Para el estudio de la influencia de la temperatura y el tiempo de calcinación sobre la obtención tanto de la hexaferrita de bario como la de estroncio se ha escogido el polvo precursor obtenido a 20°C y pH 13. Las temperaturas estudiadas fueron 800°, 900° y 1000°C durante una, tres y cinco horas. El proceso de calcinación es análogo al descrito en el apartado III.2.

En las figuras III.89 a III.97 se recogen los diagramas de difracción de las hexaferritas de bario y en las figuras III.98 a III.106 los diagramas de energías dispersivas de rayos X de las hexaferritas de estroncio.

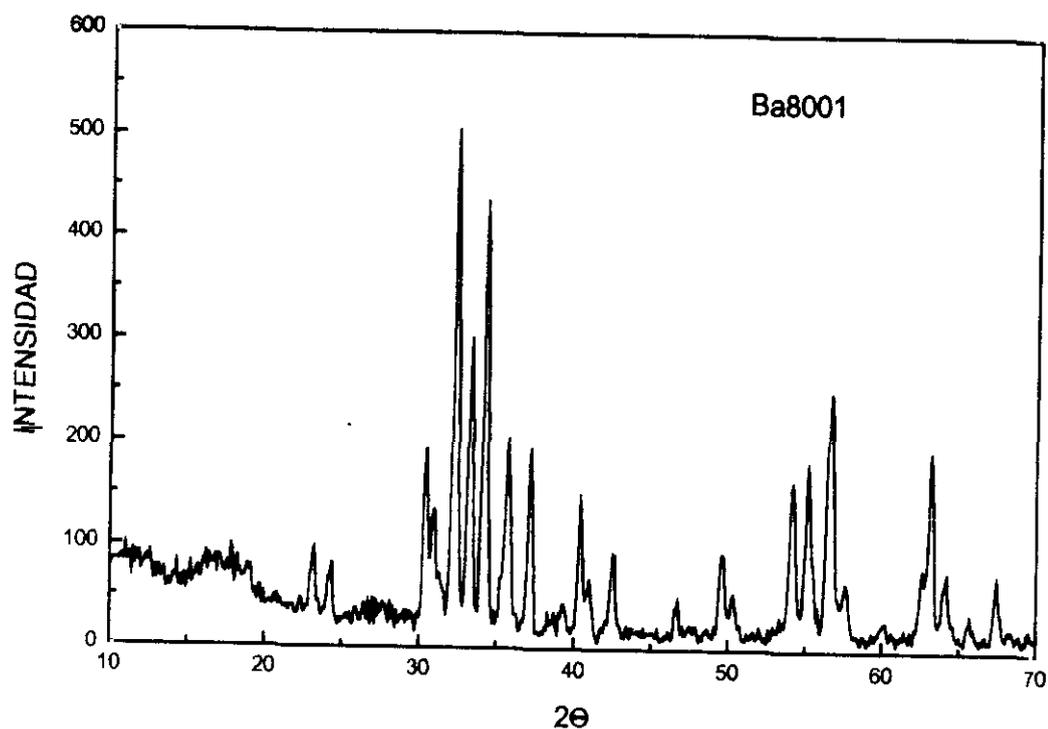


Figura III.89.- Diagrama de difracción de rayos X del polvo con bario calcinado a 800°C durante una hora.

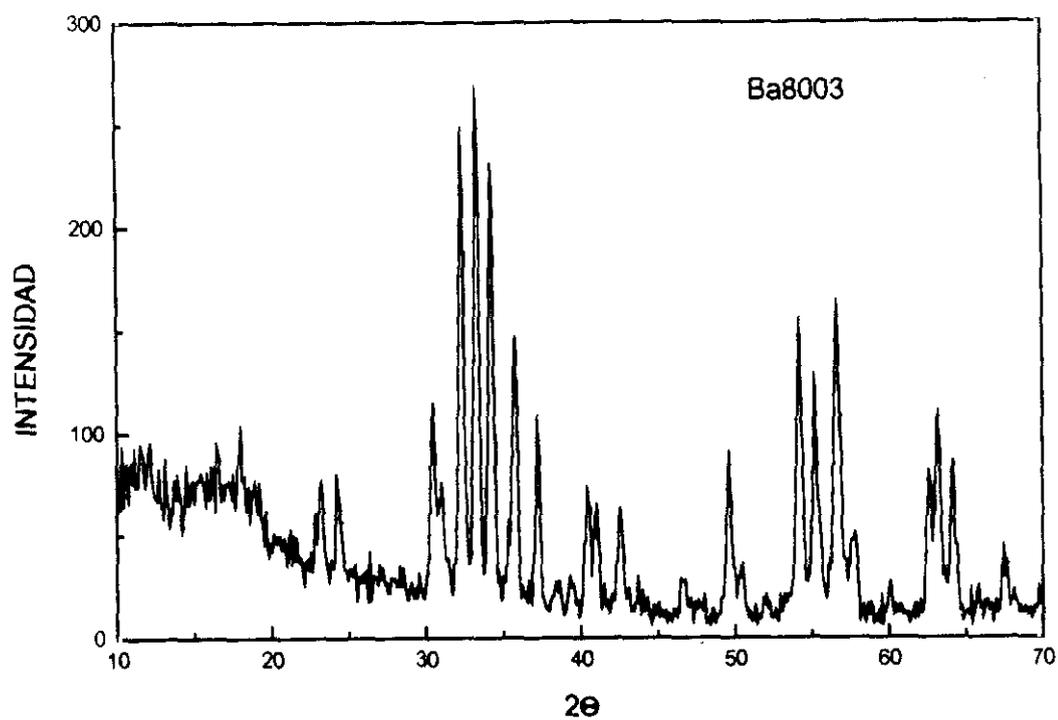


Figura III.90.- Diagrama de difracción de rayos X del polvo con bario calcinado a 800°C durante tres horas.

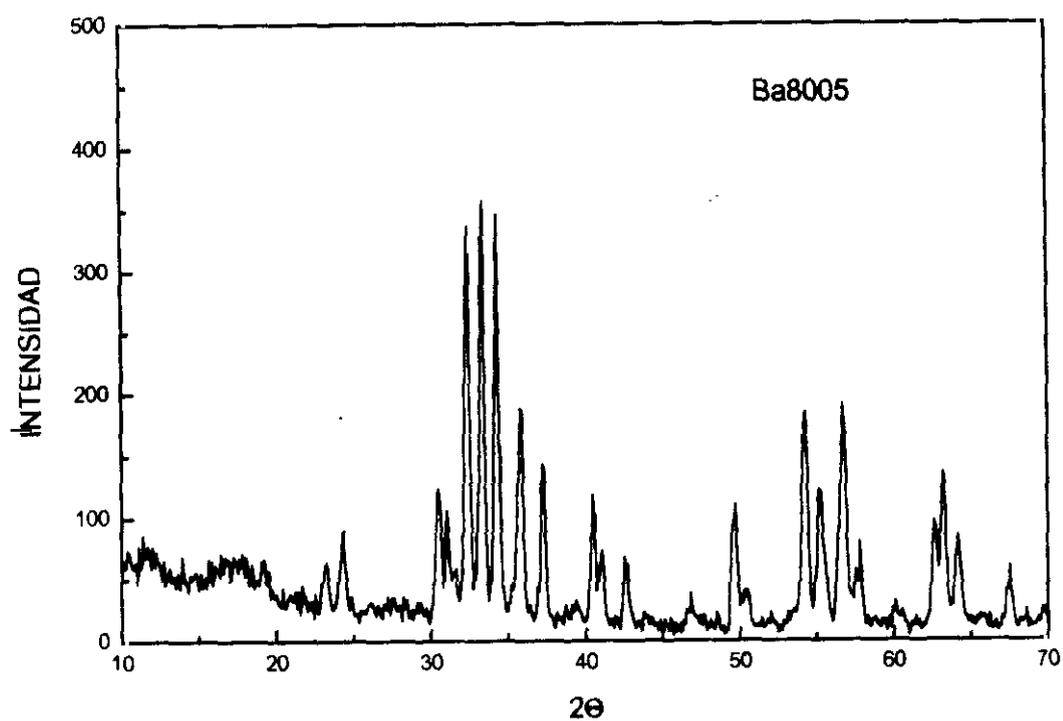


Figura III.91.- Diagrama de difracción de rayos X del polvo con bario calcinado a 800°C durante cinco horas.

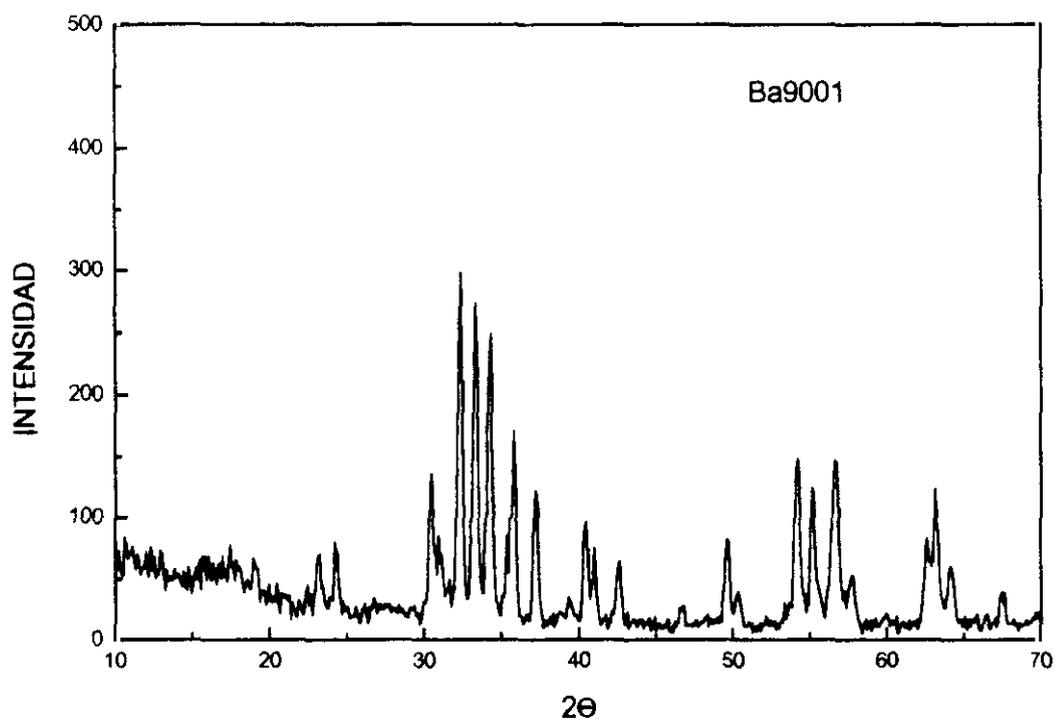


Figura III.92.- Diagrama de difracción de rayos X del polvo con bario calcinado a 900°C durante una hora.

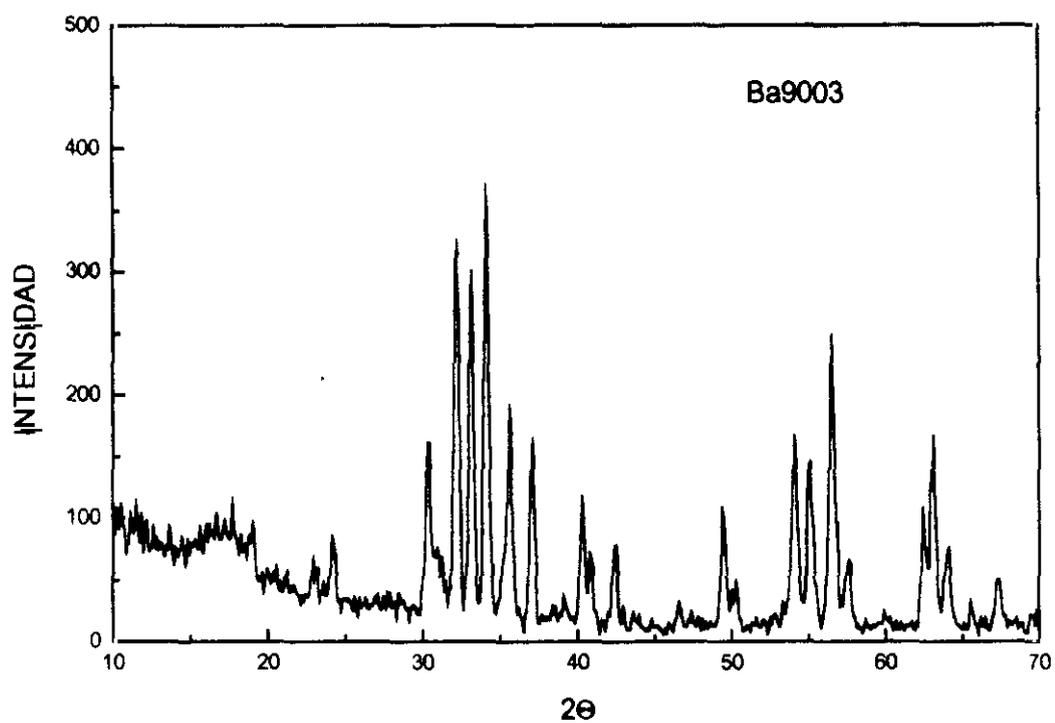


Figura III.93.- Diagrama de difracción de rayos X del polvo con bario calcinado a 900°C durante tres horas.

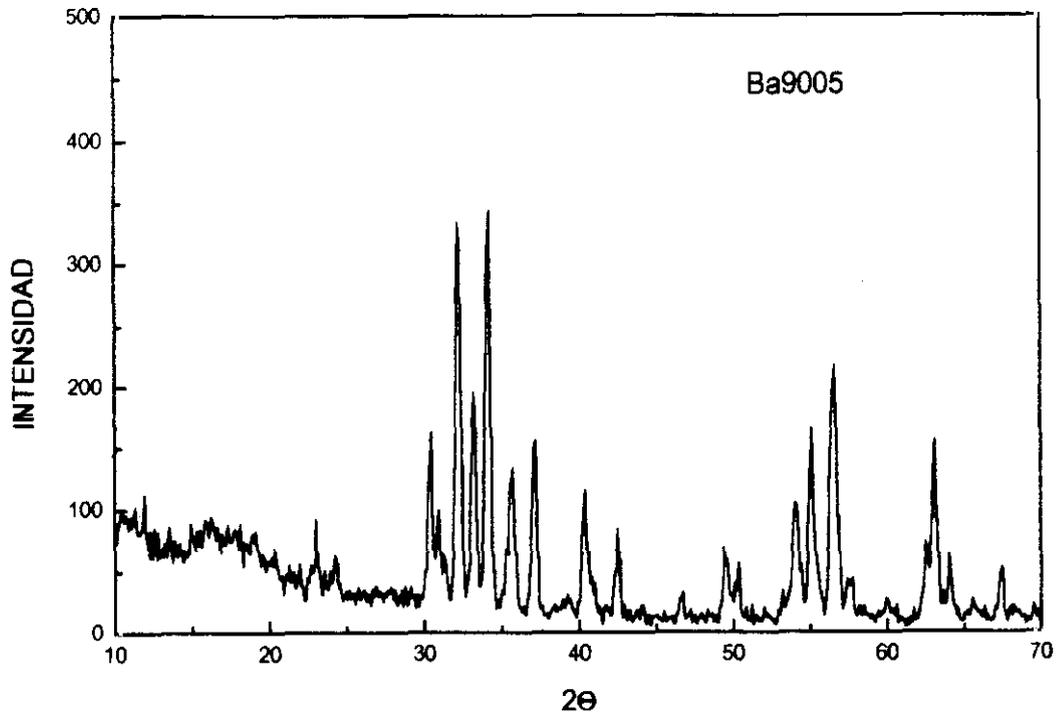


Figura III.94.- Diagrama de difracción de rayos X del polvo con bario calcinado a 900°C durante cinco horas.

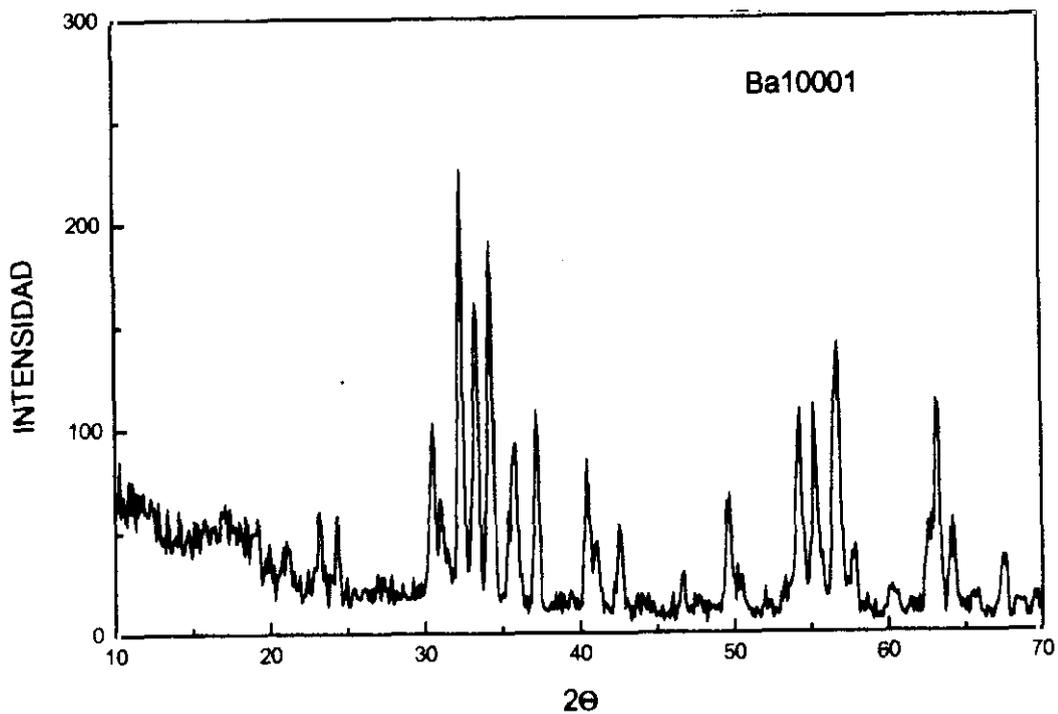


Figura III.95.- Diagrama de difracción de rayos X del polvo con bario calcinado a 1000°C durante una hora.

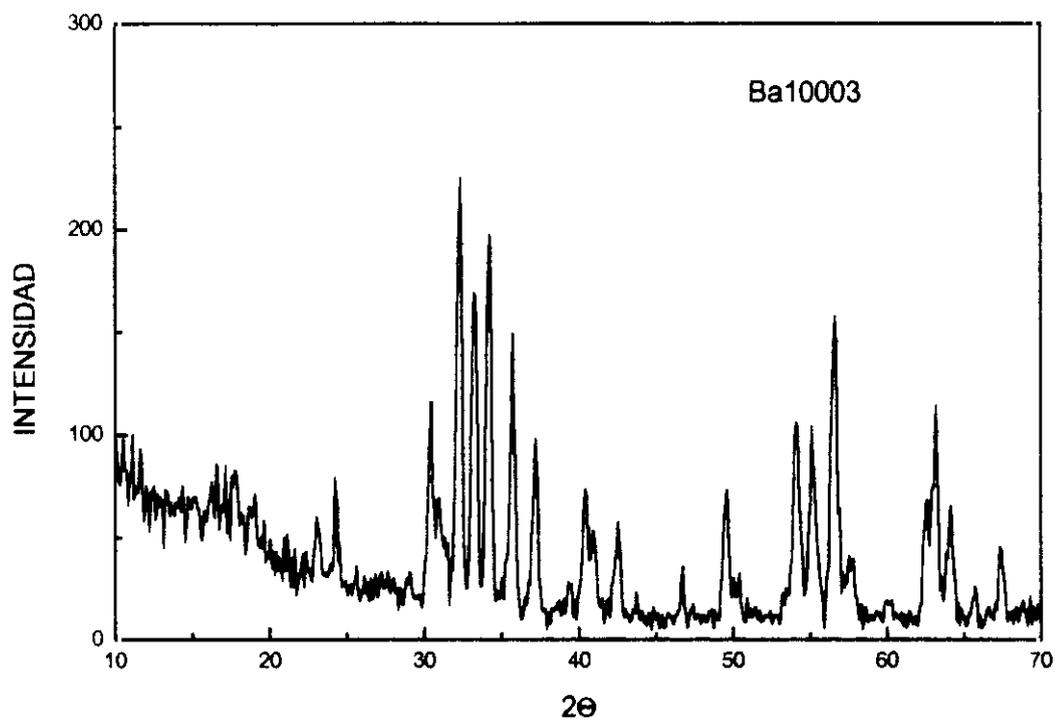


Figura III.96.- Diagrama de difracción de rayos X del polvo con bario calcinado a 1000°C durante tres horas.

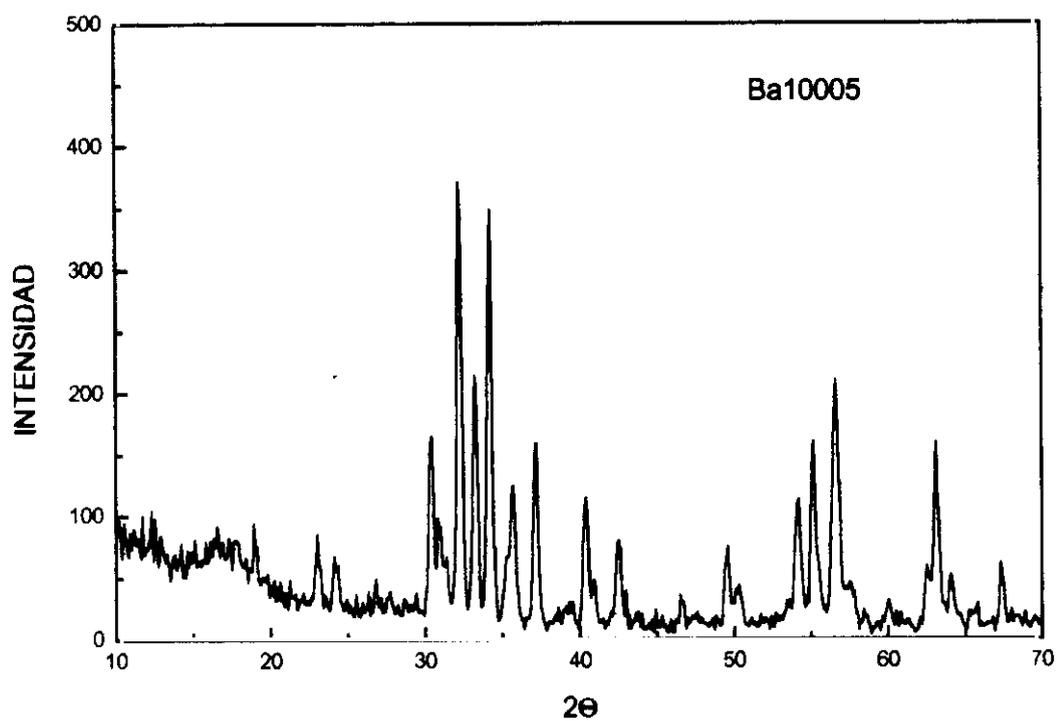


Figura III.97.- Diagrama de difracción de rayos X del polvo con bario calcinado a 1000°C durante cinco horas.

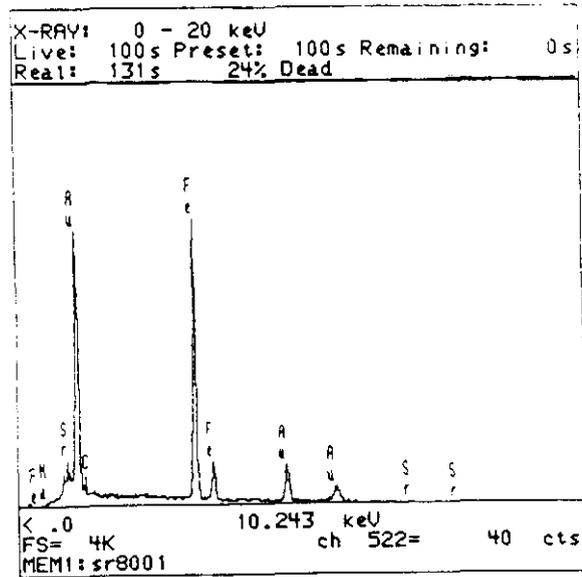


Figura III.98.- Diagrama de EDS del polvo con estroncio calcinado a 800°C durante una hora.

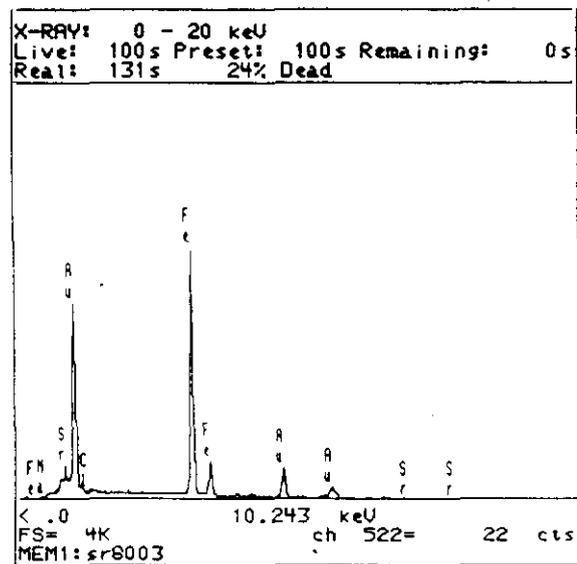


Figura III.99.- Diagrama de EDS del polvo con estroncio calcinado a 800°C durante tres horas.

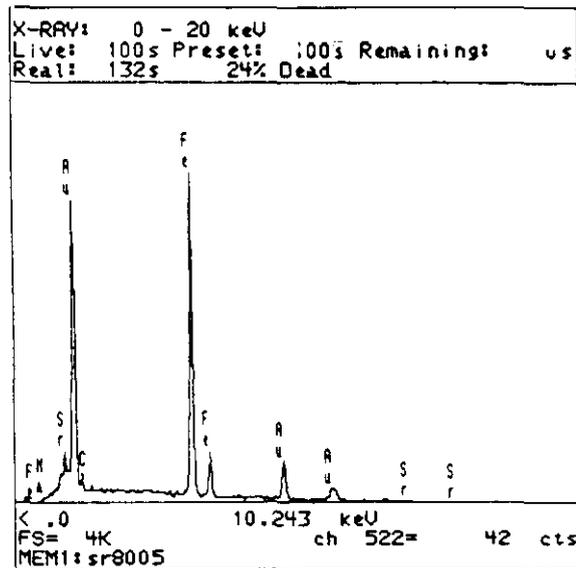


Figura III.100.- Diagrama de EDS del polvo con estroncio calcinado a 800°C durante cinco horas.

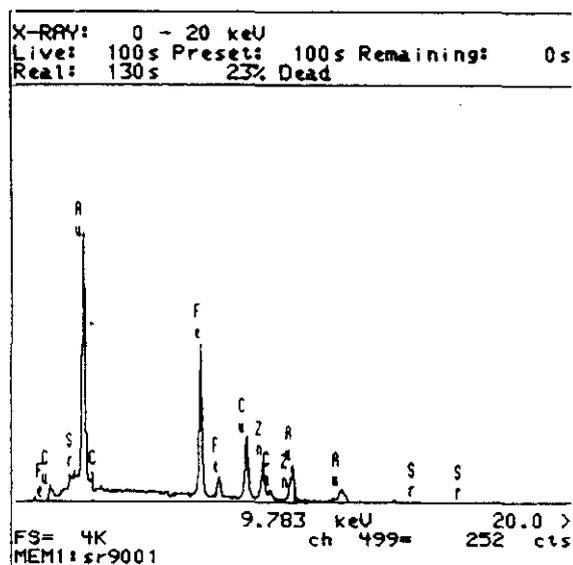


Figura III.101.- Diagrama de EDS del polvo con estroncio calcinado a 900°C durante una hora.

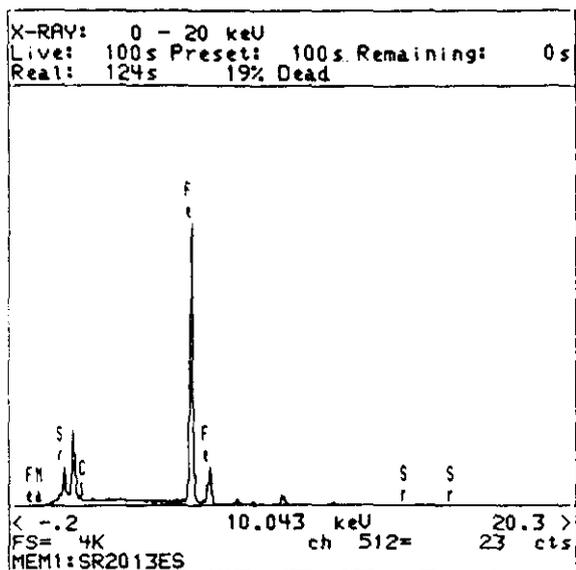


Figura III.102.- Diagrama de EDS del polvo con estroncio calcinado a 900°C durante tres horas.

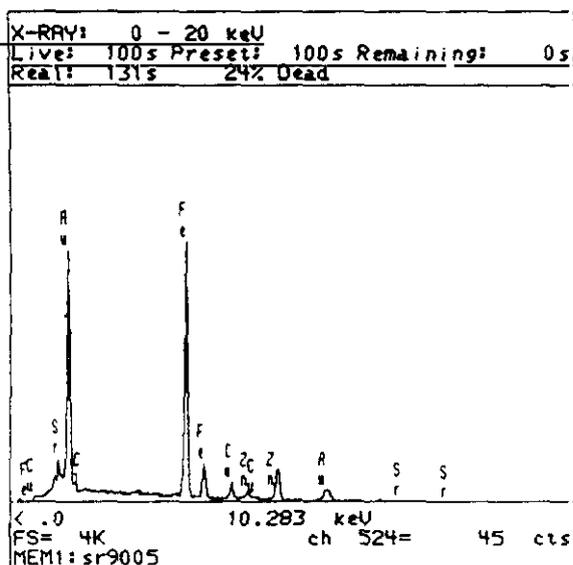


Figura III.103.- Diagrama de EDS del polvo con estroncio calcinado a 900°C durante cinco horas.

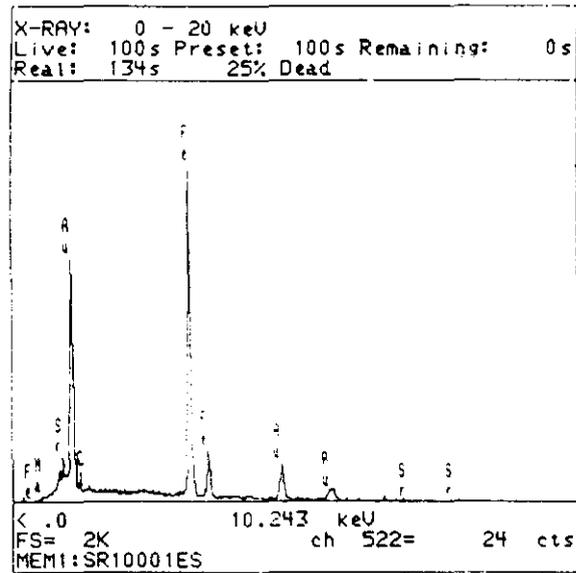


Figura III.104.- Diagrama de EDS del polvo con estroncio calcinado a 1000°C durante una hora.

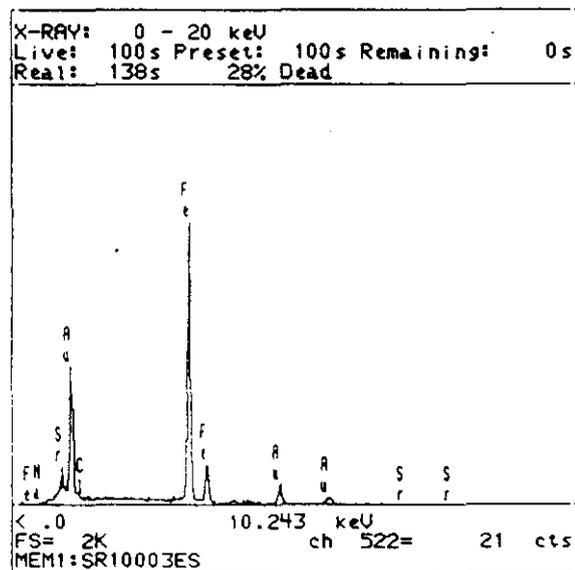


Figura III.105.- Diagrama de EDS del polvo con estroncio calcinado a 1000°C durante tres horas.

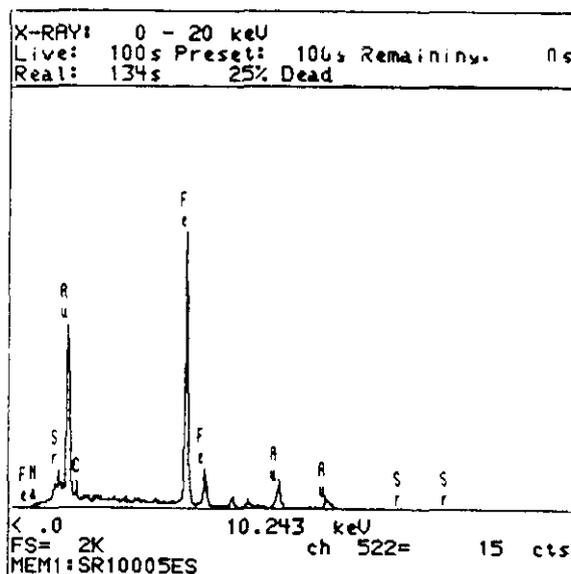


Figura III.106. - Diagrama de EDS del polvo con estroncio calcinado a 1000°C durante cinco horas.

En la tabla III.19 se muestra el análisis cuantitativo del polvo calcinado preparado con bario, determinado por difracción de rayos X con la curva de calibrado de la figura III.59. De igual forma se expresa en la tabla III.20 el análisis cuantitativo del producto obtenido en la calcinación del polvo precursor preparado con estroncio, según el microanálisis elemental de energías dispersivas de rayos X.

Tabla III.19. Análisis cuantitativo de los polvos calcinados preparados con bario.

TIEMPO (HORAS)	TEMPERATURA (°C)		
	800	900	1000
1	40.5 % $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35.2 % $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.6 % $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	59.5 % BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	64.8 % BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	66.4 % BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>
3	40.0 % $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34.0 % $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.7 % $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	60.0 % BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	66.0 % BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	69.3 % BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>
5	25.7 % $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.3 % $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.1 % $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	74.3 % BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	76.7 % BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	75.9 % BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>

Tabla III.20. Análisis cuantitativo de los polvos calcinados preparados con estroncio.

TIEMPO (HORAS)	TEMPERATURA (°C)		
	800	900	1000
1	30.7 % $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38.2 % $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42.1 % $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	63.9 % SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	61.8 % SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	57.9 % SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>
3	41.6 % $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.8 % $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.5 % $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	58.4 % SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	66.2 % SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	59.5 % SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>
5	37.2 % $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.3 % $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.5 % $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	62.8 % SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	66.7 % SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	59.5 % SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>

En las figuras III.107 a III.115 se presentan los ciclos de histéresis correspondientes a los polvos calcinados preparados con bario y en las figuras III.116 a III.124 los ciclos de histéresis de los polvos calcinados preparados con estroncio.

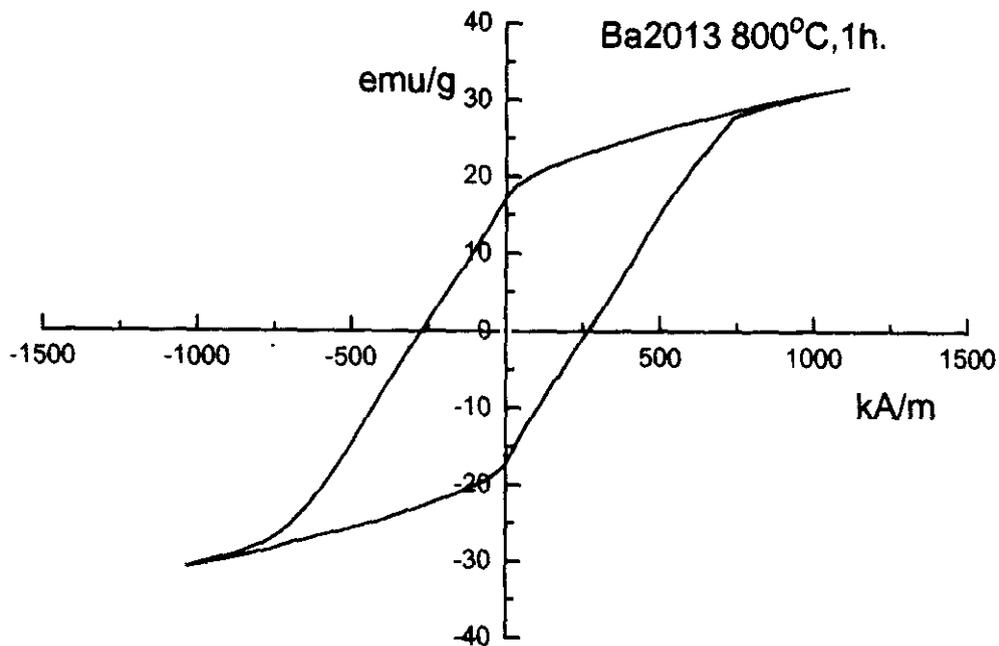


Figura III.107.- Ciclo de histéresis del polvo con bario calcinado a 800°C durante una hora.

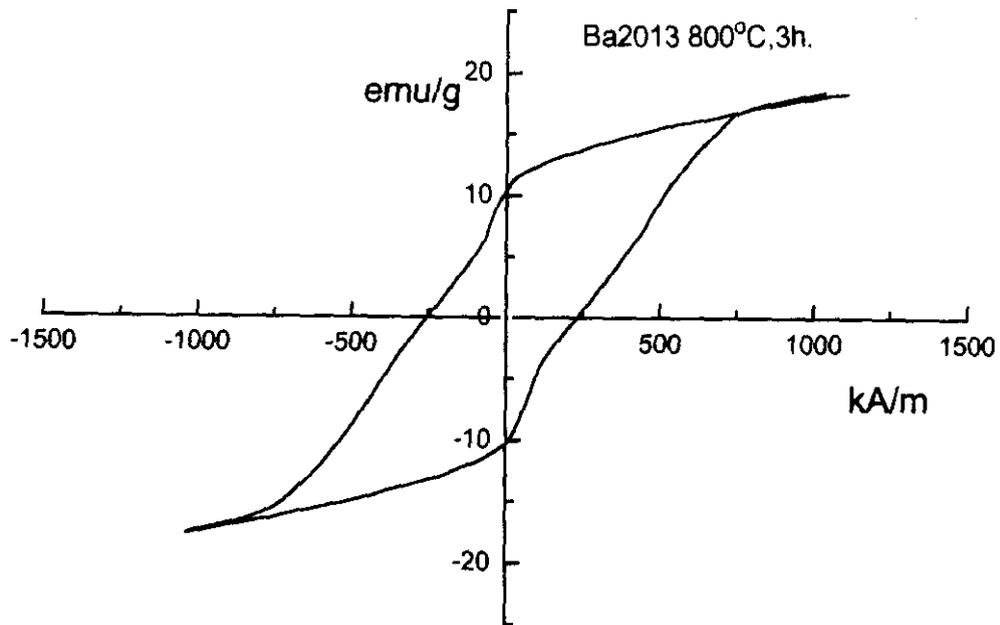


Figura III.108.- Ciclo de histéresis del polvo con bario calcinado a 800°C durante tres horas.

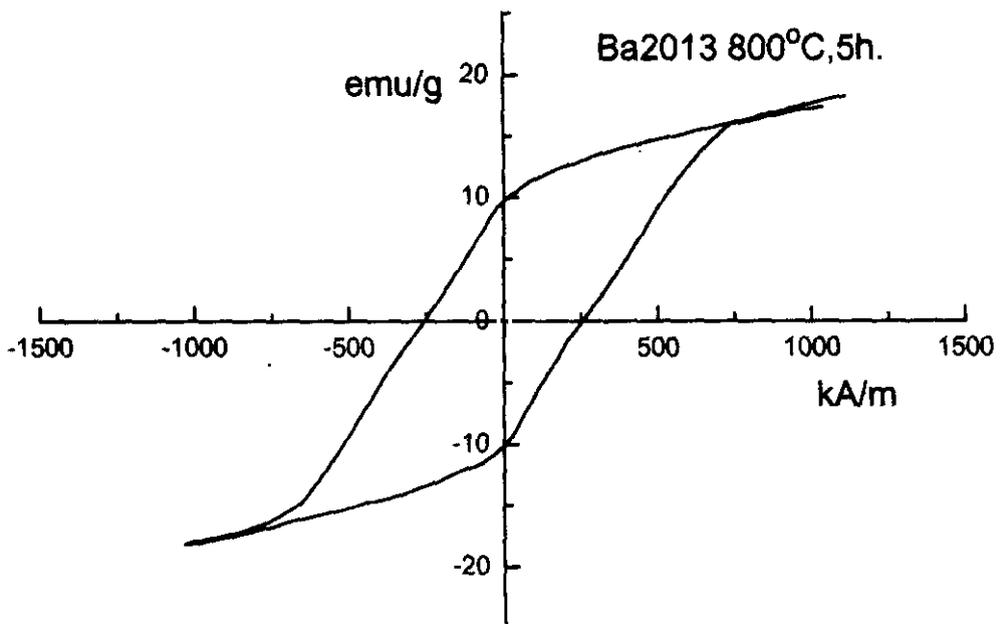


Figura III.109.- Ciclo de histéresis del polvo con bario calcinado a 800°C durante cinco horas.

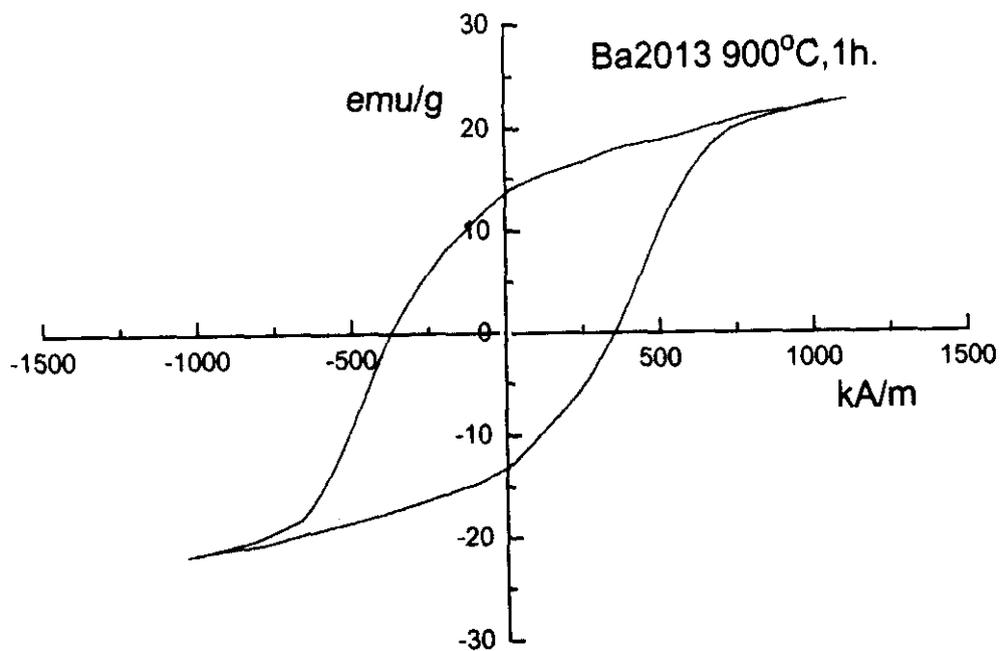


Figura III.110.- Ciclo de histéresis del polvo con bario calcinado a 900°C durante una hora.

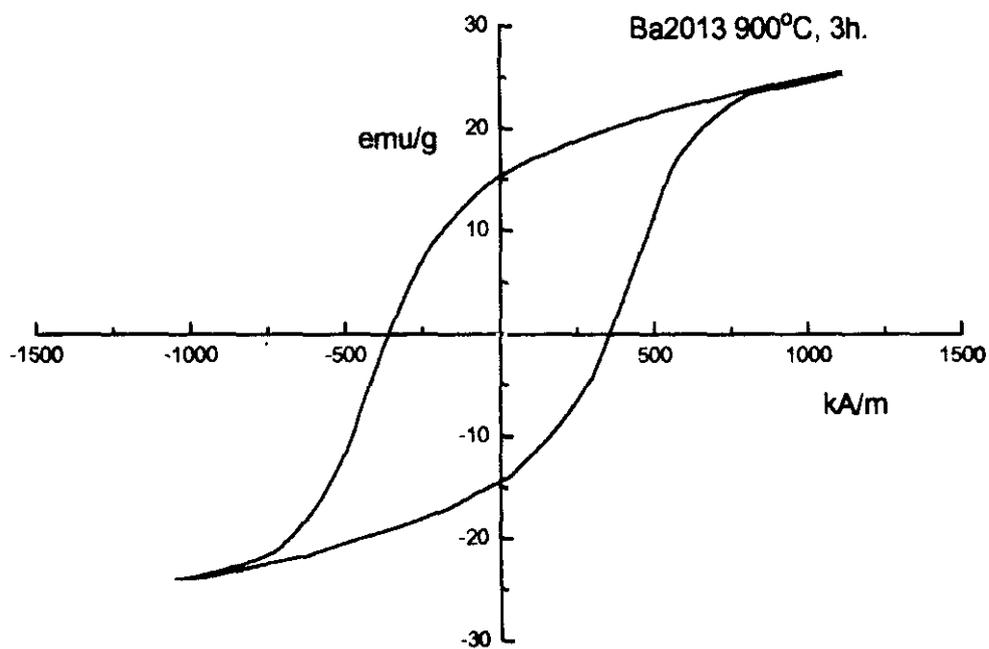


Figura III.111.- Ciclo de histéresis del polvo con bario calcinado a 900°C durante tres horas.

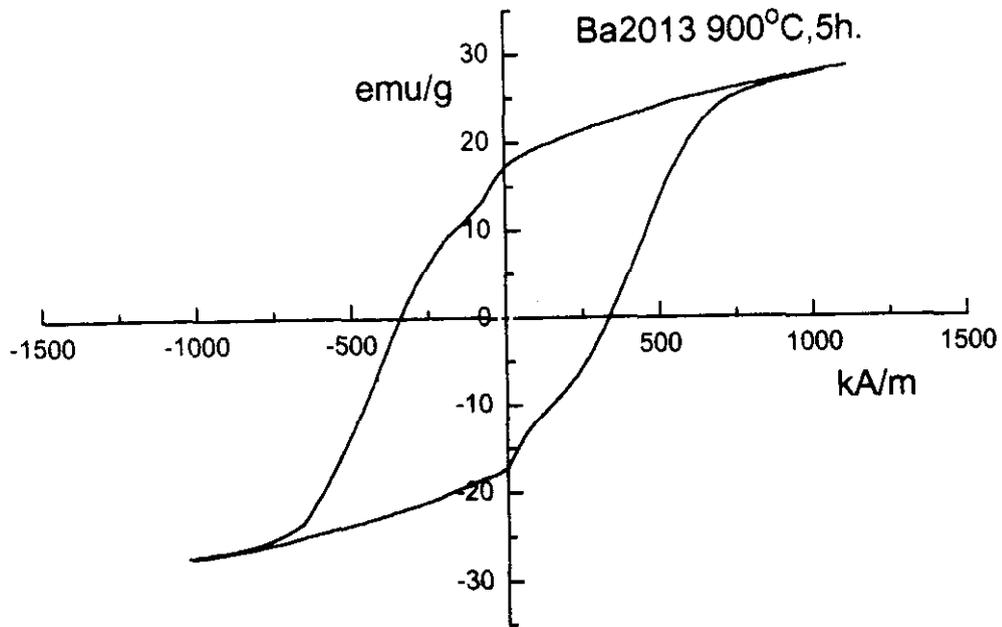


Figura III.112.- Ciclo de histéresis del polvo con bario calcinado a 900°C durante cinco horas.

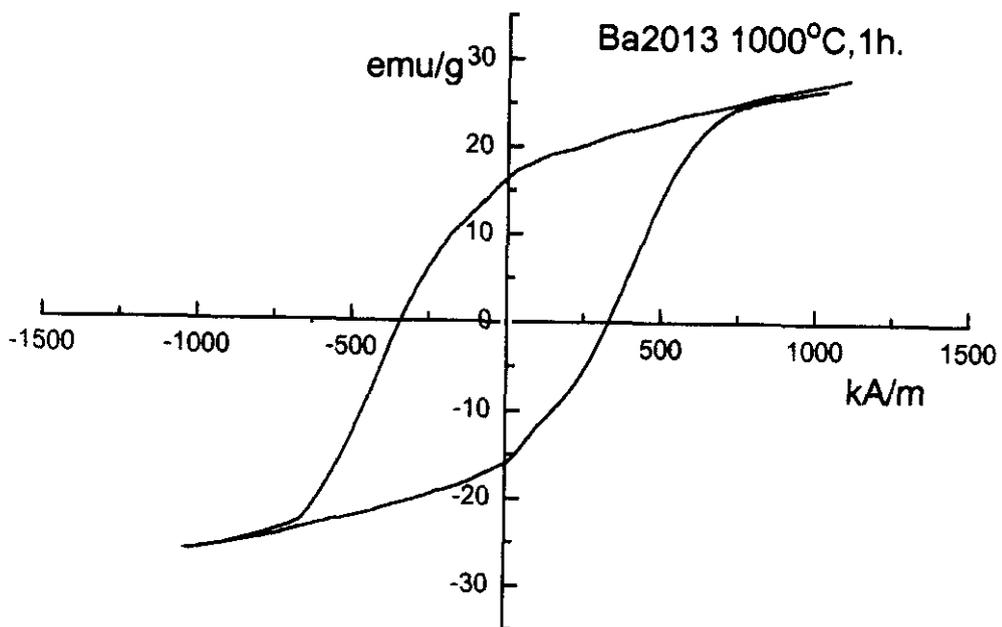


Figura III.113.- Ciclo de histéresis del polvo con bario calcinado a 1000°C durante una hora.

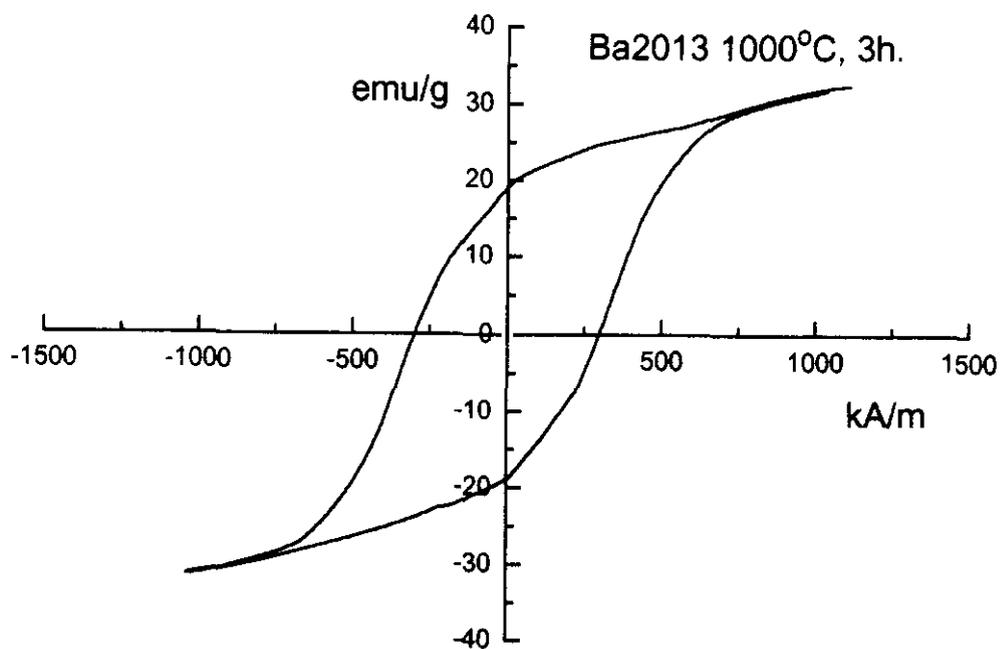


Figura III.114.- Ciclo de histéresis del polvo con bario calcinado a 1000°C durante tres horas.

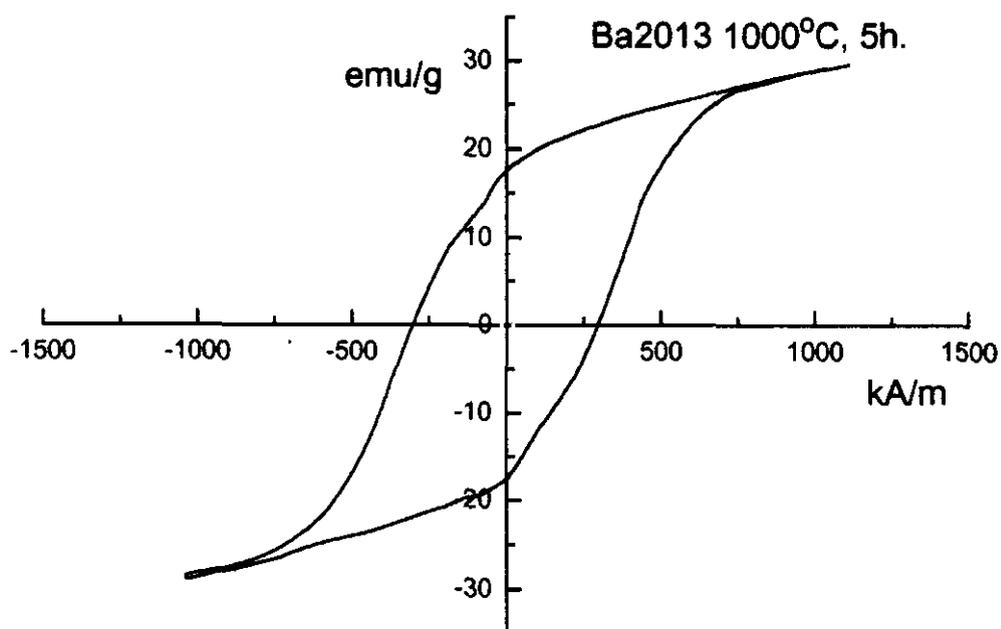


Figura III.115.- Ciclo de histéresis del polvo con bario calcinado a 1000°C durante cinco horas.

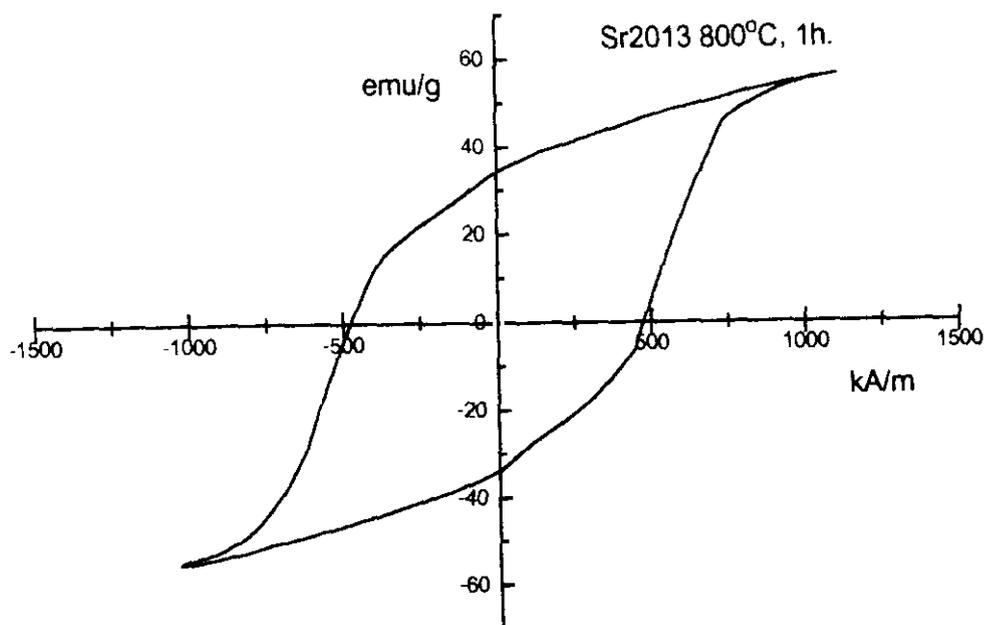


Figura III.116.- Ciclo de histéresis del polvo con estroncio calcinado a 800°C durante una hora.

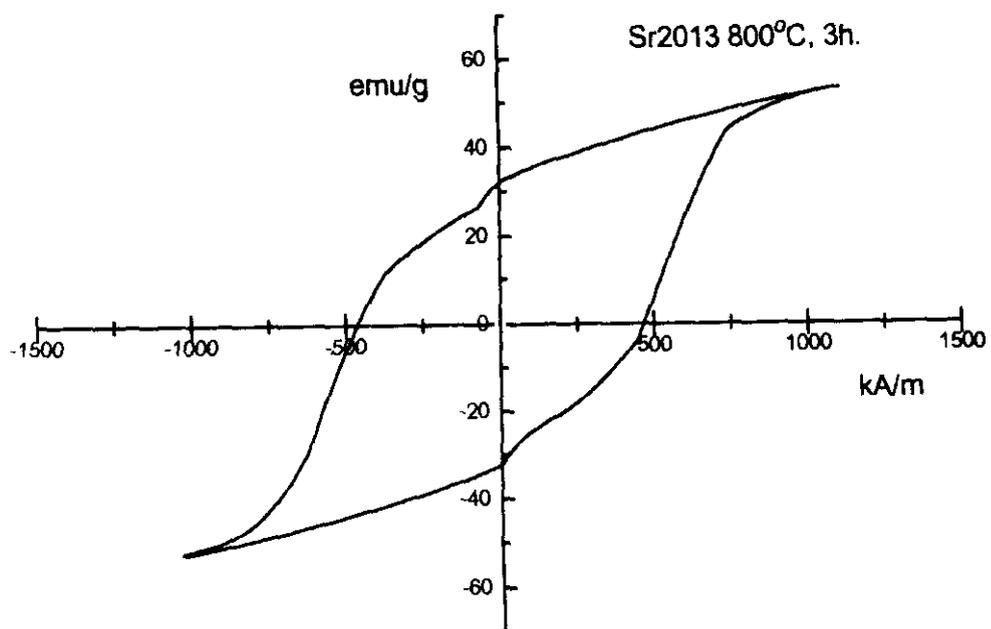


Figura III.117.- Ciclo de histéresis del polvo con estroncio calcinado a 800°C durante tres horas.

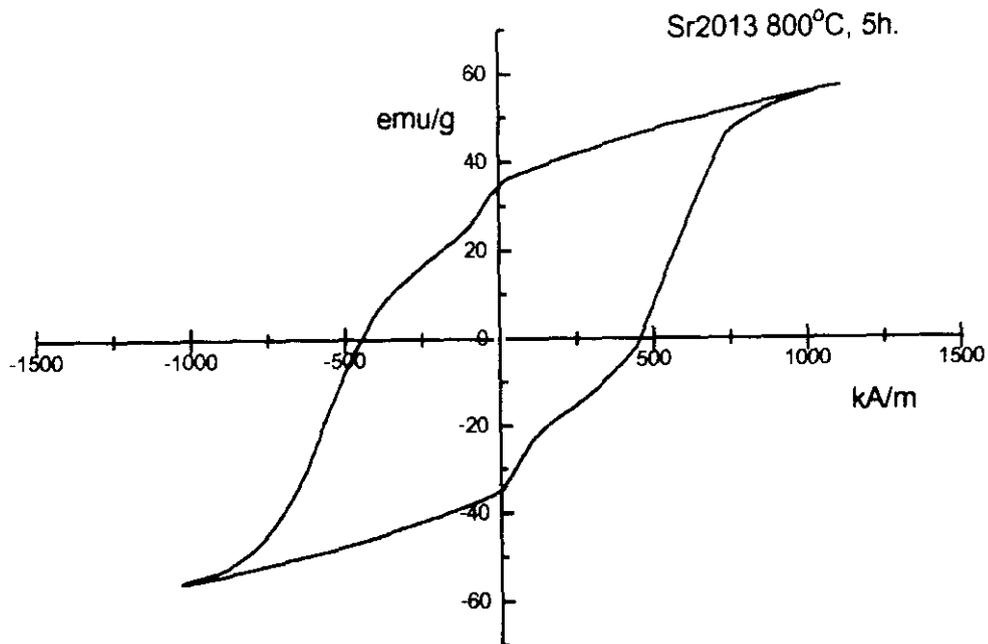


Figura III.118.- Ciclo de histéresis del polvo con estroncio calcinado a 800°C durante cinco horas.

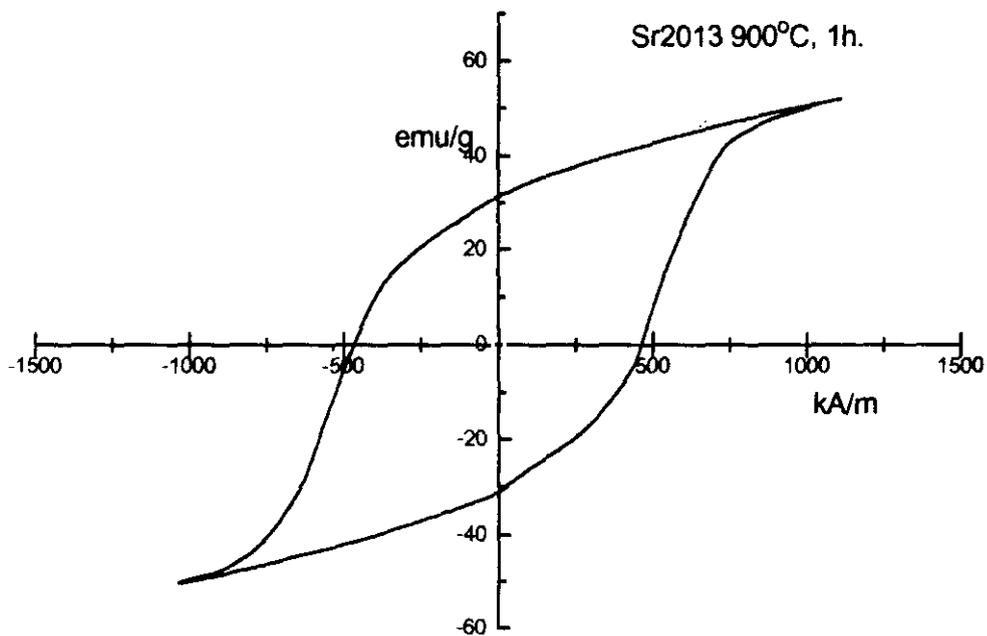


Figura III.119.- Ciclo de histéresis del polvo con estroncio calcinado a 900°C durante una hora.

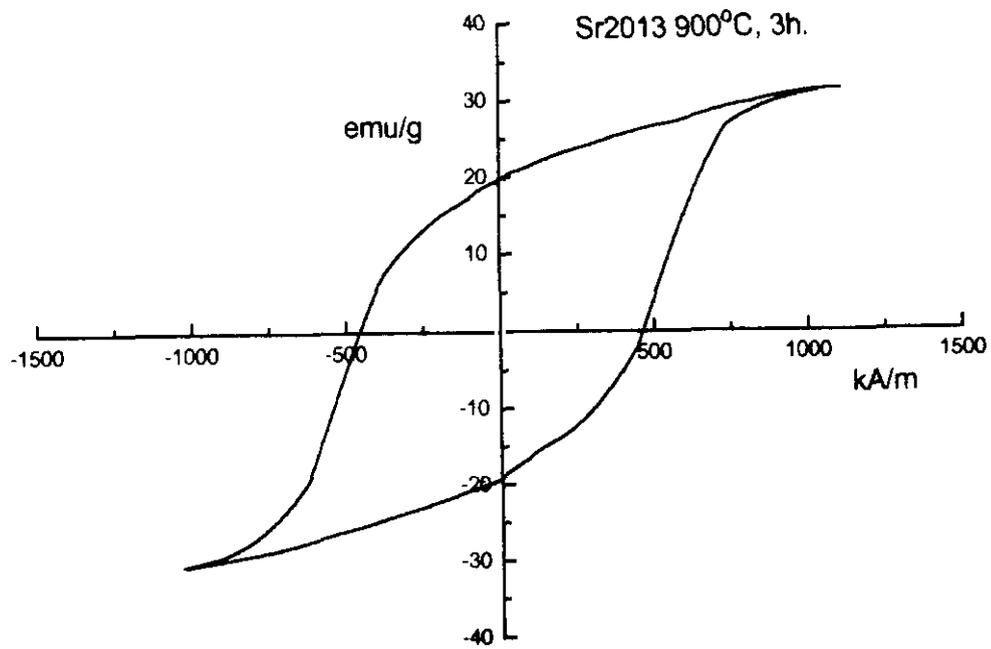


Figura III.120.- Ciclo de histéresis del polvo con estroncio calcinado a 900°C durante tres horas.

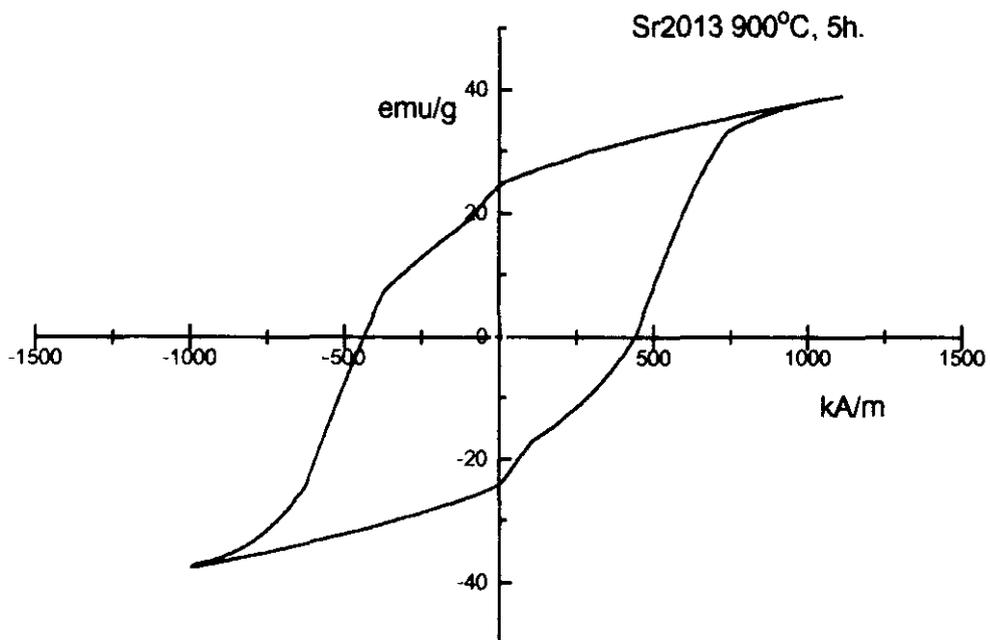


Figura III.121.- Ciclo de histéresis del polvo con estroncio calcinado a 900°C durante cinco horas.

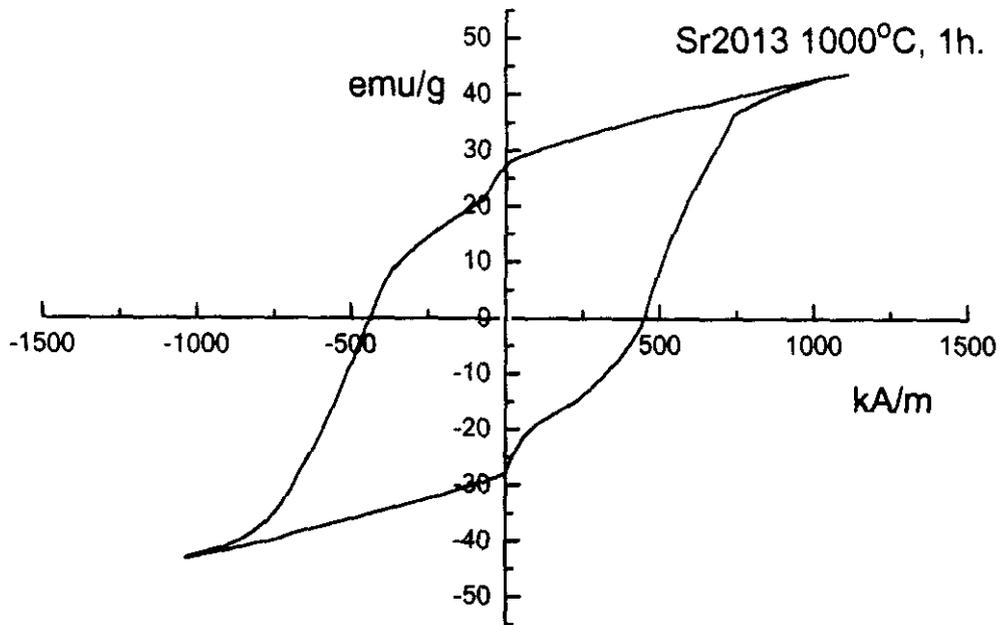


Figura III.122.- Ciclo de histéresis del polvo con estroncio calcinado a 1000°C durante una hora.

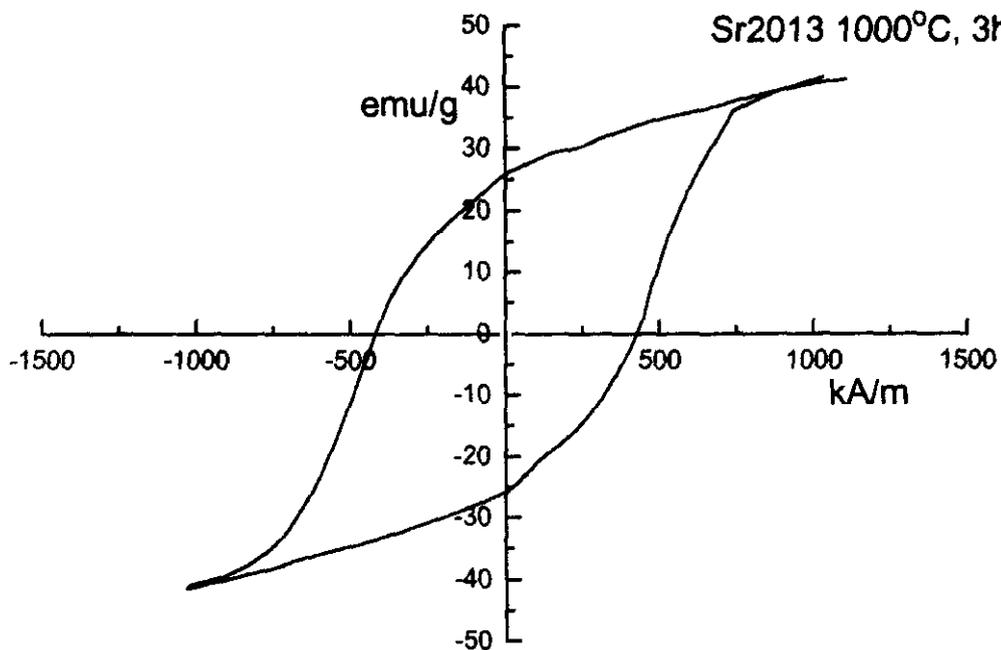


Figura III.123.- Ciclo de histéresis del polvo con estroncio calcinado a 1000°C durante tres horas.

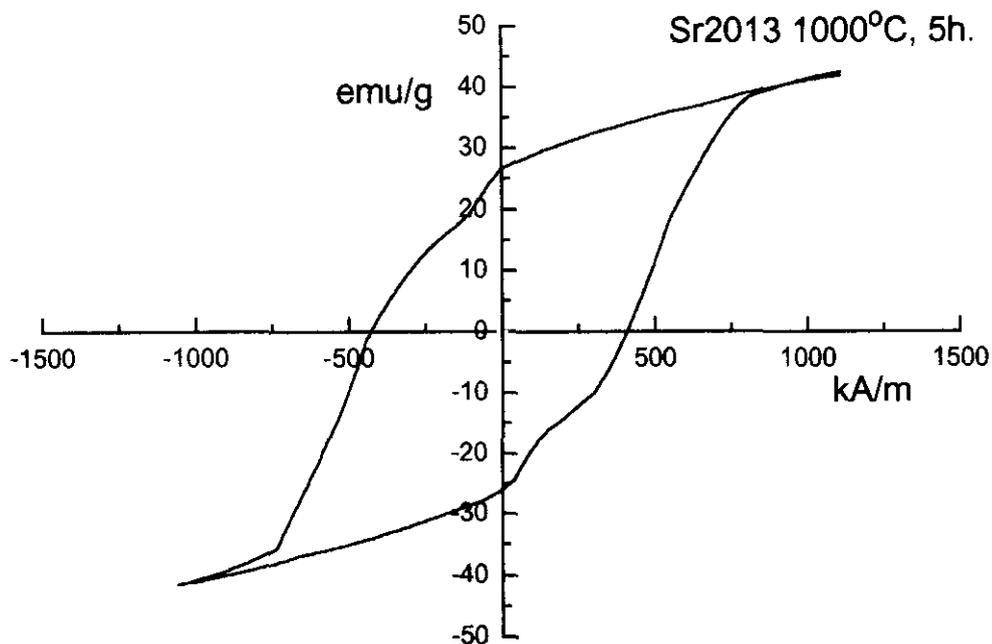


Figura III.124.- Ciclo de histéresis del polvo con estroncio calcinado a 1000°C durante cinco horas.

Las tablas III.21 y III.22 resumen los valores de la coercitividad de los polvos calcinados preparados con bario y estroncio, respectivamente.

Tabla III.21. Coercitividad (KA/m) de los polvos calcinados preparados con bario.

TIEMPO (HORAS)	TEMPERATURA (°C)		
	800	900	1000
1	257.68	364.45	338.93
3	243.36	358.60	300.12
5	271.59	340.79	300.90

Tabla III.22. Coercitividad (KA/m) de los polvos calcinados preparados con estroncio.

TIEMPO (HORAS)	TEMPERATURA (°C)		
	800	900	1000
1	476.60	465.23	446.39
3	465.52	461.34	424.75
5	454.42	439.85	415.79

Solo se recogen valores de conversión -análisis cuantitativo- que estudia la evolución de la reacción y la coercitividad, relacionada con los fenómenos de densificación, esto es, con el tamaño de partícula; ya que son los dos parámetros fundamentales en el estudio de la influencia del tiempo y temperatura de calcinación.

### III.2.1.7.- Influencia del contenido de NaCl en la calcinación.

El contenido del NaCl en el polvo precursor hace que se rebaje la temperatura de formación de la hexaferrita durante el proceso de calcinación. Para estudiar su influencia se calcinó 3 gramos de polvo precursor -Ba2013 y Sr2013- conteniendo un 2.5; 5.0; 7.5; 10.0; 12.5 y 15% en peso de NaCl, suponiendo que el polvo precursor está exento de cloruro sódico. El cloruro sódico se adiciona en estado sólido al polvo precursor, se mezcla y se prepara la calcinación como se explica en el apartado III.2.

En las figuras III.125 a III.131 se presentan los diagramas de difracción de las hexaferritas de bario y en las figuras III.132 a III.138 los diagramas de energías dispersivas de rayos X de las hexaferritas de estroncio.

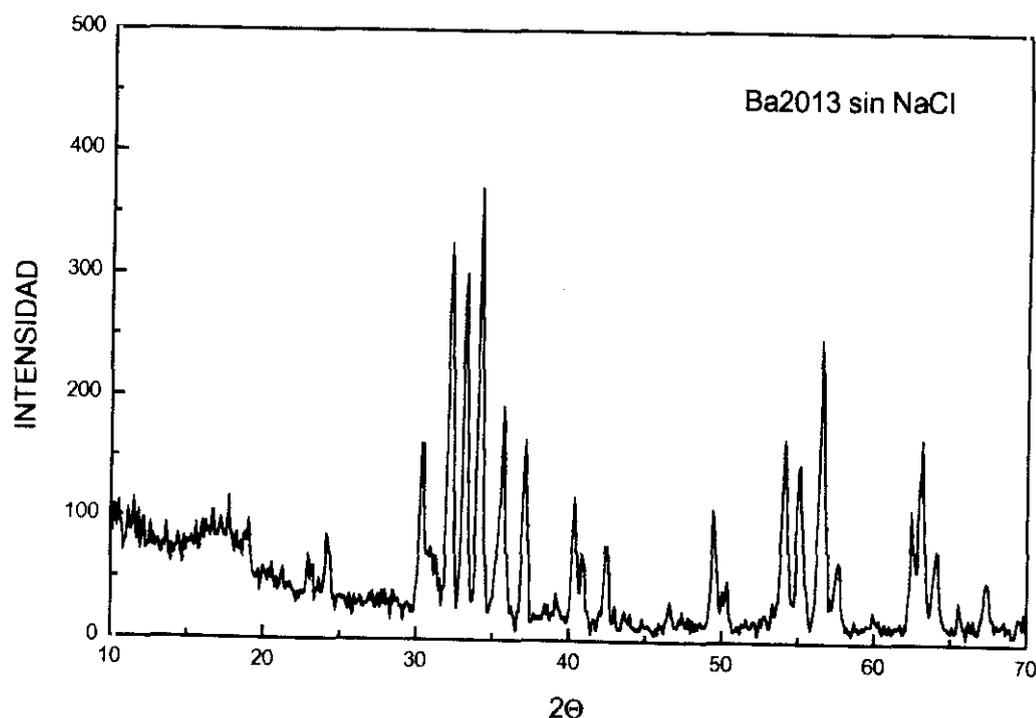


Figura III.125.- Diagrama de difracción de rayos X del polvo con bario calcinado sin adicionar NaCl.

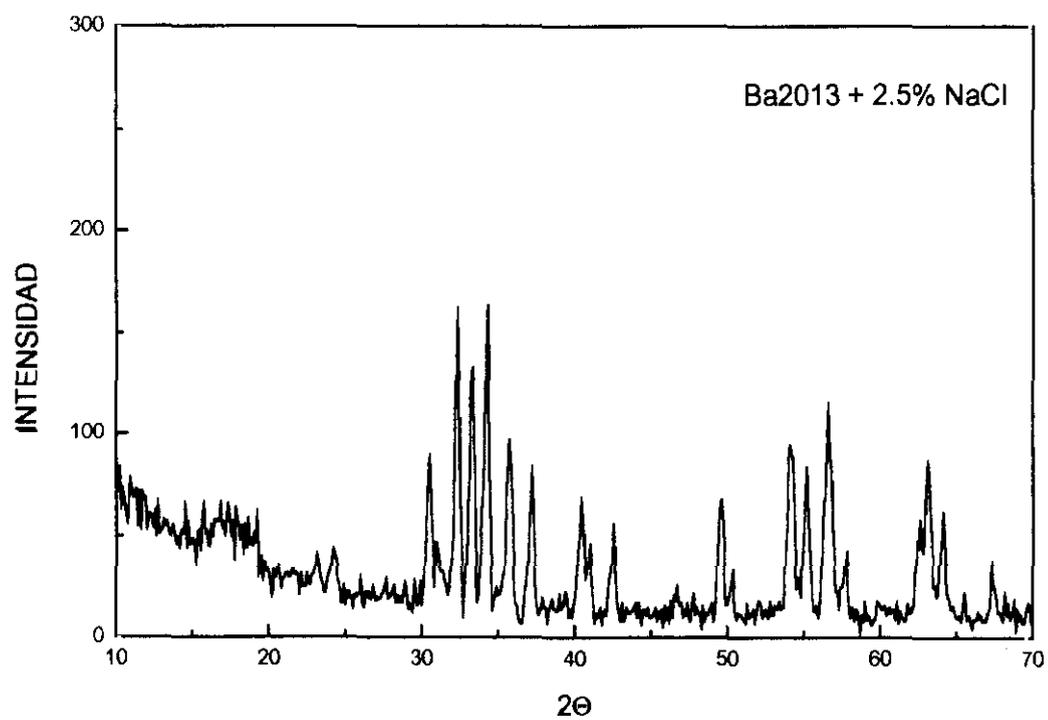


Figura III.126.- Diagrama de difracción de rayos X del polvo con bario calcinado con un 2,5% de NaCl.

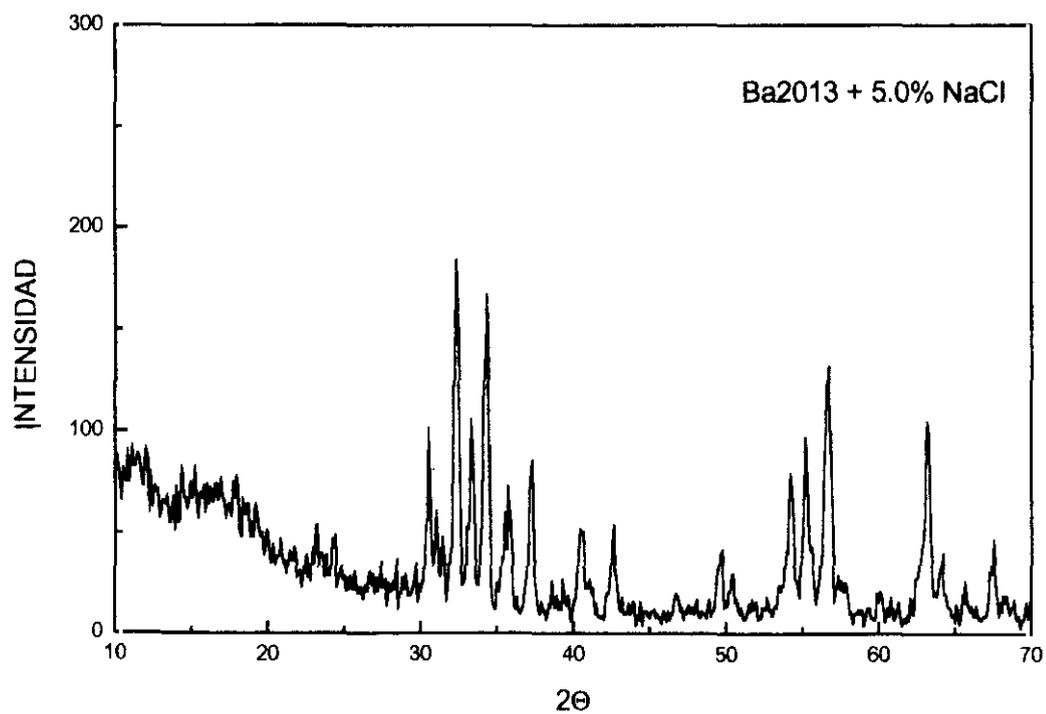


Figura III.127.- Diagrama de difracción de rayos X del polvo con bario calcinado con un 5.0% de NaCl.

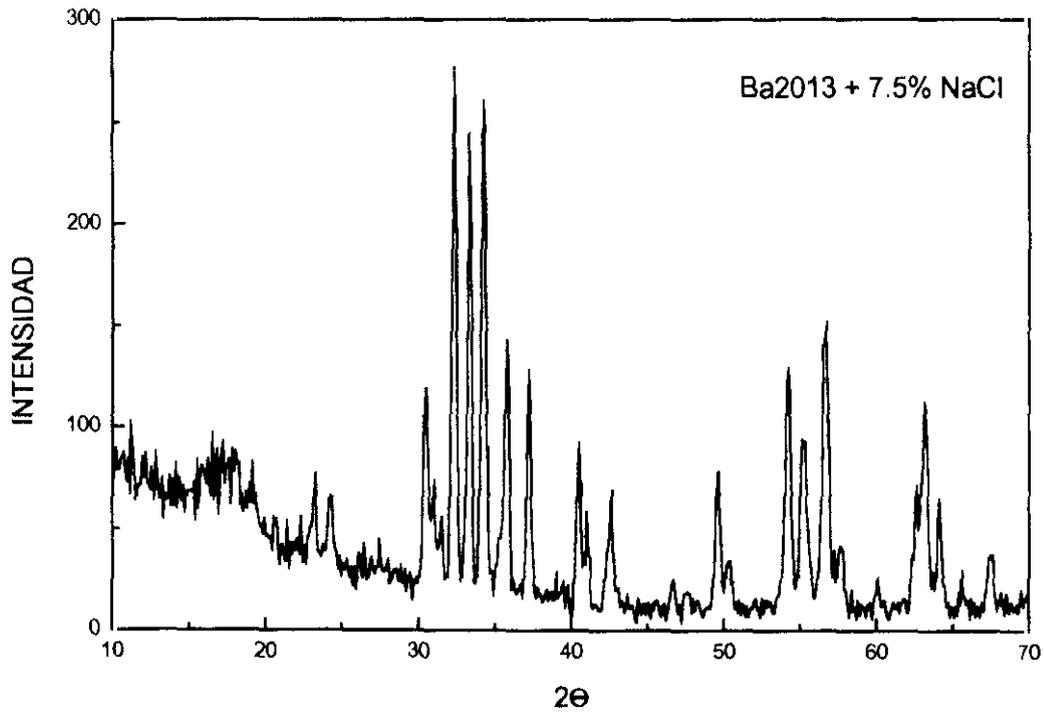


Figura III.128.- Diagrama de difracción de rayos X del polvo con bario calcinado con un 7.5% de NaCl.

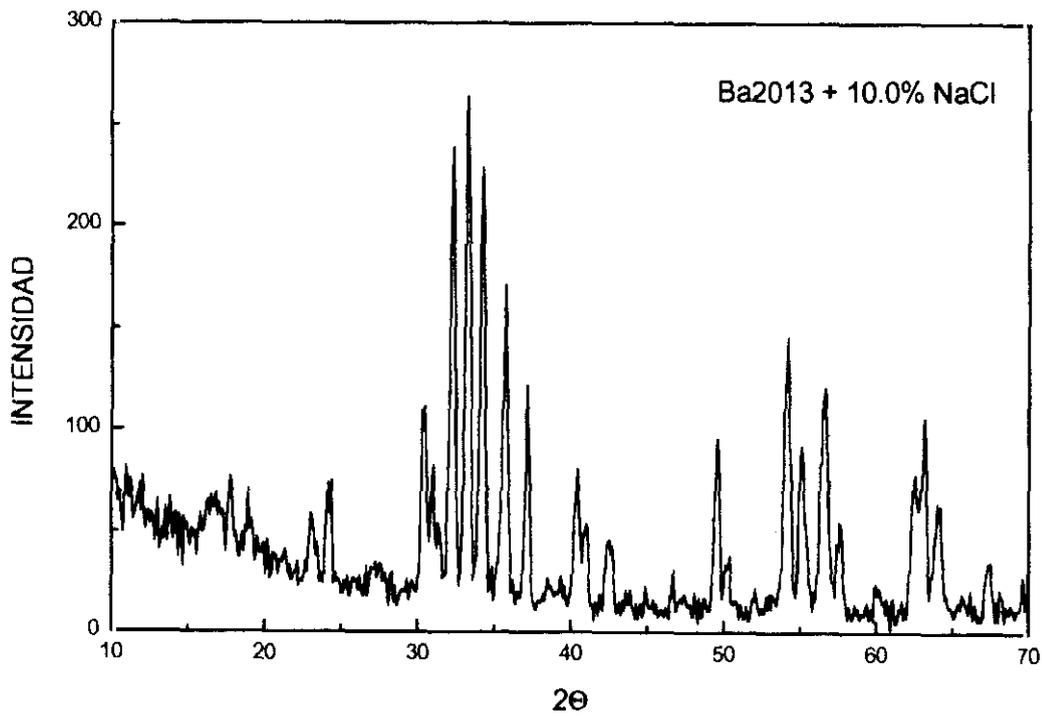


Figura III.129.- Diagrama de difracción de rayos X del polvo con bario calcinado con un 10.0% de NaCl.

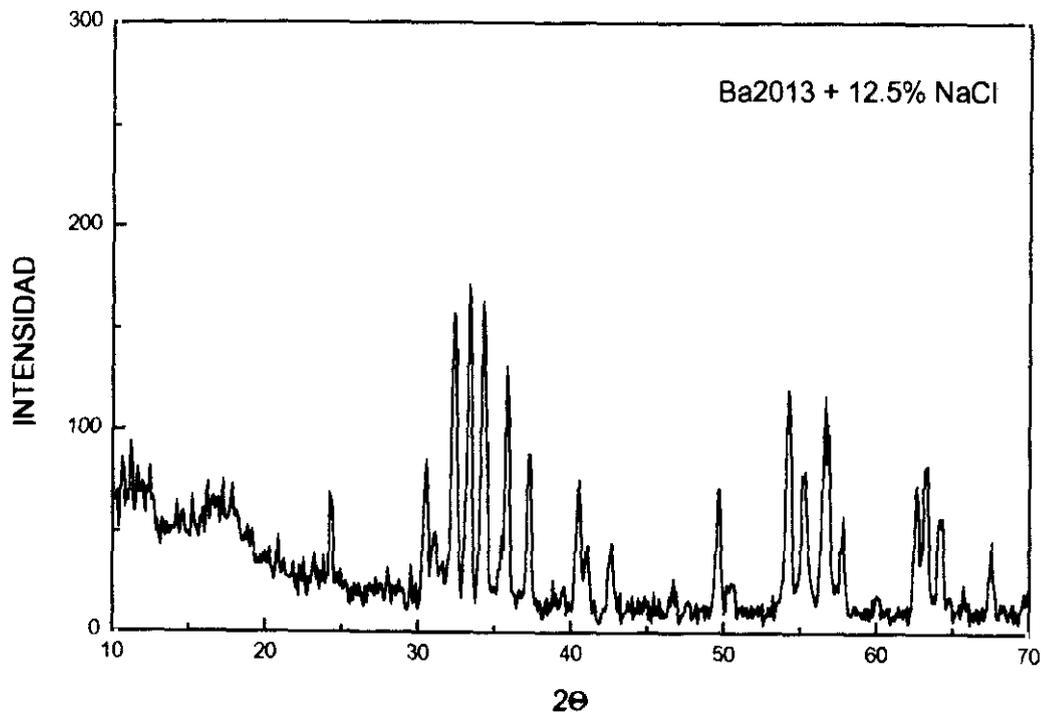


Figura III.130.- Diagrama de difracción de rayos X del polvo con bario calcinado con un 12.5% de NaCl.

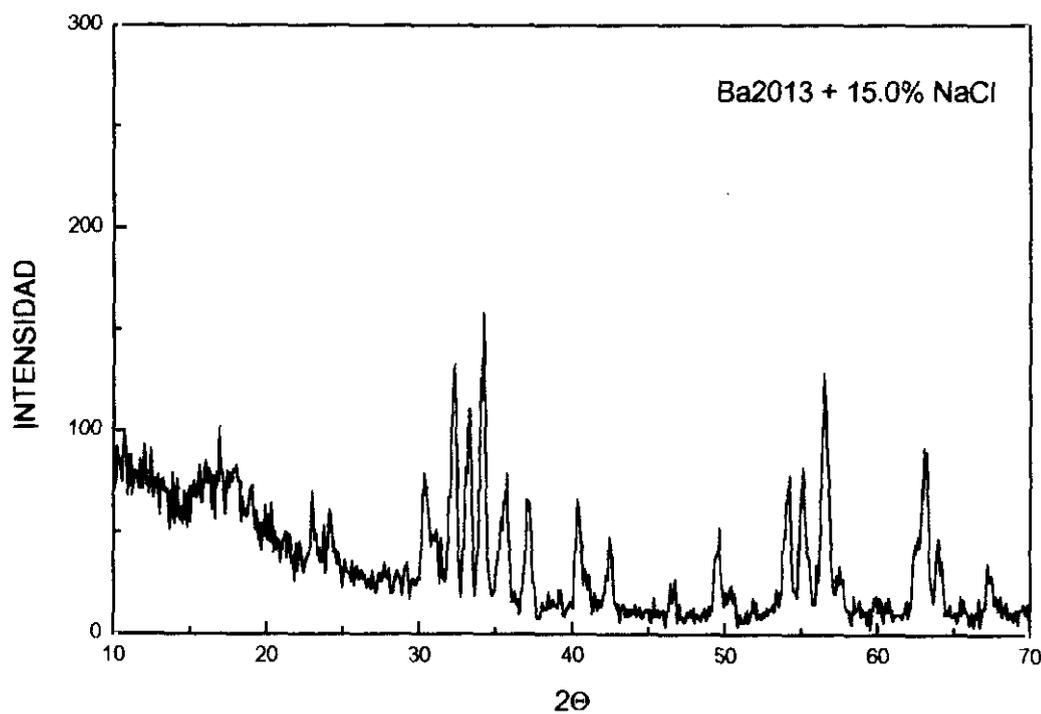


Figura III.131.- Diagrama de difracción de rayos X del polvo con bario calcinado con un 15.0% de NaCl.

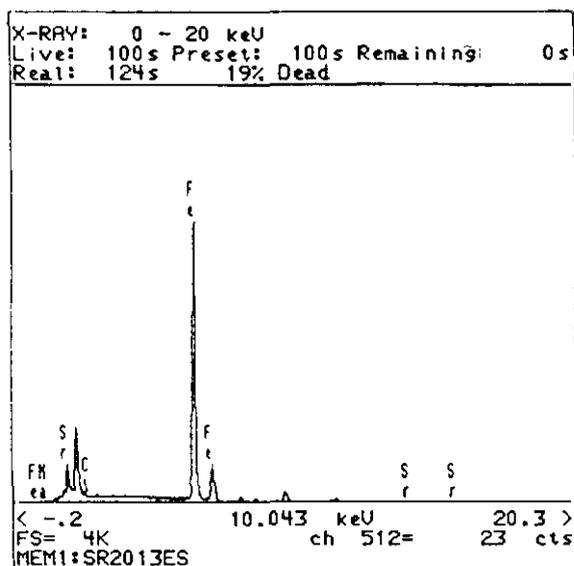


Figura III.132.- Diagrama de EDS del polvo con estroncio calcinado sin adicionar NaCl.

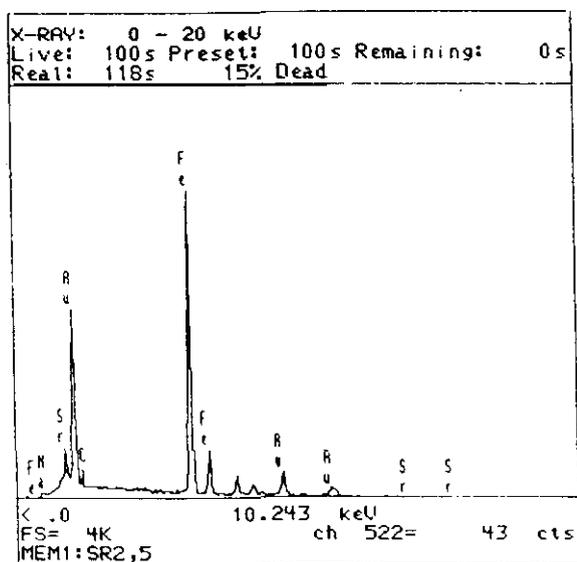


Figura III.133.- Diagrama de EDS del polvo con estroncio calcinado con un 2.5% de NaCl.

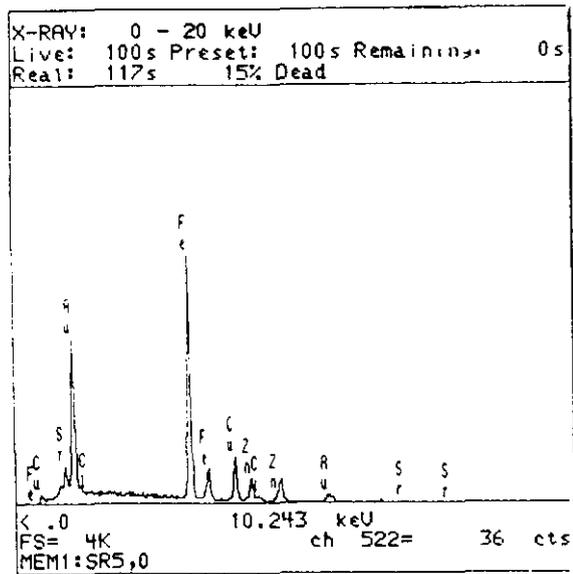


Figura III.134.- Diagrama de EDS del polvo con estroncio calcinado con un 5.0% de NaCl.

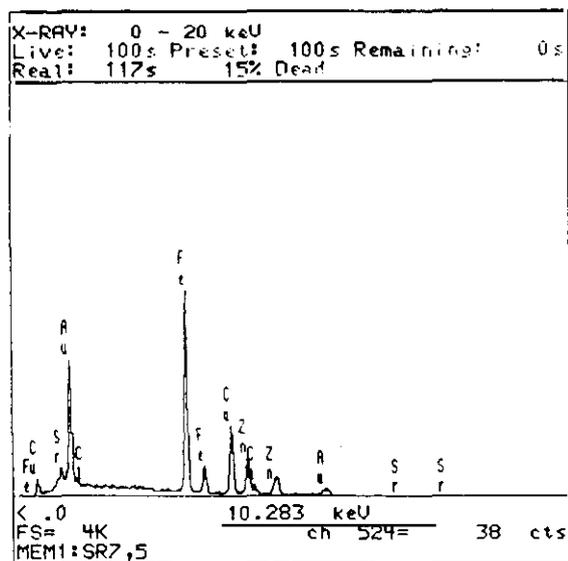


Figura III.135.- Diagrama de EDS del polvo con estroncio calcinado con un 7.5% de NaCl.

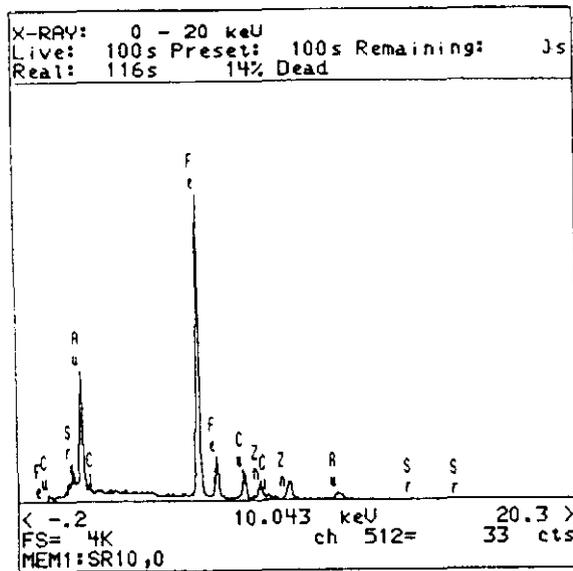


Figura III.136.- Diagrama de EDS del polvo con estroncio calcinado con un 10% de NaCl.

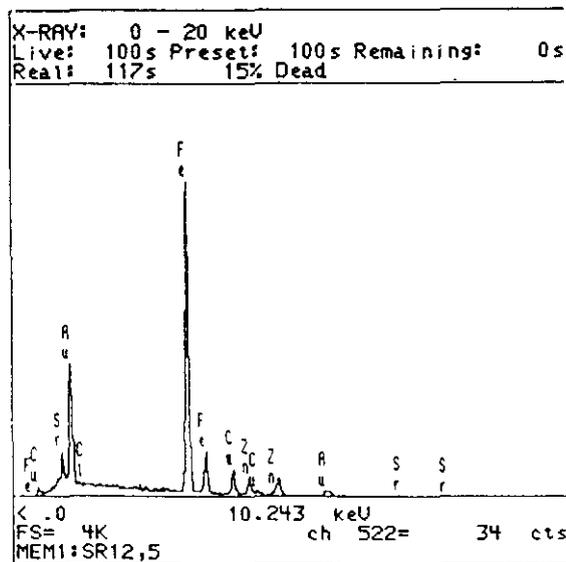


Figura III.137.- Diagrama de EDS del polvo con estroncio calcinado con un 12.5% de NaCl.

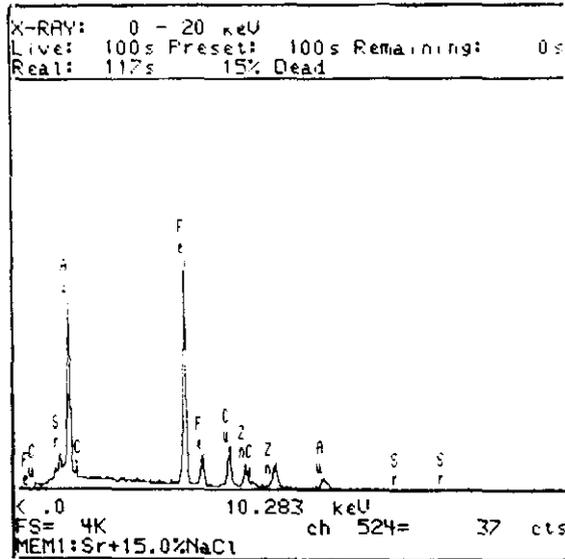


Figura III.138.- Diagrama de EDS del polvo con estroncio calcinado con un 15% de NaCl.

En las figuras III.139 a III.145 se recogen los ciclos de histéresis correspondientes a las hexaferritas de bario y en las figuras III.146 a III.152 los ciclos de histéresis correspondientes a las hexaferritas de estroncio.

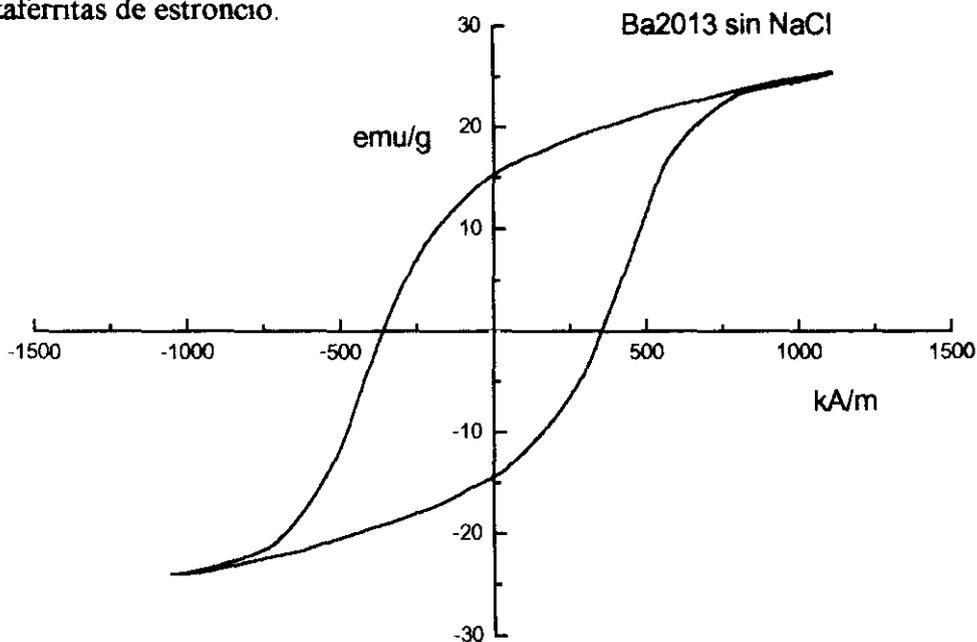


Figura III.139.- Ciclo de histéresis del polvo con bario calcinado sin adicionar NaCl.

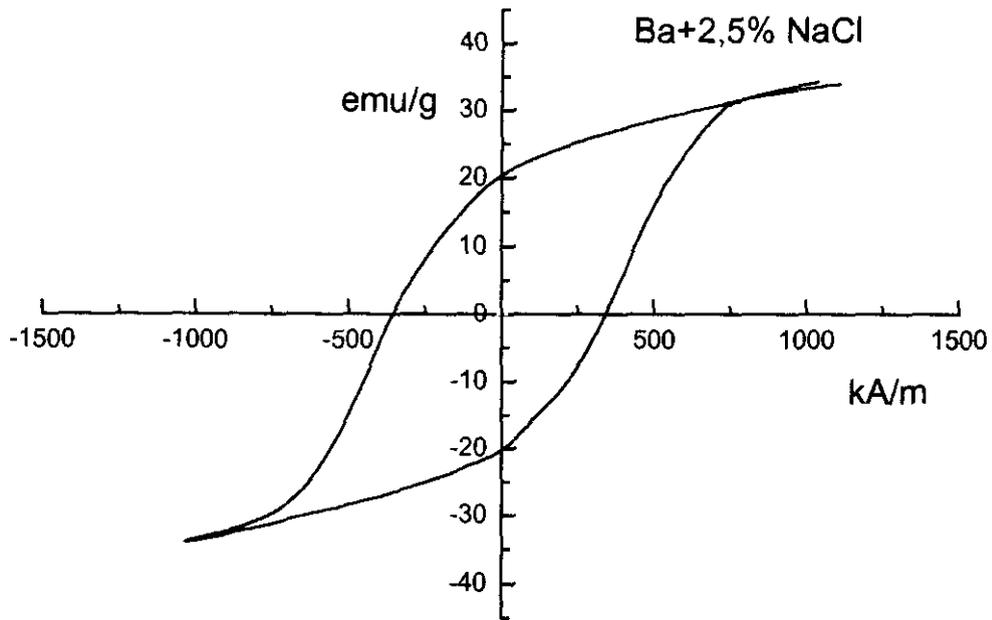


Figura III.140.- Ciclo de histéresis del polvo con bario calcinado con un 2,5% de NaCl.

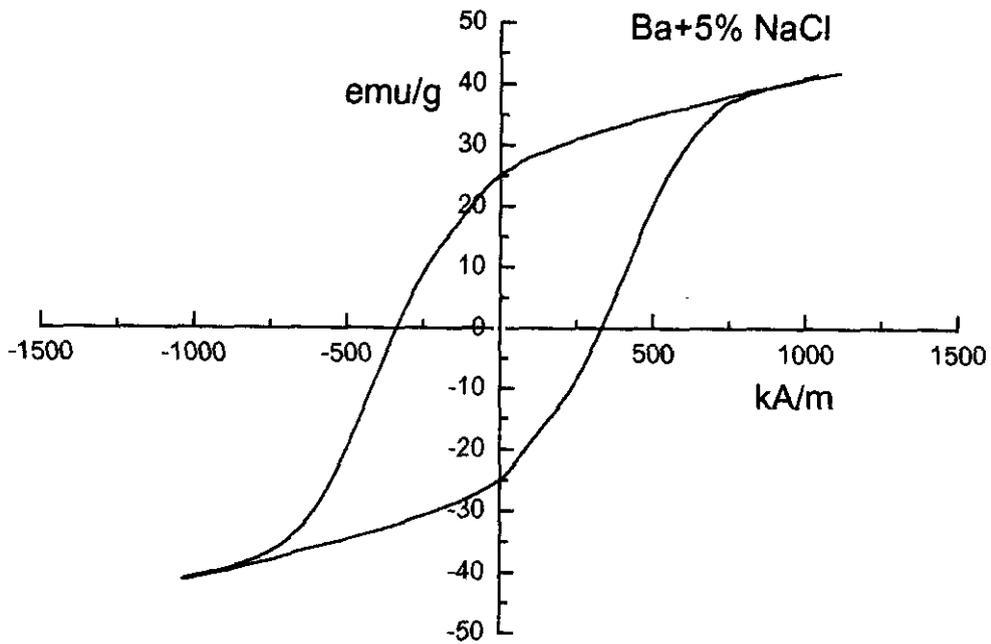


Figura III.141.- Ciclo de histéresis del polvo con bario calcinado con un 5.0% de NaCl.

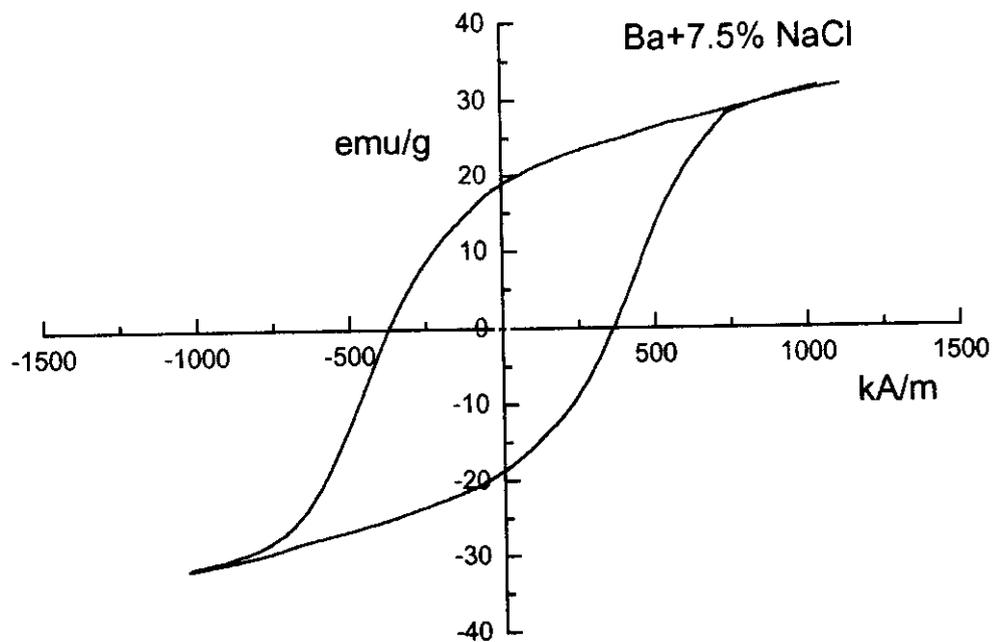


Figura III. 142.- Ciclo de histéresis del polvo con bario calcinado con un 7.5% de NaCl.

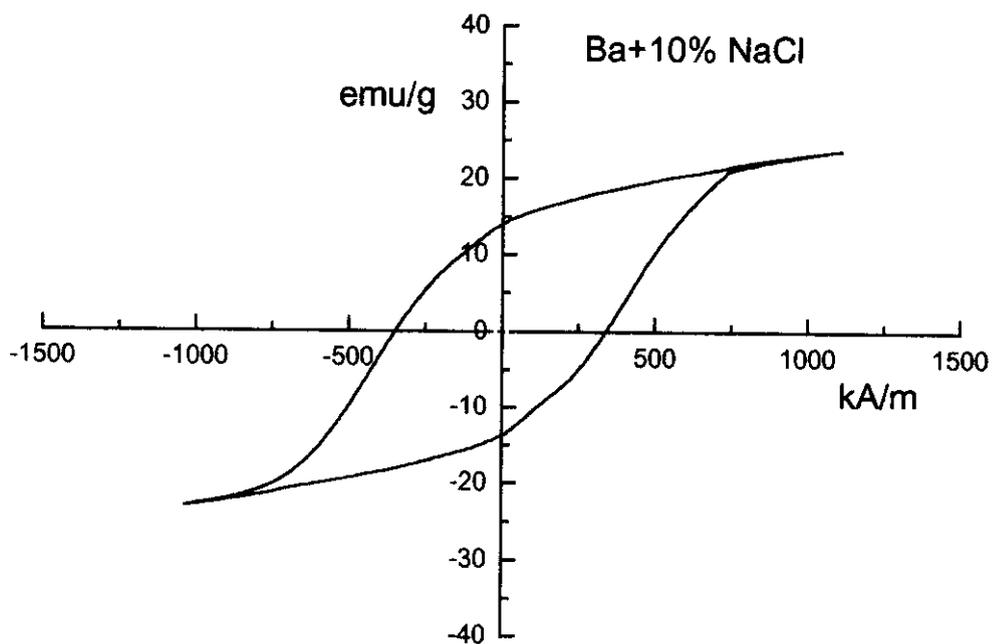


Figura III. 143.- Ciclo de histéresis del polvo con bario calcinado con un 10.0% de NaCl.

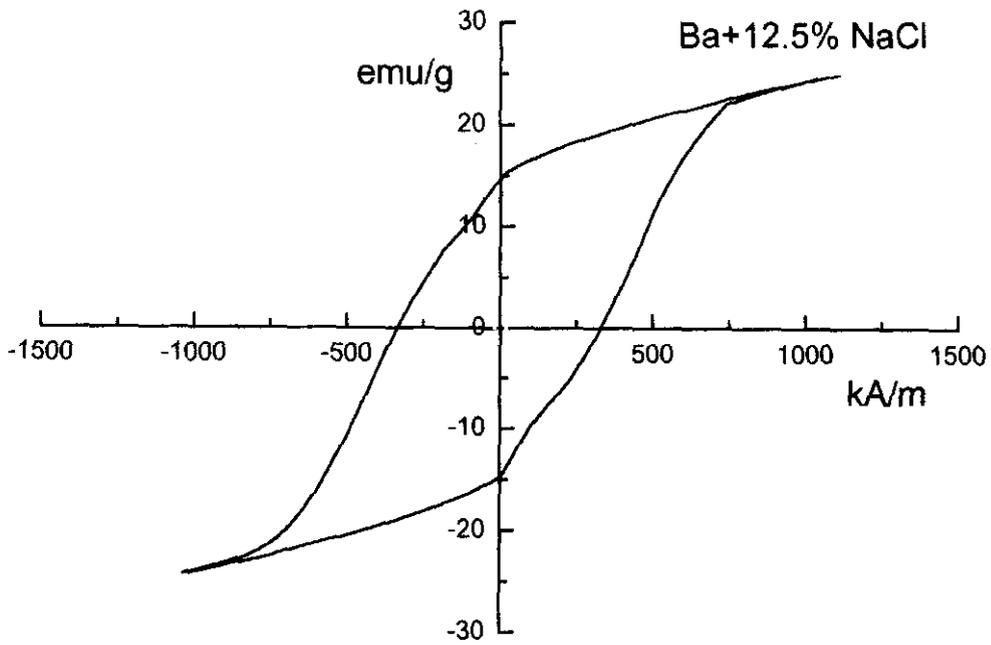


Figura III.144.- Ciclo de histéresis del polvo con bario calcinado con un 12.5% de NaCl.

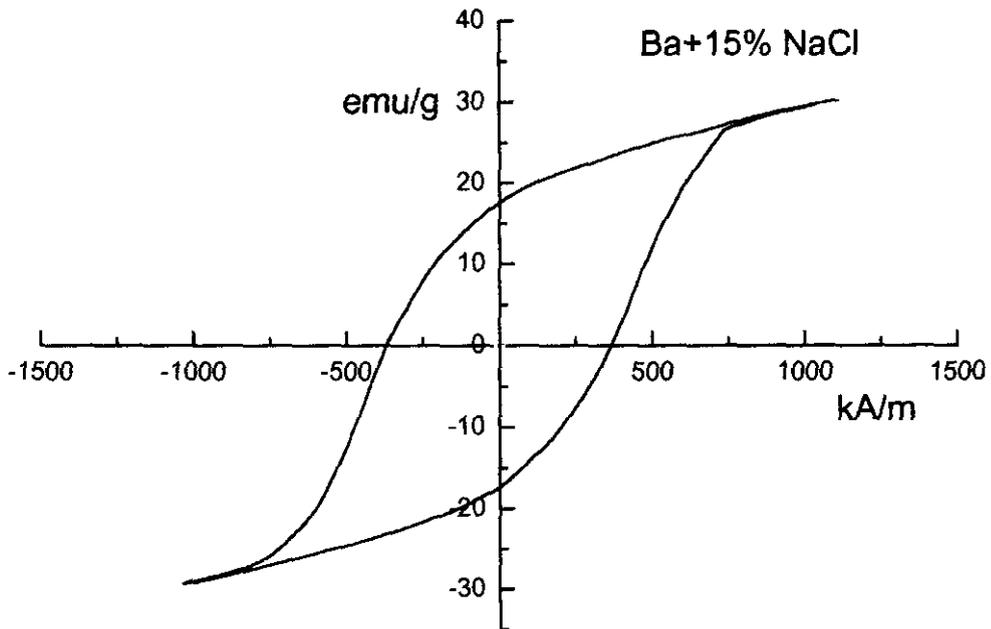


Figura III.145.- Ciclo de histéresis del polvo con bario calcinado con un 15.0% de NaCl.

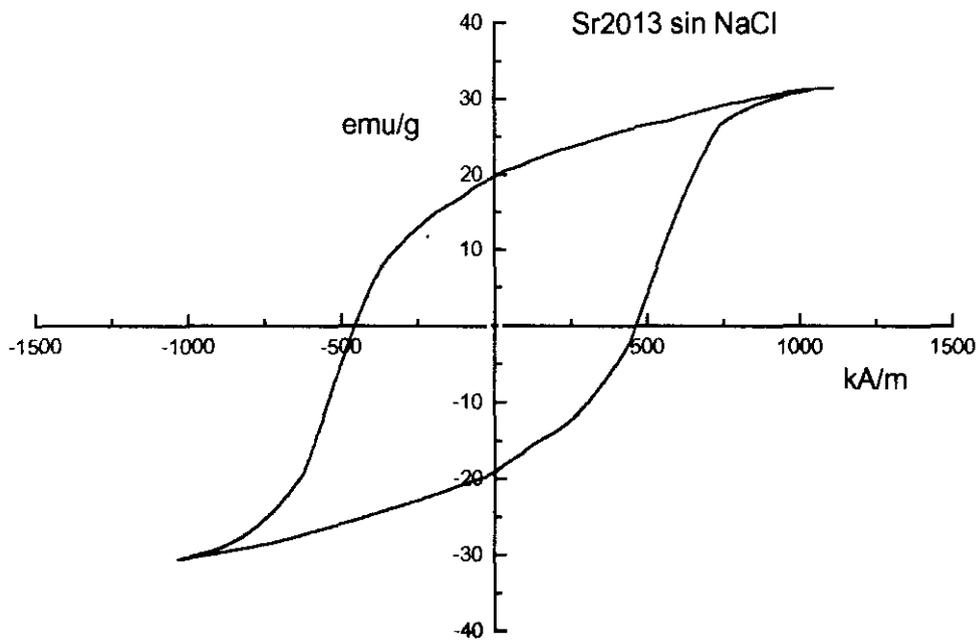


Figura III.146.- Ciclo de histéresis del polvo con estroncio calcinado sin adicionar NaCl.

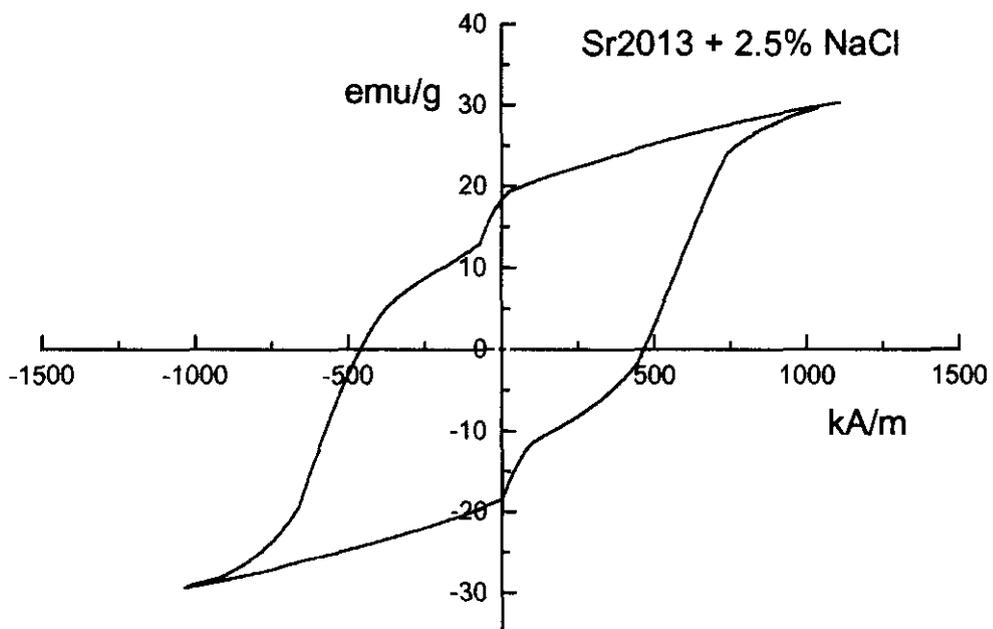


Figura III.147.- Ciclo de histéresis del polvo con estroncio calcinado con un 2.5% de NaCl.

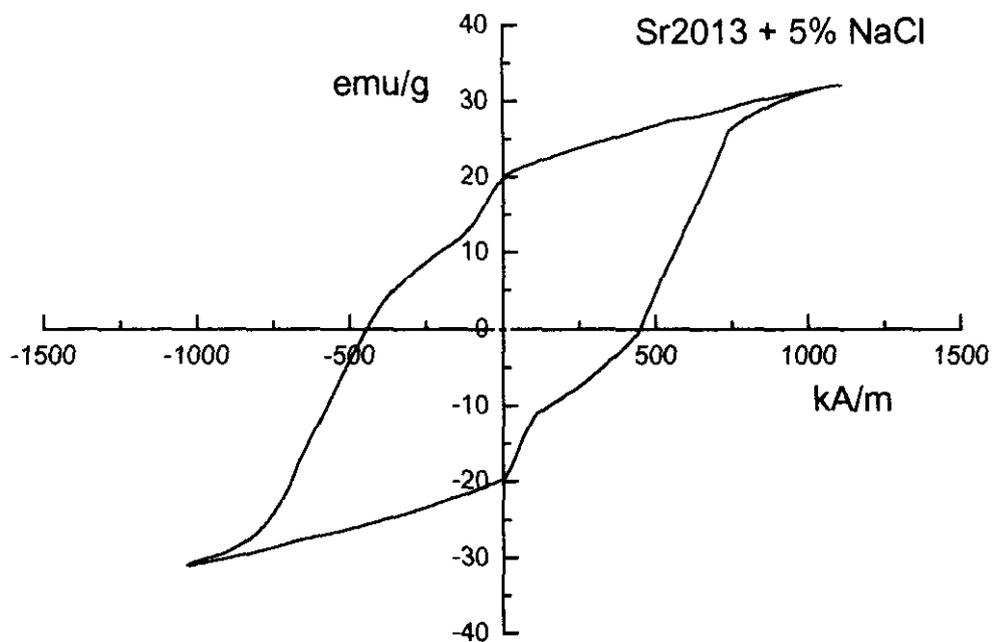


Figura III.148.- Ciclo de histéresis del polvo con estroncio calcinado con un 5.0% de NaCl.

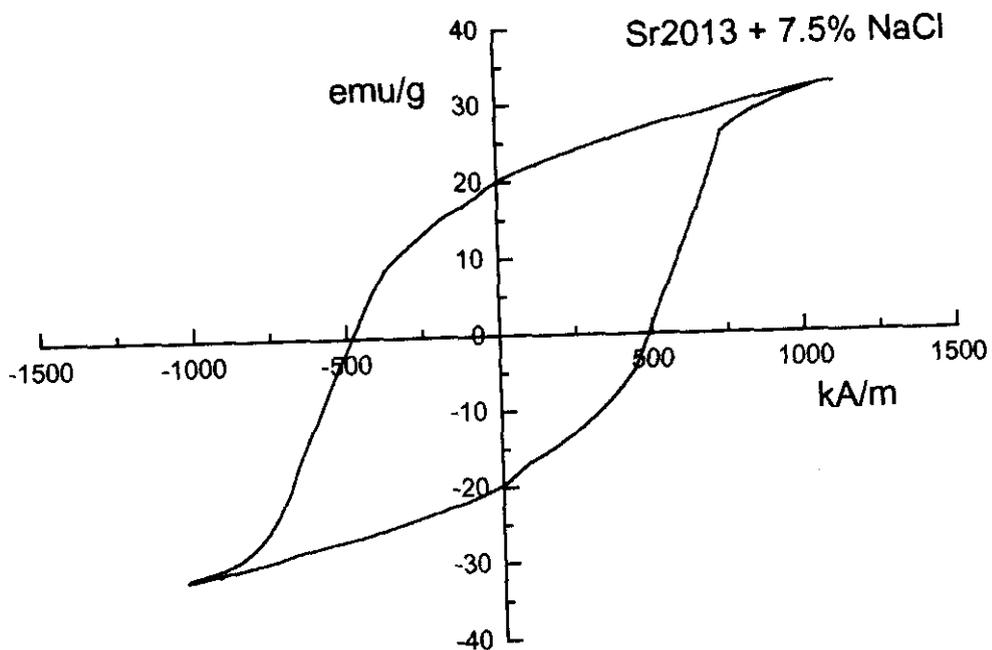


Figura III.149.- Ciclo de histéresis del polvo con estroncio calcinado con un 7.5% de NaCl.

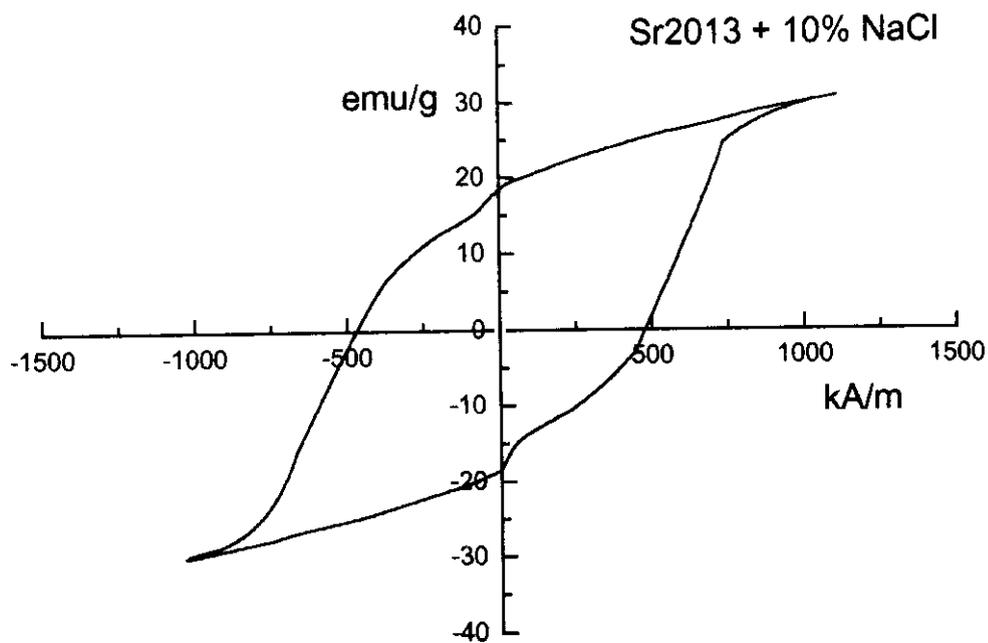


Figura III.150.- Ciclo de histéresis del polvo con estroncio calcinado con un 10% de NaCl.

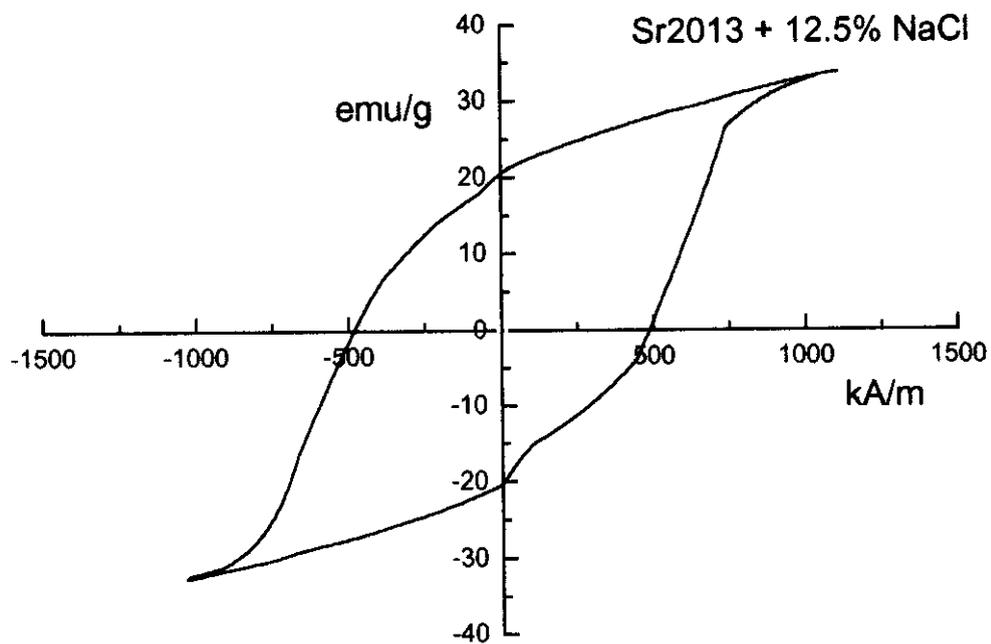


Figura III.151.- Ciclo de histéresis del polvo con estroncio calcinado con un 12.5% de NaCl.

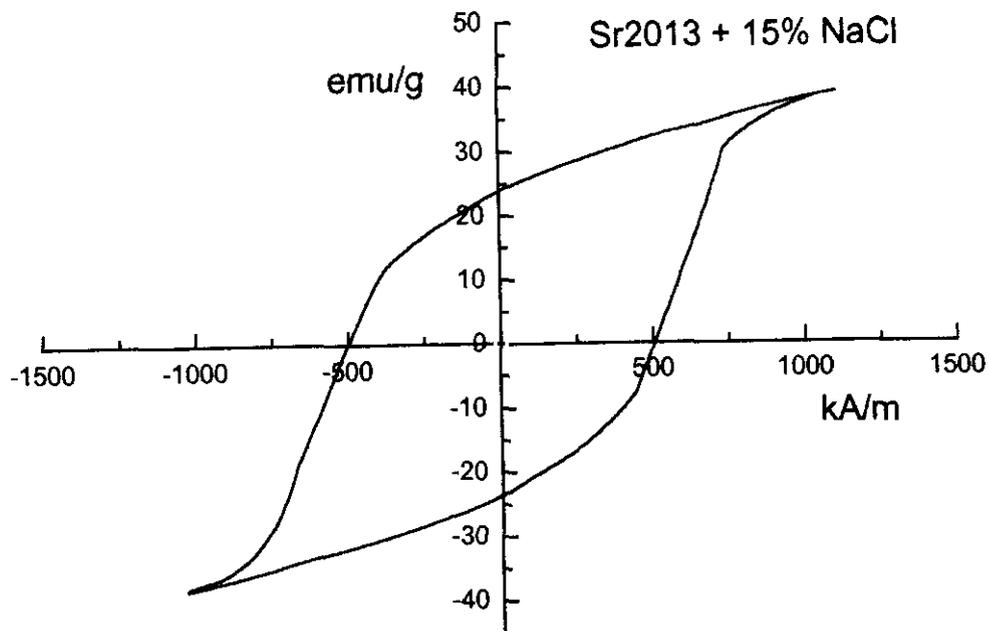


Figura III.152.- Ciclo de histéresis del polvo con estroncio calcinado con un 15% de NaCl.

Los resultados obtenidos se resumen en las tablas III.23 y III.24.

Como puede observarse, no presenta ninguna tendencia la adición de cloruro sódico al polvo precursor, por lo que cabe esperar que no sea la presencia de cloruro sódico la responsable del descenso en la energía de activación sino la deformación producida en el polvo precursor, particularmente en la fase férrica, la que produce ese efecto.

Tabla III.23. Análisis cuantitativo y propiedades magnéticas de las hexaferritas de bario que contienen NaCl.

% NaCl	Análisis Cuantitativo	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$M_r/M_s$	$H_c$ (kA/m)
0.0	66.00 % $BaFe_{12}O_{19}$ 34.00 % $\alpha-Fe_2O_3$	25.39	15.42	0.610	358.60
2.5	63.48 % $BaFe_{12}O_{19}$ 36.52 % $\alpha-Fe_2O_3$	33.96	20.29	0.597	349.87
5.0	77.40 % $BaFe_{12}O_{19}$ 22.60 % $\alpha-Fe_2O_3$	41.49	25.04	0.603	335.78
7.5	66.80 % $BaFe_{12}O_{19}$ 33.20 % $\alpha-Fe_2O_3$	31.78	18.76	0.590	369.9
10.0	58.00 % $BaFe_{12}O_{19}$ 42.00 % $\alpha-Fe_2O_3$	23.47	13.90	0.592	345.22
12.5	63.10 % $BaFe_{12}O_{19}$ 36.90 % $\alpha-Fe_2O_3$	24.66	14.74	0.598	333.16
15.0	67.00 % $BaFe_{12}O_{19}$ 33.00 % $\alpha-Fe_2O_3$	29.90	17.46	0.584	369.62

Tabla III.24. Análisis cuantitativo y propiedades magnéticas de las hexaferritas de estroncio que contienen NaCl.

% NaCl	Análisis Cuantitativo	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$M_s/M_r$	$H_c$ (kA/m)
0.0	66.2 % $SrFe_{12}O_{19}$ 33.8 % $\alpha-Fe_2O_3$	31.37	19.69	0.630	461.30
2.5	77.9 % $SrFe_{12}O_{19}$ 22.1% $\alpha-Fe_2O_3$	30.38	18.41	0.606	464.70
5.0	70.5 % $SrFe_{12}O_{19}$ 29.5 % $\alpha-Fe_2O_3$	32.06	19.92	0.621	448.22
7.5	71.8 % $SrFe_{12}O_{19}$ 28.2 % $\alpha-Fe_2O_3$	32.60	20.20	0.620	487.02
10.0	65.7 % $SrFe_{12}O_{19}$ 34.3 % $\alpha-Fe_2O_3$	30.72	18.58	0.609	475.32
12.5	62.9 % $SrFe_{12}O_{19}$ 37.1 % $\alpha-Fe_2O_3$	33.74	20.62	0.611	484.85
15.0	70.1 % $SrFe_{12}O_{19}$ 29.9 % $\alpha-Fe_2O_3$	39.02	23.96	0.614	503.41

#### **IV.- INTERPRETACION DE RESULTADOS**

En este capítulo se relacionan las condiciones de oxiprecipitación de las disoluciones de hierro con estroncio y bario con las características de los productos obtenidos siguiendo los mecanismos de coprecipitación y oxiprecipitación.

Posteriormente se relacionan las propiedades magnéticas de las hexaferritas con la naturaleza del polvo precursor y las variables de su proceso de formación.

#### IV.1.- CONSUMO DE AGENTE BASICO EN LA OXIPRECIPITACION.

De forma general, el aumento de la temperatura y el pH de reacción eleva el consumo de agente básico, como se observa en las figuras IV.1 y IV.2. Los consumos de agente básico son prácticamente iguales a las tres temperaturas estudiadas hasta pH 12, desde ahí aumentan al incrementarse la temperatura.

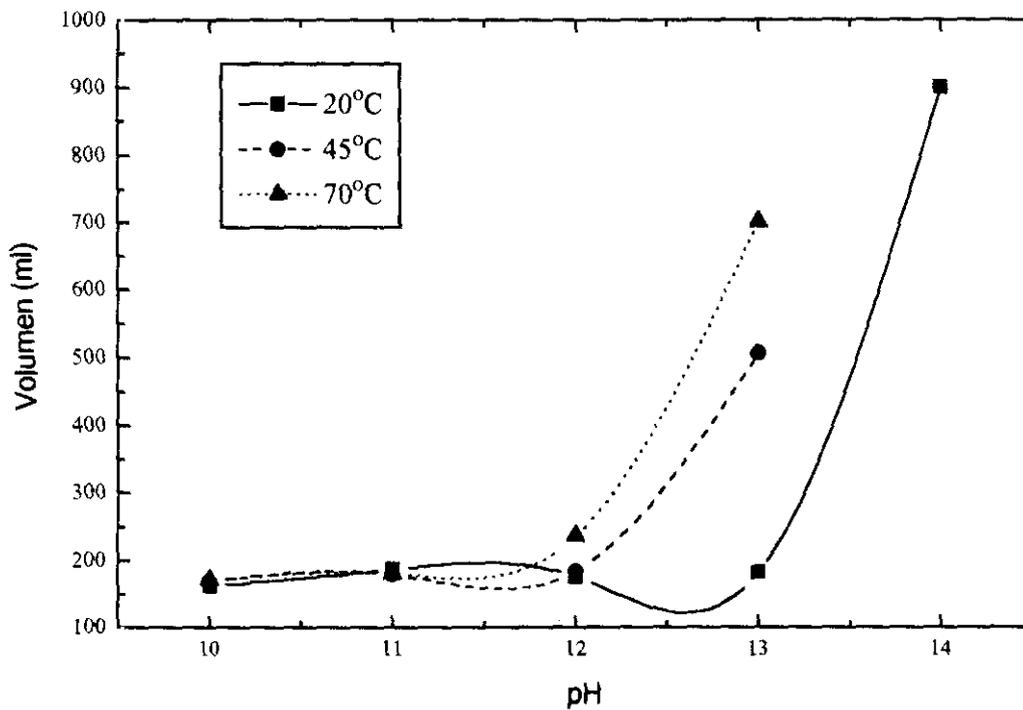


Figura IV.1.- Consumo de agente básico en la oxiprecipitación con bario.

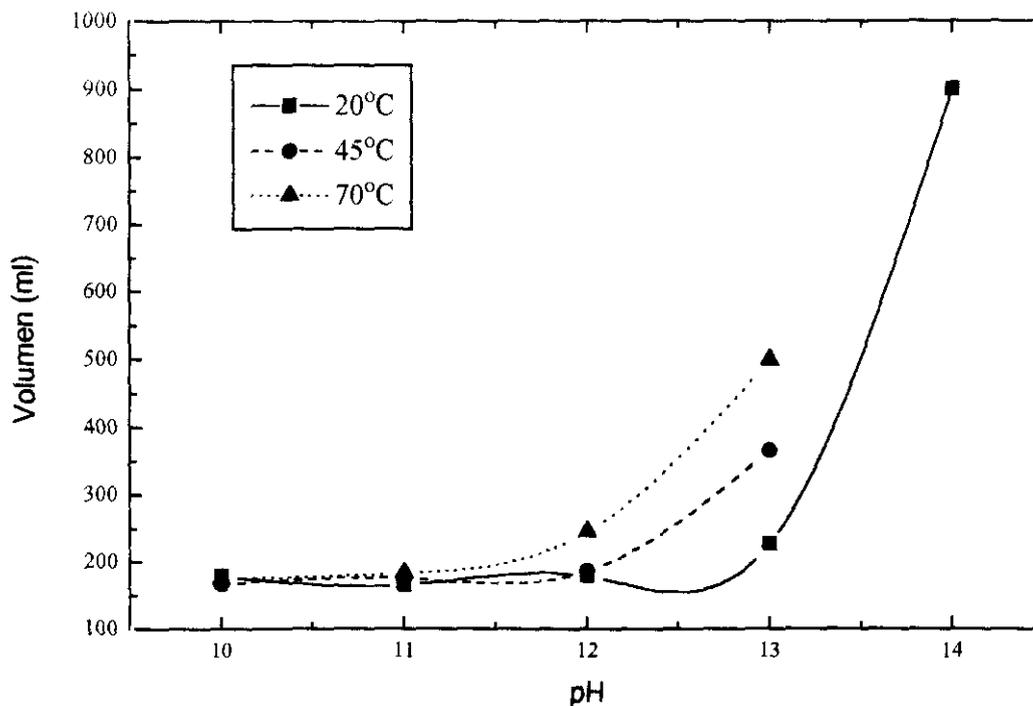


Figura IV.2.- Consumo de agente básico en la oxiprecipitación con estroncio.

Al aumentar la temperatura el volumen de agente básico necesario para alcanzar un mismo pH es mayor debido a la modificación del equilibrio de disociación del agua, como se muestra en la tabla IV.1 (D.A. Skoog et al., 1993). Si la variación fuera debida sólo a este fenómeno, las diferencias en el consumo en los experimentos con bario y con estroncio deberían ser iguales, lo que no ocurre, como puede observarse al comprobar los consumos de agente básico a pH 13.

Tabla IV.1.- Variación de la constante de disociación del agua en función de la temperatura.

TEMPERATURA (°C)	0	25	50	100
$K_w$	$0.114 \cdot 10^{-14}$	$1.01 \cdot 10^{-14}$	$5.47 \cdot 10^{-14}$	$49.0 \cdot 10^{-14}$

En las figuras IV.3, IV.4 y IV.5 se representa el consumo de agente básico para 20°, 45° y 70°C, respectivamente, comparando los experimentos realizados con bario y con estroncio. Los consumos de agente básico únicamente difieren a pH elevados y temperatura igual o superior a 45°C, siendo mayor en los ensayos realizados con bario.

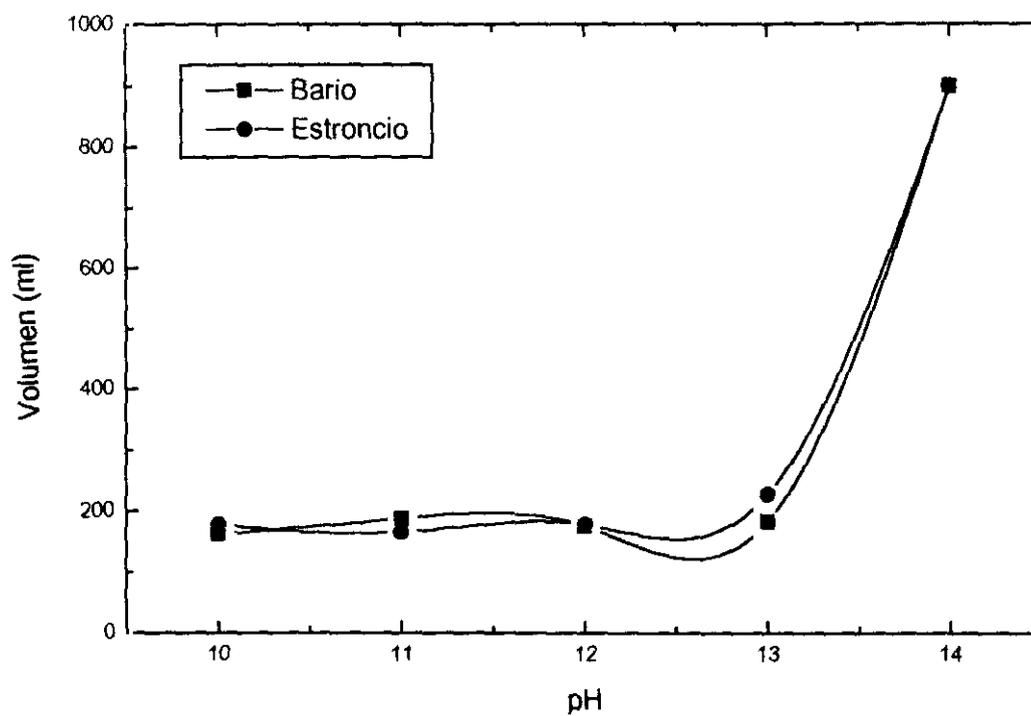


Figura IV.3.- Consumo de agente básico en los experimentos realizados a 20°C.

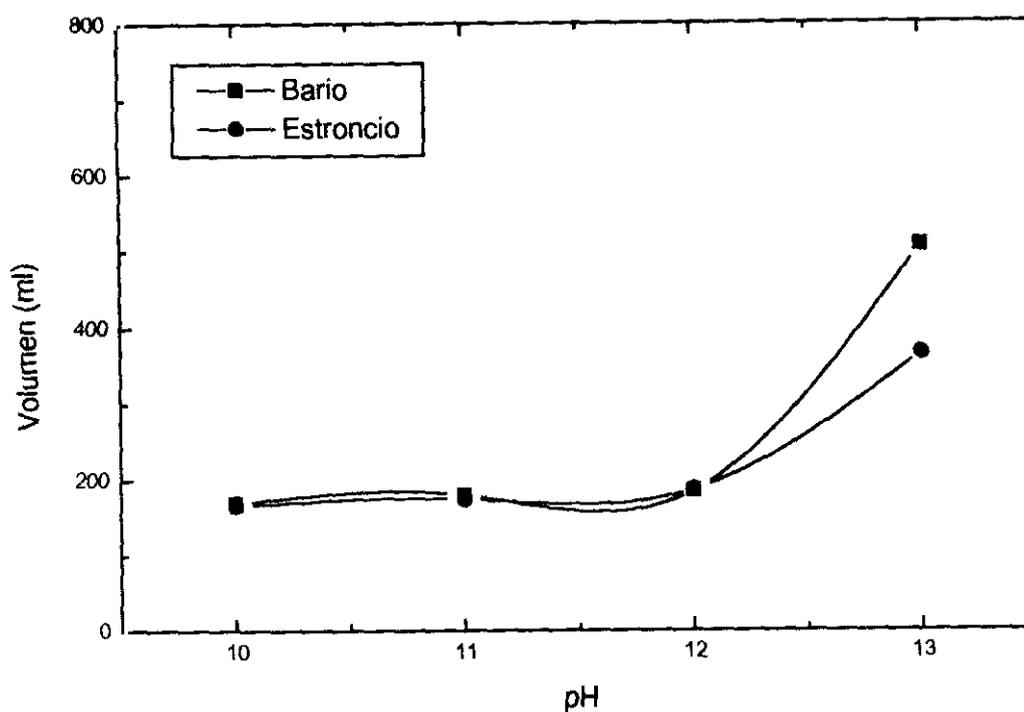


Figura IV.4.- Consumo de agente básico en los experimentos realizados a 45°C.

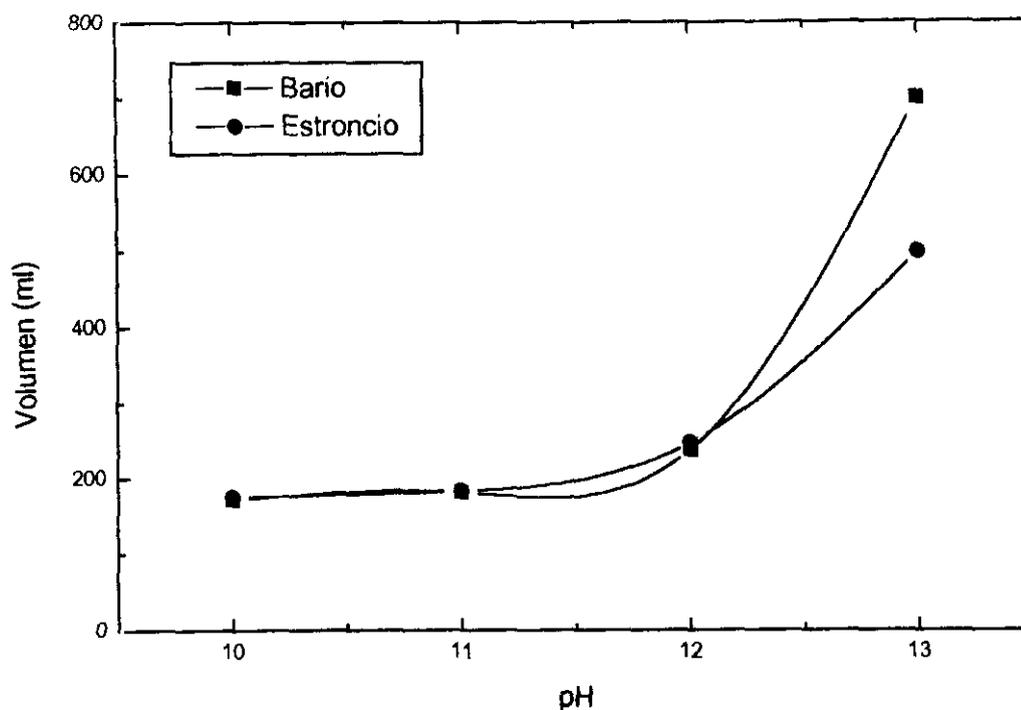


Figura IV.5.- Consumo de agente básico en los experimentos realizados a 70°C.

Este cambio, que se produce a partir de pH 12, implica necesariamente un cambio en el mecanismo de coprecipitación a 45° y 70°C respecto al de 20°C, como se ha demostrado en investigaciones realizadas en el departamento, en las que se ha visto que la existencia de metales no férricos en las reacciones de oxiprecipitación de hierro modifican los mecanismos de reacción variando la naturaleza del producto de hierro obtenido y/o su cristalinidad (C. Negro et al., 1993)

La figura IV.6 representa las posibilidades de disposición del metal alcalinotérreo durante el proceso de coprecipitación. Se pueden producir cuatro situaciones claramente diferenciadas:

- El catión libre en disolución, no unido al precipitado de hierro (Figura IV.6. A).
- El catión adsorbido sobre la superficie del precipitado de hierro (Figura IV.6. B).
- El catión ocluido en el precipitado de hierro desplazando al hierro a la disolución (Figura IV.6. C).
- El catión ocluido en el precipitado de hierro sin desplazamiento de éste a la disolución (Figura IV.6. D).

La oclusión en el precipitado, sin desplazamiento de hierro a la disolución, originaría consumos de agente básico menores, ya que la superficie de solvatación del alcalinotérreo sería nula. Si se encuentra el alcalinotérreo adsorbido, como se representa en la figura IV.6.B, la superficie de solvatación está parcialmente disponible, con lo que aumentaría el consumo de agente básico; y, así, progresivamente, hasta que el catión alcalinotérreo esté libre en disolución o se halle ocluido desplazando hierro a la disolución, lo que supondría el consumo máximo de agente básico.

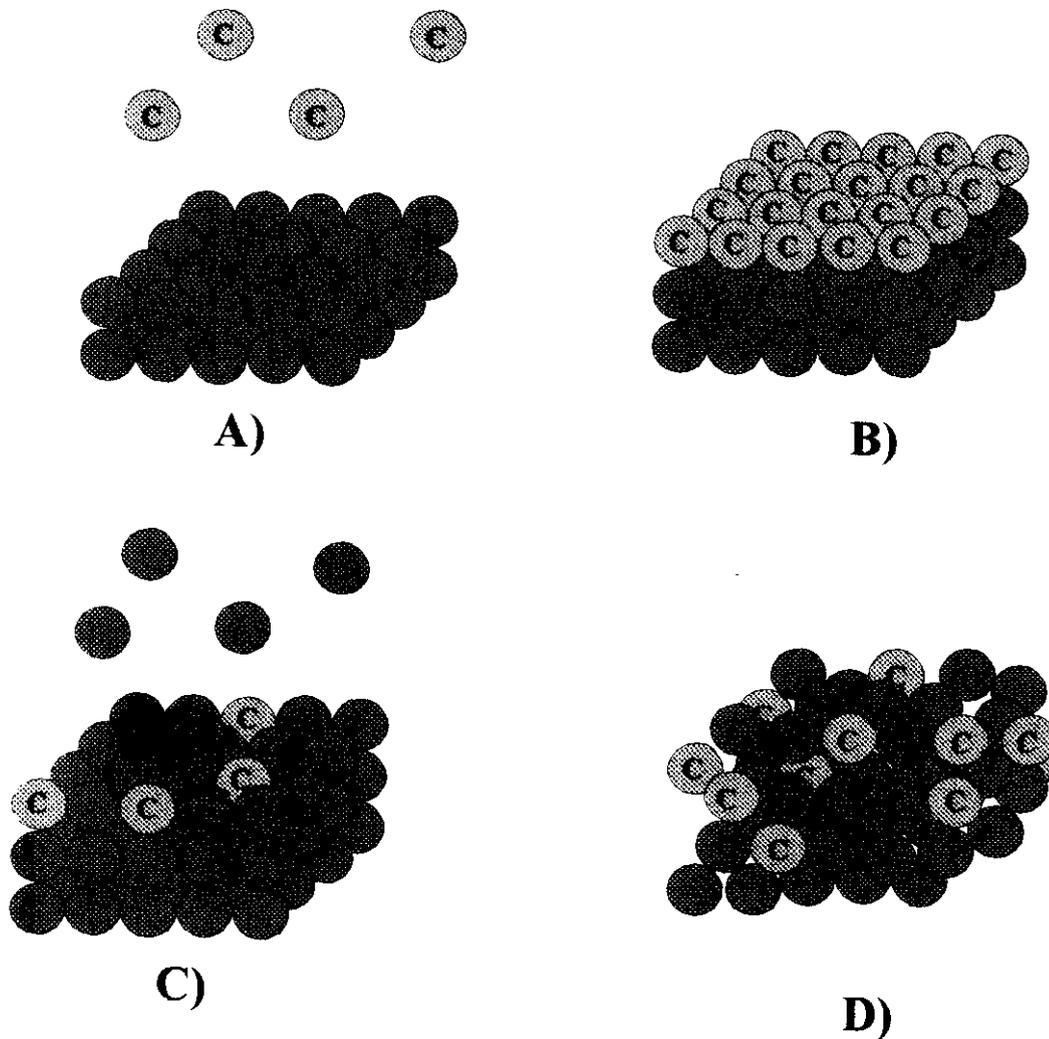


Figura IV.6.-Representación de la fenomenología en el proceso de coprecipitación.

Este fenómeno permite concluir que la presencia de cationes precipitables en disolución, ya sean alcalinotérreos o de hierro, aumenta a partir de pH 12, siendo mayor la proporción del bario, como se demuestra en las figuras IV.4 y IV.5. A partir de ese pH se produce el cambio de mecanismo de coprecipitación, ~~en el que el bario y el estroncio se comportan de manera diferente,~~ como se confirma con estudios posteriores.

#### **IV.2.- RETENCION DEL METAL ALCALINOTERREO.**

En las figuras IV.7 y IV.8 se representa la retención de  $Ba^{2+}/Sr^{2+}$  en el polvo precursor, expresada en % en peso, en función del pH y la temperatura de obtención. En ambas figuras se observa que para 20°C y pH 11 se produce un máximo que se justifica por la formación de compuestos coloidales de hierro muy adsorbentes, inestables al cambio de la temperatura y/o del pH.

Durante el desarrollo de los experimentos de oxiprecipitación se advirtió la formación de un compuesto de color verde oscuro,  $Fe(OH)_2$  de aspecto coloidal; también, las partículas coloidales de óxidos férricos cargados positivamente se recubren de iones  $OH^-$  creándose una capa muy delgada denominada "stern". En ambos casos, con  $Ba^{2+}/Sr^{2+}$ , la formación del producto coloidal favorece la coprecipitación, ya que al aumentar el pH las partículas se cargan negativamente y en la floculación se produce una elevada adsorción para compensar la carga y la oclusión. Es evidente que estos compuestos coloidales se forman en todos los ensayos, siendo los realizados a 20°C y pH 11 en los que el coloide alcanza una mayor estabilidad; por tanto, la formación de compuestos coloidales de hierro favorece la coprecipitación, promoviendo el arrastre del metal alcalinotérreo.

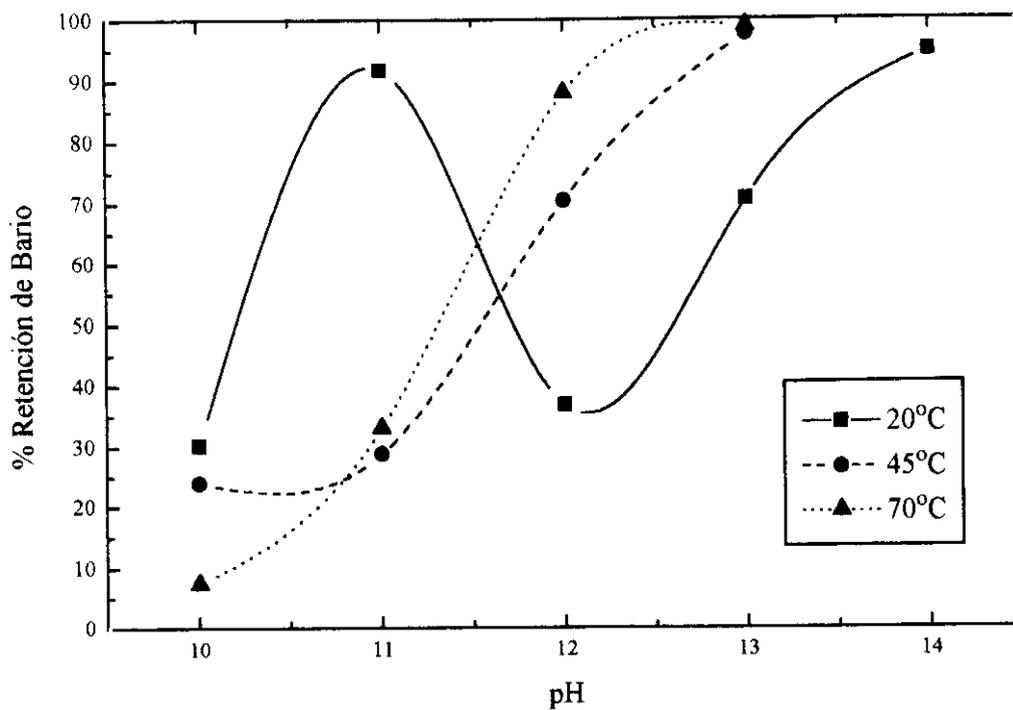


Figura IV.7.- Retención de bario en los ensayos de oxiprecipitación.

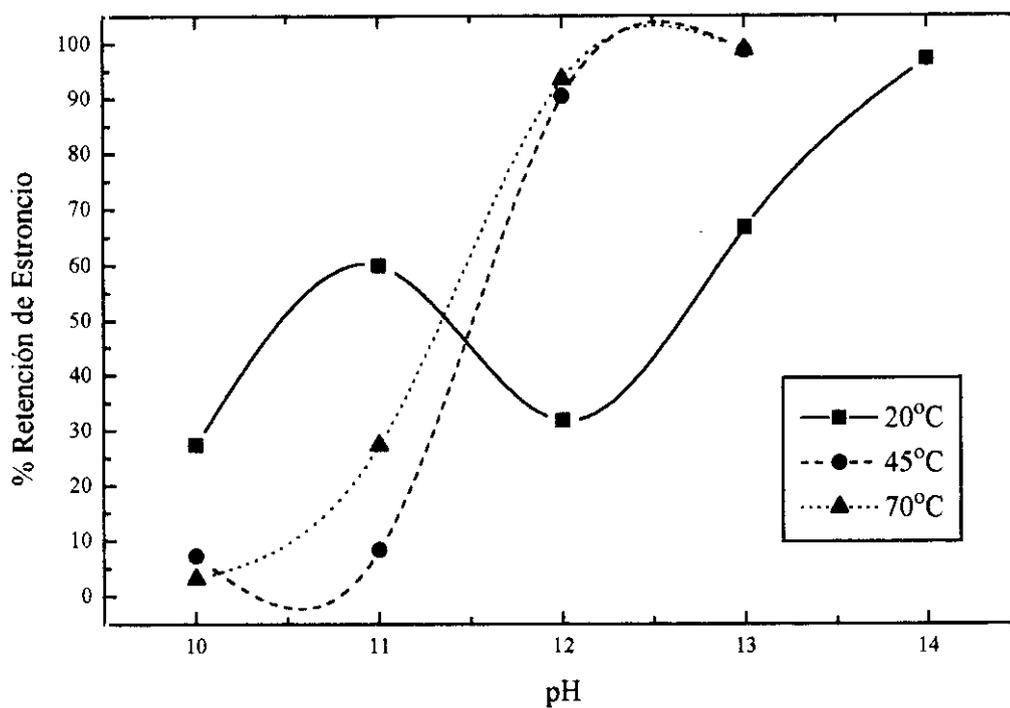


Figura IV.8.- Retención de estroncio en los ensayos de oxiprecipitación.

A excepción de los valores de retención de bario y de estroncio ya mencionados en los experimentos realizados a 20°C y pH 11, se observa, de forma determinante, que la retención aumenta al incrementarse el pH y la temperatura. Además, el comportamiento del bario y del estroncio es análogo para todo el intervalo de pH y de temperatura.

La retención hasta pH 11 es mayor a la menor temperatura (20°C); pero a pH 11.5 se produce el aumento brusco de la retención siendo mayor a medida que aumenta la temperatura, lo que confirma las hipótesis apuntadas respecto al cambio en el mecanismo de coprecipitación a pH 12.

En las figuras IV.9, IV.10 y IV.11 se compara la retención de bario y estroncio a 20°, 45° y 70°C respectivamente, en función del pH. En la figura IV.9 se observa que las retenciones son similares; en las condiciones particulares de pH 11 la retención de bario es sensiblemente superior, lo que implica que la presencia de bario estabiliza mejor el compuesto coloidal de hierro. A 45°C, figura IV.10, se observa que las retenciones de bario son mayores que las del estroncio siendo, a partir de pH 12 iguales, mientras que a 70°C, figura IV.11, el comportamiento del bario y del estroncio es prácticamente igual para cualquier pH.

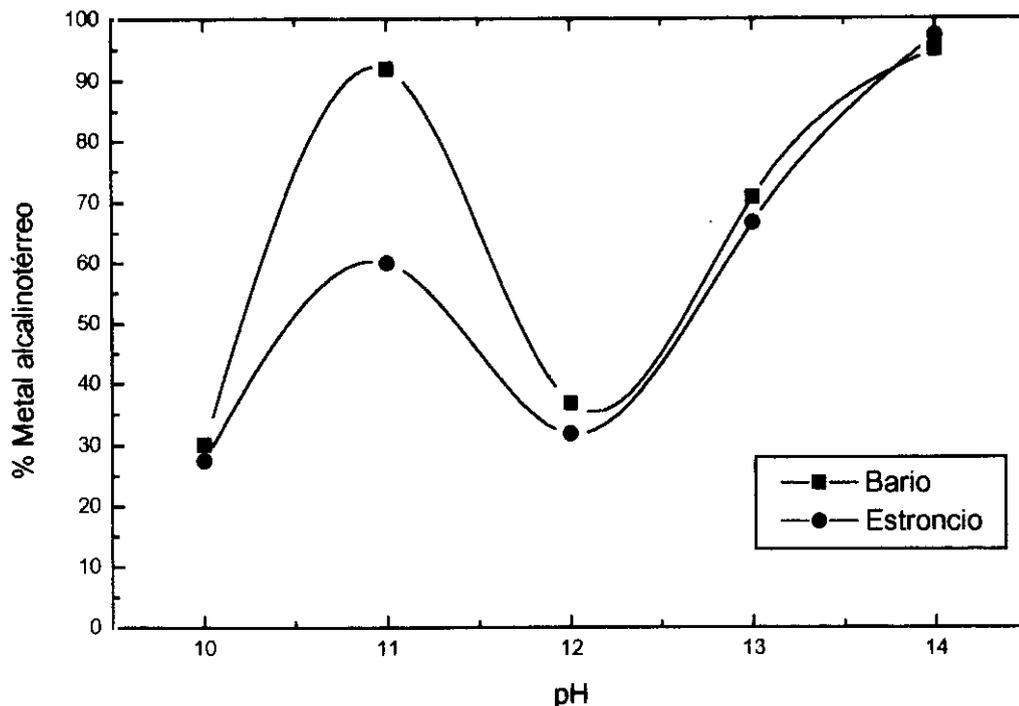


Figura IV.9.- Retención de metal alcalinotérreo a 20°C.

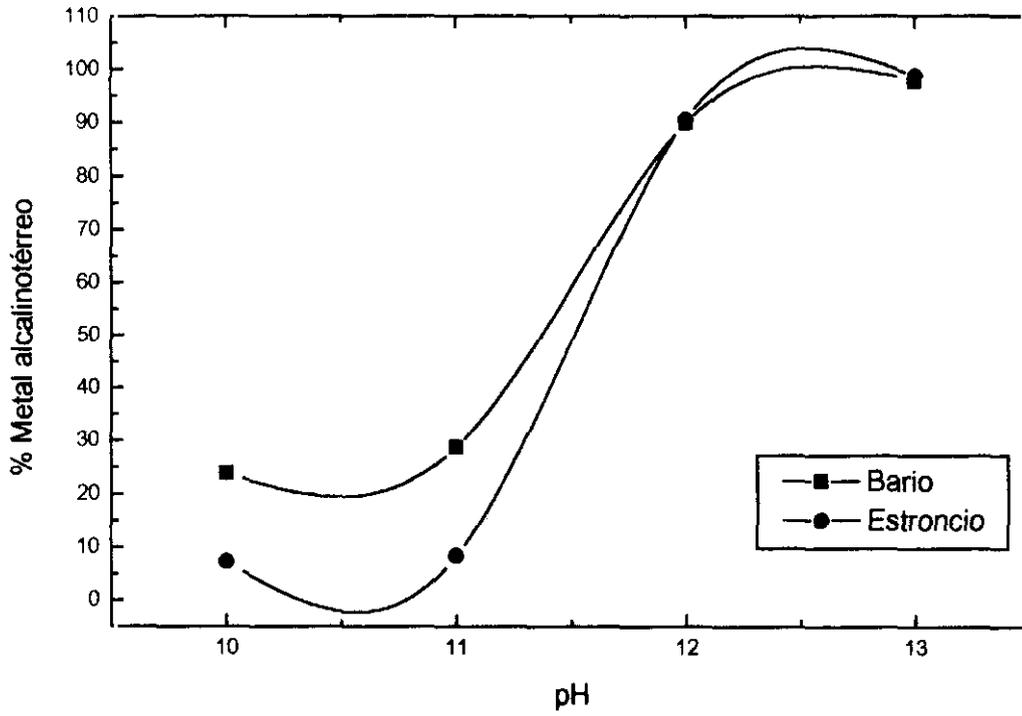


Figura IV.10.- Retención de metal alcalinotérreo a 45°C.

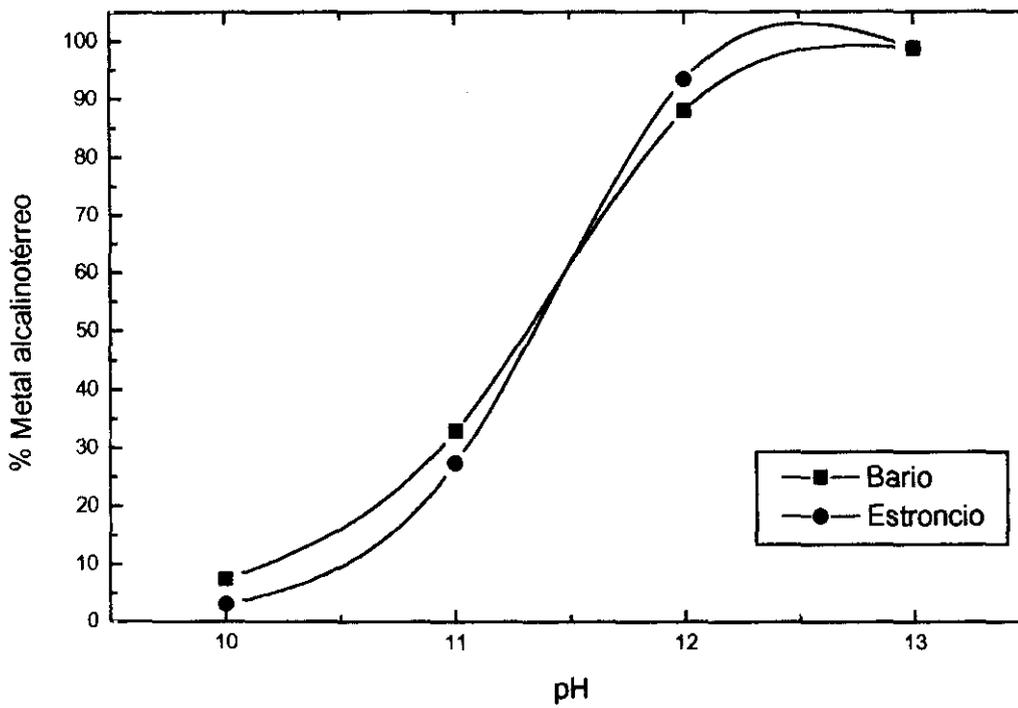


Figura IV.11.- Retención de metal alcalinotérreo a 70°C.

### IV.3.- CRISTALINIDAD DEL POLVO PRECURSOR.

En las figuras IV.12 y IV.13 se representa la cristalinidad del polvo precursor preparado con bario y con estroncio, respectivamente, en función del pH y la temperatura.

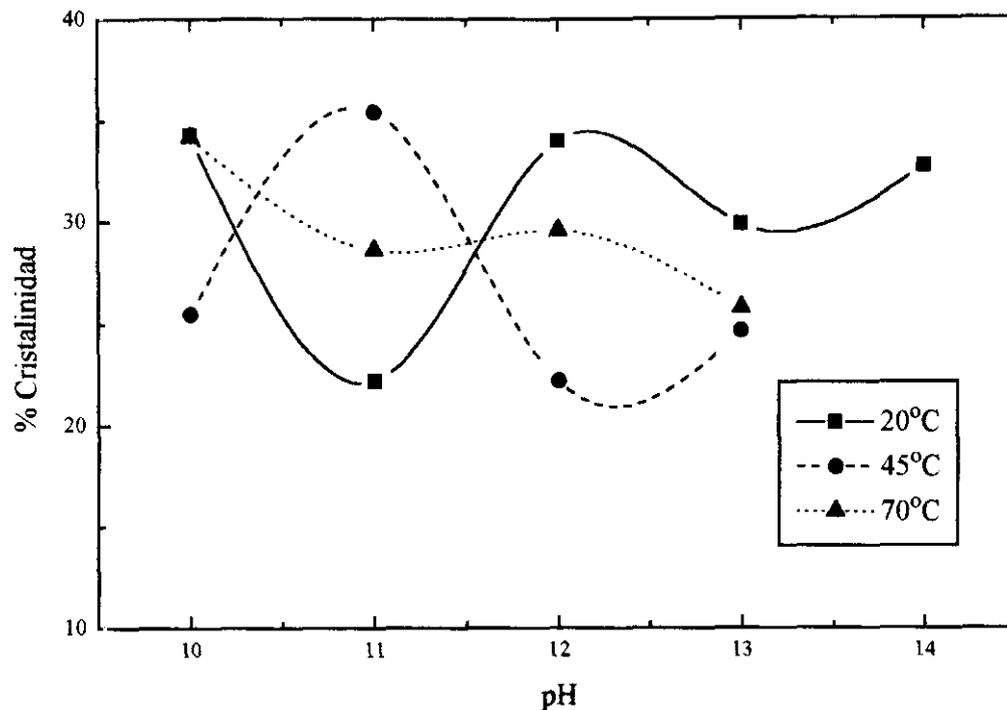


Figura IV.12. Cristalinidad del polvo precursor preparado con Ba<sup>2+</sup>

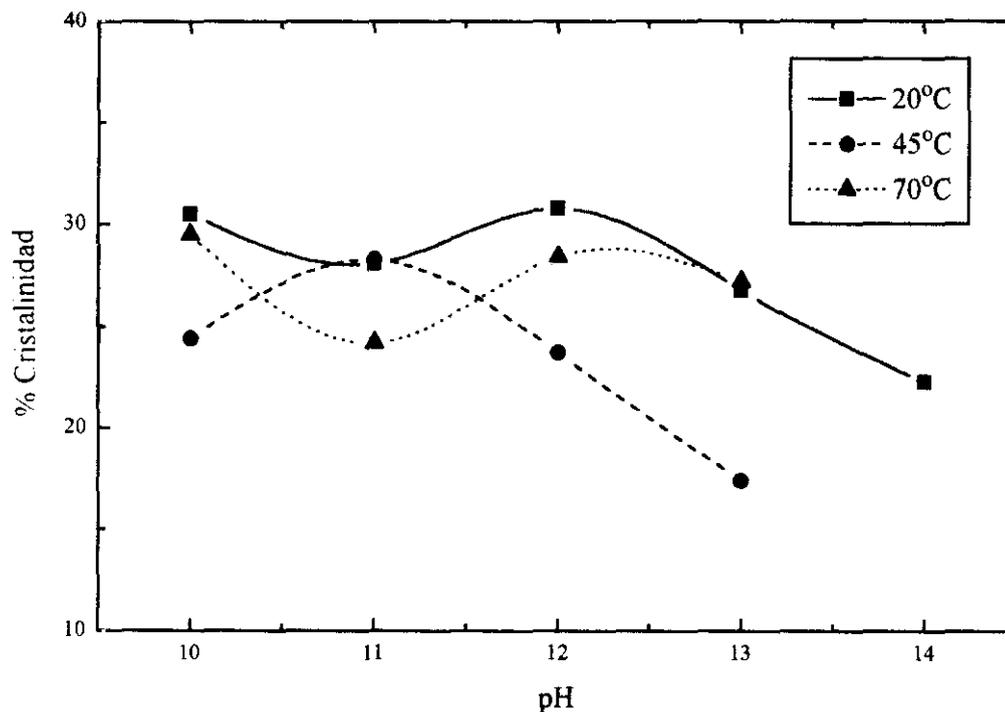


Figura IV.13. Cristalinidad del polvo precursor preparado con Sr<sup>2+</sup>

La tendencia general de la cristalinidad es a disminuir al aumentar pH y temperatura. La proporción de fase cristalina, tanto para el producto precipitado con bario como el precipitado con estroncio es baja, como cabría esperar de las condiciones de oxiprecipitación, lo que permite afirmar que los constituyentes del polvo precursor son esencialmente amorfos y facilitarán la difusión de los cationes  $Ba^{2+}$  y  $Sr^{2+}$  durante la calcinación (J. Beretka et al., 1968).

La disminución de la cristalinidad tiene, principalmente, dos orígenes: el primero, es la génesis propia de la matriz férrea, ya que al aumentar el pH los hidróxidos obtenidos son más amorfos, con lo que se favorece la adsorción; el segundo, es debido a la inclusión de cationes dentro de la red cristalina, como el  $Ba^{2+}$  y el  $Sr^{2+}$ .

Para la coprecipitación con bario, figura IV.12, el mínimo aparece a 20°C y pH 11, condiciones en que se estabiliza la floculación de los compuestos coloidales de hierro. Para el estroncio, figura IV.13, este efecto no es tan apreciable, por lo que se refuerza la teoría de que el bario estabiliza mejor el coloide que el estroncio, como ya se había apuntado.

En las figura IV.14, IV.15 y IV.16 se comparan las cristalinidades de los productos precipitados con bario y con estroncio a 20°, 45° y 70°C respectivamente, en función del pH. Salvo la anomalía de la precipitación a pH 11 y 20°C la cristalinidad de los productos precipitados con bario es ligeramente superior que con estroncio.

Debe destacarse que la presencia de NaCl cristalino procedente del secado de la torta aumenta la cristalinidad, como se aprecia claramente a 20°C , pH 14; y, 45°C, pH 13.

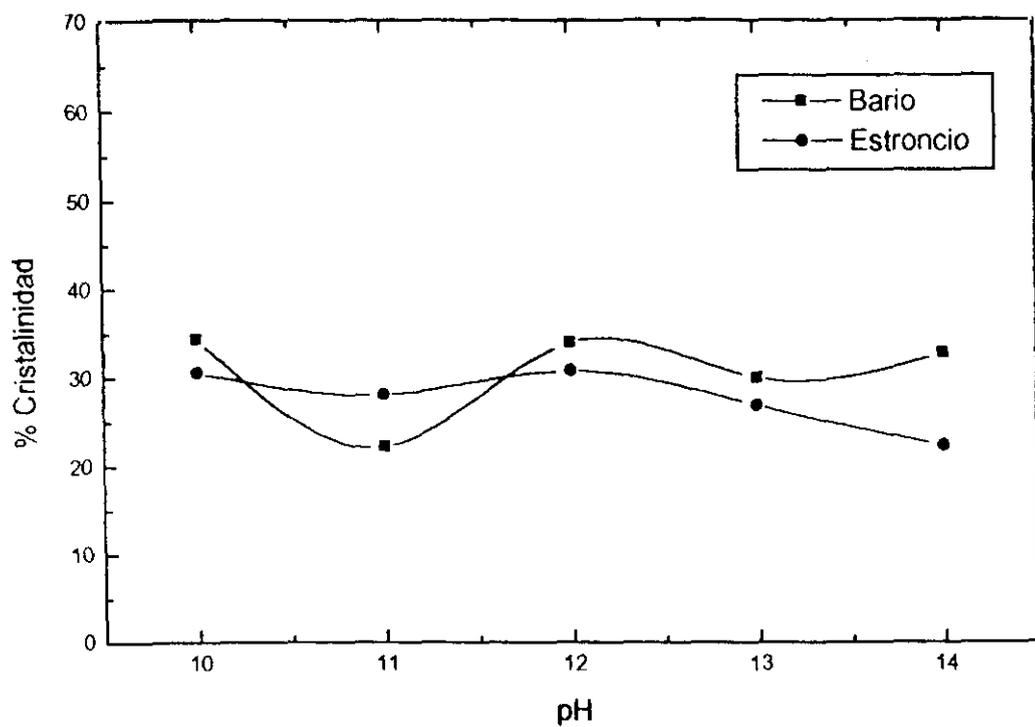


Figura IV.14. Cristalinidad de los productos preparados a 20°C.

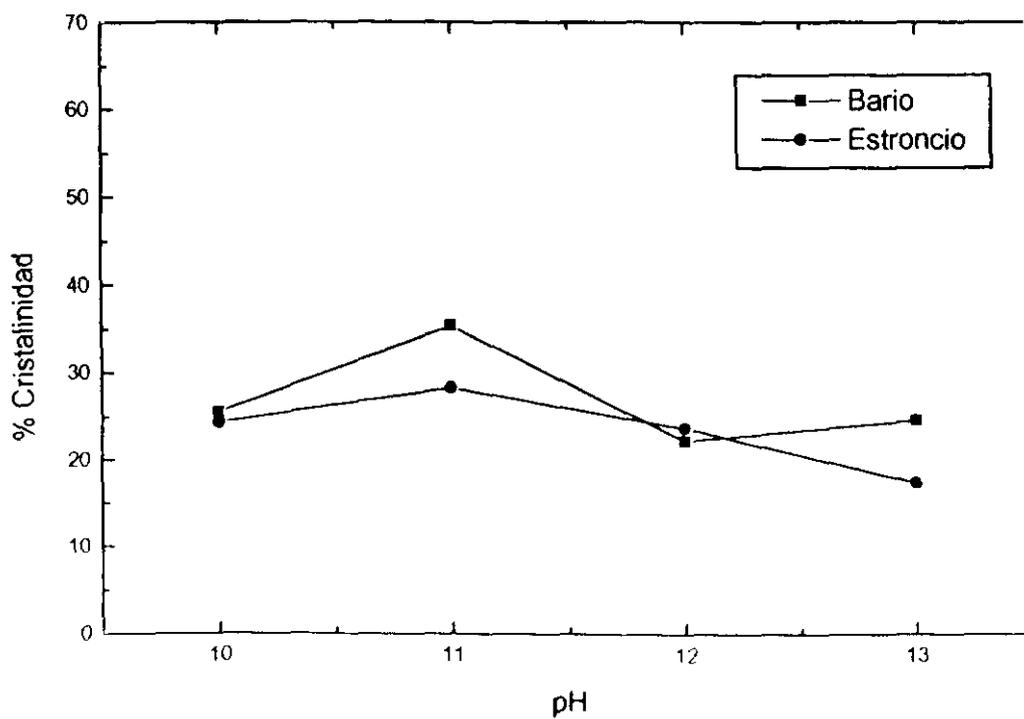


Figura IV.15. Cristalinidad de los productos preparados a 45°C.

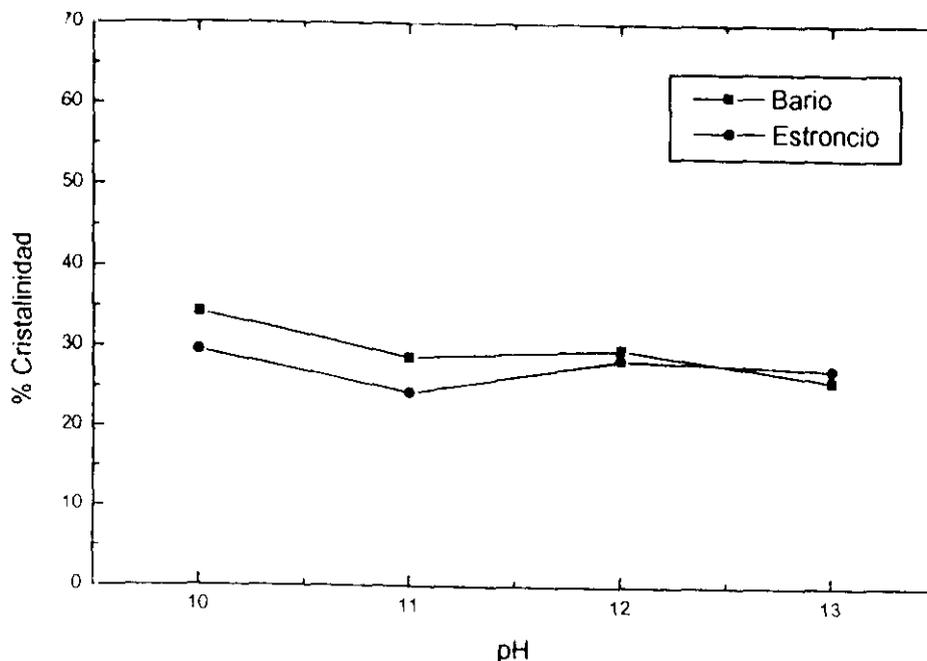


Figura IV.16. Cristalinidad de los productos preparados a 70°C.

Como se describió en el apartado anterior, las retenciones de bario son ligeramente superiores a las de estroncio a igual pH y temperatura y, también, la cristalinidad es mayor para los precipitados de bario que para los de estroncio. La adsorción será mayor al aumentar la cantidad de compuestos amorfos con lo que, para el bario, por la mayor cristalinidad, la adsorción debería ser menor pero sus retenciones resultan mayores, lo que presenta contradicción con lo expresado anteriormente. Se explica recordando que el consumo de agente básico para el bario es mayor que para el estroncio, lo que supone mayor concentración de cationes libres por redisolución del precipitado original, con lo que la recristalización aumenta la cristalinidad del polvo precursor. Este fenómeno se acentúa al aumentar la temperatura y el pH.

Se puede pensar, en principio, que a temperaturas elevadas disminuyen las posibilidades de coprecipitación debido a que se forman cristales de mayor tamaño y se pierden los compuestos coloidales, pero lo cierto es que esta tendencia compite con el aumento de la concentración de compuestos de hierro amorfos, produciéndose un efecto global de aumento de las sustancias coprecipitadas que incrementa la retención de metal alcalinotérreo.

#### IV.4.- ANALISIS CUALITATIVO DE LAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS DEL POLVO PRECURSOR.

Los análisis cualitativos de la fase cristalina del polvo precursor se recogieron en las tablas III.8 y III.9.

Los fenómenos de coprecipitación pueden originar fases amorfas o fenómenos de inclusión u oclusión en la fase férrea que no se detectan con exactitud mediante difracción de rayos X. Para comprobar la presencia de metal alcalinotérreo en fase amorfa se comparan los resultados del análisis cualitativo del polvo precursor con el análisis cuantitativo de hexaferrita obtenida; en la tablas IV.2 y IV.3 se resumen, para las distintas condiciones de oxiprecipitación, la fase cristalina presente en el polvo precursor referida al bario y al estroncio, respectivamente, junto con la riqueza, en peso, de la hexaferrita obtenida.

Tabla IV.2.- Estudio comparativo de la fase cristalina de bario frente a la riqueza en hexaferrita.

pH	TEMPERATURA (°C)		
	20	45	70
10	----	----	BaCO <sub>3</sub> ----
11	BaCO <sub>3</sub> 91.0 %	----	BaCO <sub>3</sub> 66.8 %
12	BaCO <sub>3</sub> 5.2 %	BaCO <sub>3</sub> 39.2 %	BaCO <sub>3</sub> 81.1 %
13	BaCO <sub>3</sub> 66.0 %	BaCO <sub>3</sub> + BaCl <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O ----	BaCO <sub>3</sub> ----
14	BaCO <sub>3</sub> ----	----	----

Tabla IV.3.- Estudio comparativo de la fase cristalina de estroncio frente a la riqueza en hexaferrita.

pH	TEMPERATURA (°C)		
	20	45	70
10	Sr(OH) <sub>2</sub> -----	----- -----	SrCO <sub>3</sub> 33.4 %
11	SrCO <sub>3</sub> 7.3 %	----- 28.5 %	----- 45.5 %
12	Sr(OH) <sub>2</sub> 24.1 %	Sr(OH) <sub>2</sub> + SrCO <sub>3</sub> 43.0 %	Sr(OH) <sub>2</sub> + SrCO <sub>3</sub> -----
13	SrCO <sub>3</sub> 66.2 %	SrCO <sub>3</sub> -----	SrCO <sub>3</sub> -----
14	SrCO <sub>3</sub> -----	----- -----	----- -----

Hasta pH 12 las retenciones de metal alcalinotérreo eran bajas, aparece fase hexaferrita en condiciones donde no aparece fase cristalina de metal alcalinotérreo; para el bario a 45°C y pH 11 y para el estroncio a 45°C pH 11 y 70°C pH 11. Además, para el bario, a 70°C y pH 10 y para el estroncio a 20°C y pH 10 aparece fase cristalina de alcalinotérreo pero no hexaferrita. Esto supone que el Ba<sup>2+</sup>/Sr<sup>2+</sup> se encuentra preferentemente ocluido y/o incluido en la fase férrea, lo que no impide que, en pequeña proporción, se produzca la adsorción de fases cristalinas de metal alcalinotérreo, posiblemente en la etapa de secado, en la superficie de la matriz férrea, con lo que la cantidad de fase cristalina adsorbida dependerá de la humedad de la torta, lo que dificulta la reproducibilidad de los ensayos y la evolución del secado.

A partir de pH 12 se favorece la adsorción y la posible postprecipitación; no aparece hexaferrita, pese a que la retención de alcalinotérreo es elevada, fenómeno se produce cuando los consumos de agente básico superan los 250 ml. Esto se debe a la aportación de cloruro sódico que, en la calcinación, origina fases cristalinas no magnéticas no identificables por difracción de rayos X, que encierran metal alcalinotérreo en su estructura.

Por último, interesa destacar que por difracción de rayos X sólo se detectó hidróxido de estroncio, debido a que los hidróxidos de bario se transforman en carbonatos por quimisorción del CO<sub>2</sub> atmosférico durante el proceso de secado o, más extensamente, por reacción directa con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. La aparición de mezclas de SrCO<sub>3</sub> y Sr(OH)<sub>2</sub> y la ausencia de Ba(OH)<sub>2</sub>, permiten afirmar que la carbonatación del hidróxido de bario es superior a la del estroncio.

Según la teoría de Kossel, las moléculas de los hidróxidos se consideran compuestas por iones cuya atracción mutua se explica por la ley de Coulomb:

$$f = \frac{e_1 \cdot e_2}{(r_1 + r_2)^2} \quad \text{[IV.1]}$$

siendo  $e_1$  y  $e_2$  las cargas de los iones y  $r_1$  y  $r_2$  los radios correspondientes; cuanto menor es dicha fuerza, menos estable será el enlace entre los iones y más fácil será su ruptura (V. Alexèiev, 1978). A igual carga, como ocurre con el Ba<sup>2+</sup> y el Sr<sup>2+</sup>, el factor que decide es el radio del catión; como el radio del Ba<sup>2+</sup> (135•10<sup>-12</sup>m.) es mayor que el radio del Sr<sup>2+</sup> (118•10<sup>-12</sup>m.), la fuerza de atracción será menor entre el Ba<sup>2+</sup> y el OH<sup>-</sup> que entre el Sr<sup>2+</sup> y el OH<sup>-</sup>; por ello, la presencia en los precipitados de Sr(OH)<sub>2</sub> es más probable que la presencia del Ba(OH)<sub>2</sub>, como queda reflejado en el análisis cualitativo de las fases cristalinas.

#### IV.5.- MORFOLOGIA DEL POLVO PRECURSOR.

Si se mantienen los precipitados en contacto con las aguas madre la fase amorfa evoluciona hacia la formación de cristales. Unos se disuelven y, por tanto, disminuye la oclusión, ya que la red cristalina se rompe; otros, se desarrollan y crecen a expensas de los iones de los pequeños cristales con lo que se reduce la superficie específica del precipitado y, por consiguiente, la adsorción. Este fenómeno se exalta en los productos obtenidos a pH y temperaturas altas.

Las velocidades de filtración lentas, realizadas a temperatura ambiente, han facilitado la evolución de precipitados a formas cristalinas; por eso, en las micrografías de los polvos precursores obtenidos a pH y temperaturas altas aparecen partículas de mayor tamaño, con menor

cristalinidad relativa y con pequeños cristales adosados a las superficies. En la figura IV.7 puede observarse la cristalización cúbica y los cristales de gran tamaño obtenidos a 70°C y pH 12.



Figura IV.17.- Micrografía con presencia de cristales con estructura cúbica.

El análisis semicuantitativo de estos cristales de forma cúbica, realizado por energías dispersivas de rayos X en el microscopio electrónico de barrido, revela que se trata de cloruro sódico, que sólo aparece en las micrografías realizadas sobre muestras obtenidas a elevados pH y temperaturas, mientras que su presencia en el resto de las muestras sólo se detecta por difracción de rayos X, debido a su pequeño tamaño o por estar recubiertos de otros cristales.

En la figura IV.18 y en la tabla IV.4 se presentan los resultados obtenidos para esta muestra, en el análisis semicuantitativo realizado por energías dispersivas de rayos X con el microscopio electrónico de barrido.

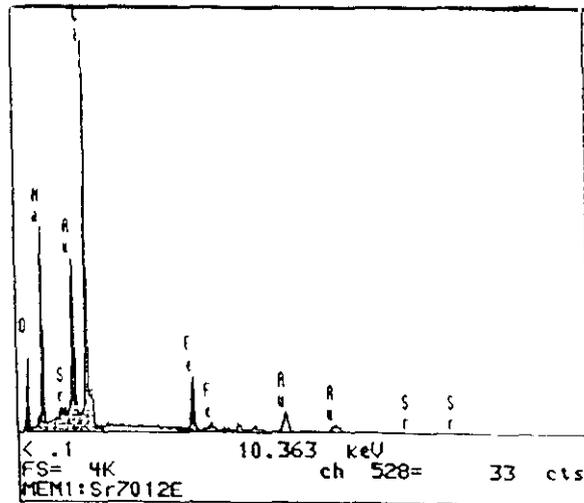


Figura IV.18.- Espectro de EDS del análisis semicuantitativo sobre un cristal cúbico.

Tabla IV.4.- Resultados del análisis semicuantitativo sobre el cristal cúbico.

ELEMENTO (*)	ZAF	ELEMENTO (% Peso)	% ATOMOS
Fe (**)	0.862	9.771 ± 0.353	4.191
Cl	0.890	22.064 ± 0.274	14.911
Na	0.844	41.973 ± 0.707	43.740
O (**)	0.706	24.504 ± 0.727	36.691
Sr (**)	0.686	1.704 ± 0.275	0.466
TOTAL (***)		100.015	100.000

(\*) La concentración del elemento es proporcional al área integrada del pico, sustraído previamente el fondo.

(\*\*) La presencia de estos elementos es debida a la penetración del haz en la muestra

(\*\*\*) Resultados normalizados.

Respecto a las distintas fases cristalinas aciculares presentes en los precipitados, las grandes corresponden a los carbonatos mientras que las pequeñas pertenecen al  $\alpha$ -FeOOH; el tamaño de grano del carbonato es, aproximadamente, diez veces mayor que el de los cristales de los compuestos de hierro, como puede observarse en la figura IV.19.



Figura IV.19.- Micrografía en la que se detecta la presencia de carbonato en el polvo precursor.

Esta diferencia de tamaño se debe a que, en las condiciones experimentales, el crecimiento del carbonato del metal alcalinotérreo es mayor que el de los compuestos de hierro, lo que produce la heterogeneidad morfológica del producto. Este fenómeno impide controlar la granulometría de las ferritas que se forman por calcinación.

Conocida la morfología de las muestras (ver tablas III.12 y III.13) y las fases cristalinas resumidas en las tablas III.8 y III.9, se puede afirmar que el polvo precursor obtenido está constituido por:

- Carbonatos, con estructuras cristalinas aciculares de tamaño medio o grande.
- Hidróxidos de bario o de estroncio, según el experimento, con estructuras laminares en forma de escamas de tamaño medio.
- Hidróxidos de hierro,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , en escamas con pequeño tamaño de partícula.
- Óxidos de hierro, del tipo magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , en forma de racimos de cristales en crecimiento, con tamaños de partícula muy pequeños.
- Oxihidróxidos de hierro,  $\alpha\text{-FeOOH}$ , en cristales aciculares pequeños.
- Cristales cúbicos de cloruro sódico y otros cloruros, tanto de hierro como de metal alcalinotérreo.

#### IV.6.- MECANISMO DE COPRECIPITACION.

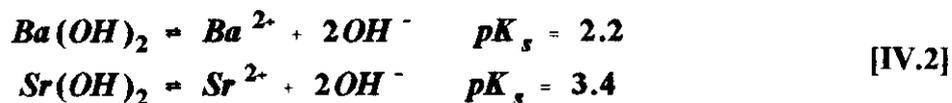
Es evidente que los efectos del bario y del estroncio sobre la oxiprecipitación con hierro a pH 10 y 11 es similar: consumos de agente básico con la misma tendencia, cristalinidad decreciente con el aumento del pH y la temperatura. El cambio a pH 12 puede ser debido a dos causas: por cambio en la naturaleza del portador, la matriz férrea; y, por variación del mecanismo de coprecipitación. Como los análisis cualitativos del polvo precursor descartan la primera, el cambio debe tener su origen en la variación del mecanismo de coprecipitación.

Antes de pH 12 el metal alcalinotérreo precipita mejor a menor temperatura. La retención tanto de bario como de estroncio es muy reducida, excepto en el punto donde las condiciones experimentales permiten estabilizar el coloide, 20°C y pH 11. Pero el aumento de la temperatura favorece la redisolución de precipitados y se incrementa la desorción originando la recrystalización de la fase férrea y al precipitar  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  los cationes alcalinotérreos son arrastrados y quedan ocluidos y/o incluidos en el precipitado, por lo que no es frecuente encontrar fases cristalinas de sales alcalinotérreas en el polvo precursor. El tamaño del  $\text{Ba}^{2+}$  es mayor que el del  $\text{Sr}^{2+}$ , por lo que la oclusión y/o inclusión de bario en la fase férrea será menos estable, redisolviéndose junto a la fase férrea que lo contiene quedando adsorbido en la superficie, como fase cristalina de sal alcalinotérrea. La mayor precipitación de bario implica mayor redisolución del portador, ya que la generación de compuestos complejos cargados negativamente retiene mayor cantidad de bario.

El  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  evoluciona por oxidación en estado sólido, durante la filtración y en la etapa de secado, a  $\alpha\text{-FeOOH}$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , mientras que la formación de la fase cristalina de bario y de estroncio y el cloruro sódico se supone que se realiza en la etapa de secado sobre la superficie de la torta.

A partir de pH 12 se produce un cambio significativo tanto en las retenciones como en el consumo de agente básico. Es evidente que, al principio, el metal alcalinotérreo se comporta de igual forma que a pH inferior, pero al redisolverse la fase férrea el incremento de la concentración de  $\text{OH}^-$  en el medio favorece la precipitación de los hidróxidos de metal alcalinotérreo.

Los productos de solubilidad para las reacciones de formación de los hidróxidos de bario y estroncio son:



de donde se deduce que el  $\text{Ba(OH)}_2$  se forma a partir de pH 13.5 y el  $\text{Sr(OH)}_2$  a partir de pH 12.8, en ausencia de los demás iones. Sin embargo, el efecto salino provocado por la presencia de concentraciones elevadas de otras sales, como son las ferrosas, provoca que la solubilidad de los hidróxidos disminuya, por lo que aparecen a pH inferiores a los calculados. De esta forma se genera una solución sólida con la matriz férrea de hidróxido de hierro en la que se detectan: fenómenos de adsorción, de inclusión en la red cristalina y de sustitución.

#### IV. 7.- CONDICIONES OPTIMAS DE COPRECIPITACION.

Inicialmente parece que las condiciones más favorables de oxiprecipitación son aquellas que producen el compuesto coloidal. Esta hipótesis debe rechazarse por que el producto es muy inestable y pequeñas variaciones de las condiciones que mantienen el estado coloidal provocan su ruptura y por que la viscosidad de la fase amorfa dificulta la filtración del producto.

Recordando la influencia de las distintas variables de oxiprecipitación se concluye que un pH muy elevado, cercano a 14, es muy desfavorable, debido al gran consumo de hidróxido sódico; tampoco es aconsejable el pH próximo a 10, por el bajo rendimiento de retención de metal alcalinotérreo. En consecuencia, se recomienda el intervalo entre pH 11 y 13.

En cuanto a las temperaturas, se prescinde de los 70°C por el consumo de energía, ya que la eliminación de hierro, la retención de metal alcalinotérreo y la baja cristalinidad se consiguen, en igual magnitud, a temperaturas inferiores. También, se desestima la temperatura de 20°C por las reducidas retenciones de metal alcalinotérreo, mientras que a 45°C la retención de Ba/Sr se duplica respecto a la temperatura de 20°C.

Si se consideran conjuntamente la cristalinidad y la retención de metal alcalinotérreo, las condiciones óptimas de síntesis serían: temperatura 45°C y pH 13. Por supuesto, esta definición es independiente de la calidad de la hexaferrita obtenida después de la calcinación.

#### **IV.8.- RELACION ENTRE LA NATURALEZA DEL POLVO PRECURSOR Y LA CALIDAD DE LA HEXAFERRITA.**

Parece lógico que cuanto mayor sea la retención de metal alcalinotérreo mayor será la proporción de hexaferrita formada y, por tanto, mejores serán las propiedades magnéticas de los productos calcinados. En las figuras IV.20 y IV.21 se representan las retenciones frente a la riqueza de hexaferrita obtenida por calcinación del polvo precursor preparado con bario y con estroncio, respectivamente.

Como puede observarse, en la figura IV.20 se han omitido las condiciones Ba2014, Ba4513 y Ba7013 ya que, pese a alcanzar las mayores retenciones, no existe hexaferrita de bario en la muestra; lo mismo ocurre en la figura IV.21 con las condiciones Sr2014, Sr4513, Sr7013 y Sr7012. Por lo tanto, los productos más cristalinos son los que presentan menor proporción de hexaferrita, como se observa en las figuras IV.22 y IV.23 donde se representa el porcentaje de cristalinidad del polvo precursor en función de la riqueza en hexaferrita de bario y estroncio, respectivamente.

Se ha comprobado que en los experimentos en que se consume mayor volumen de agente básico -Ba2014, Ba4513, Ba7013, Sr2014, Sr4513, Sr7012 y Sr7013- se obtiene productos de peor calidad magnética, lo que indica que la incorporación de catión Na<sup>+</sup>, en exceso, perjudica la calcinación. El exceso de cloruro sódico, que en pequeñas proporciones disminuye la energía de activación, como se explicó en el apartado III.1.4, dificulta la reacción en estado sólido para formar hexaferrita.

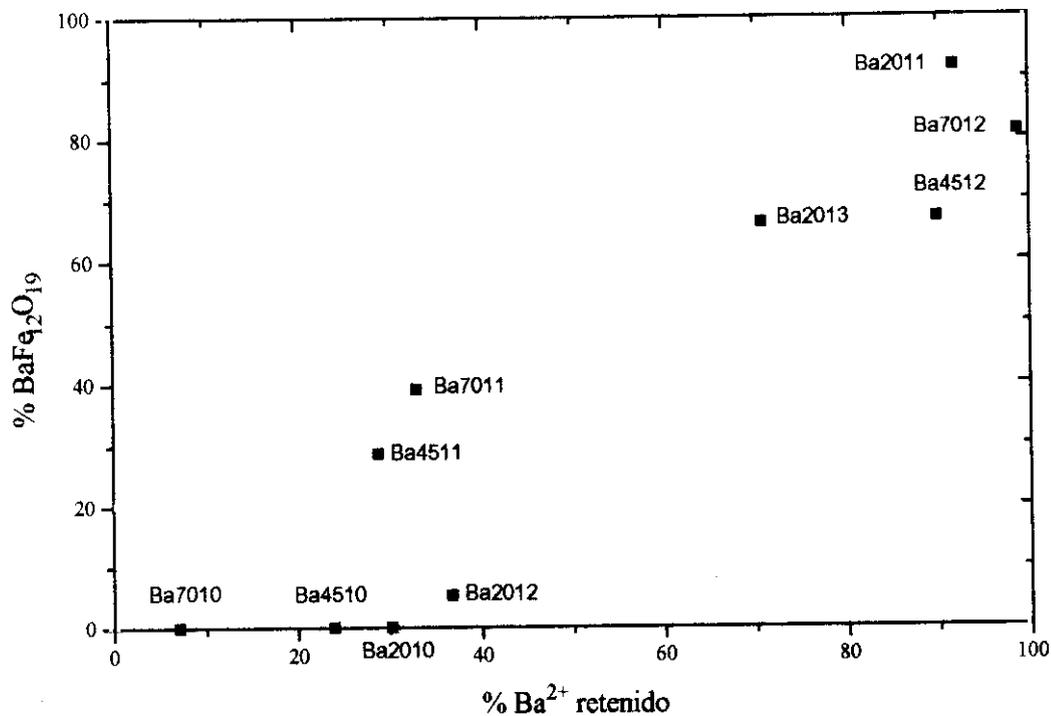


Figura IV.20. Relación % Ba<sup>2+</sup> retenido frente a riqueza de la muestra en hexaferrita de bario.

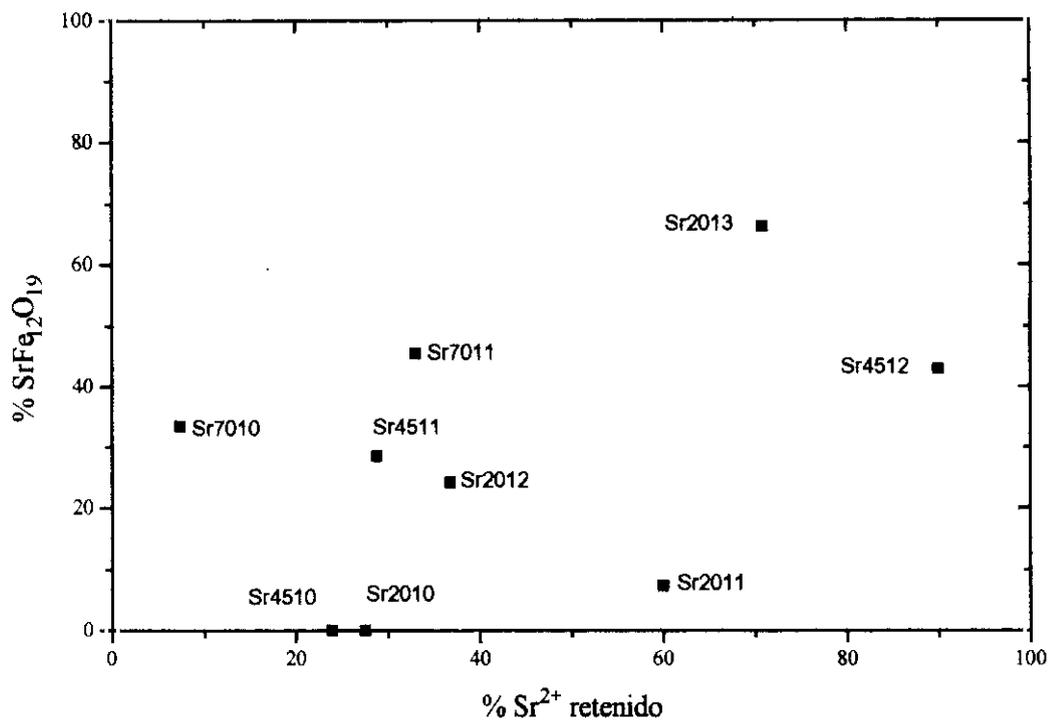


Figura IV.21.- Relación % Sr<sup>2+</sup> retenido frente a riqueza de la muestra en hexaferrita de estroncio.

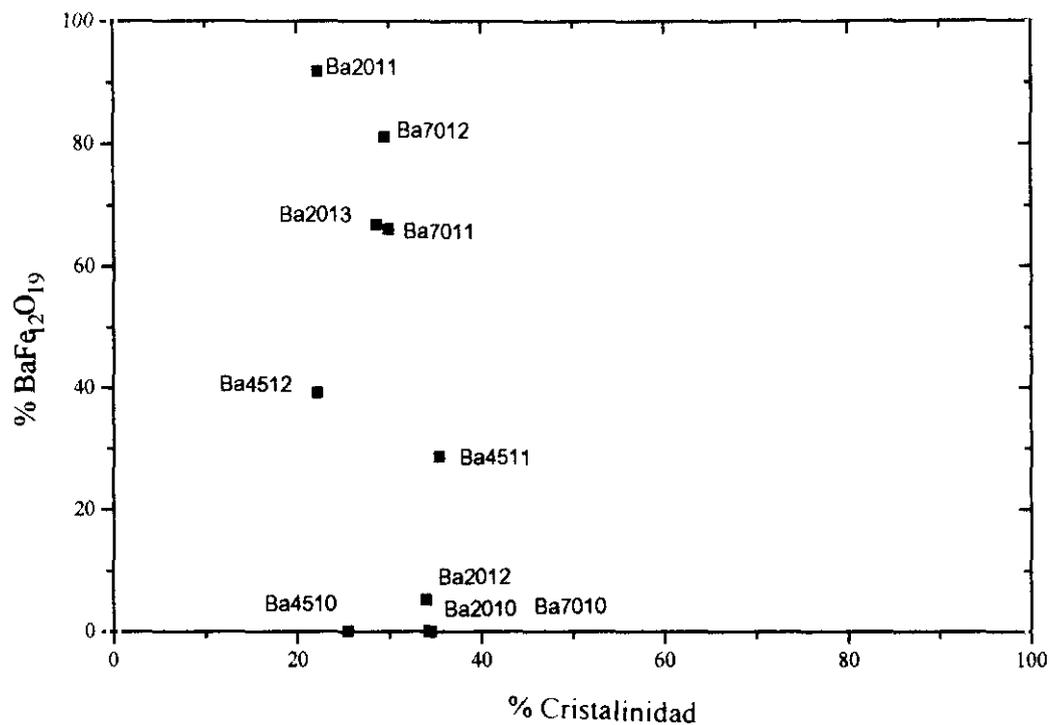


Figura IV.22.- Relación cristalinidad del polvo precursor frente a riqueza de la muestra en hexaferrita de bario.

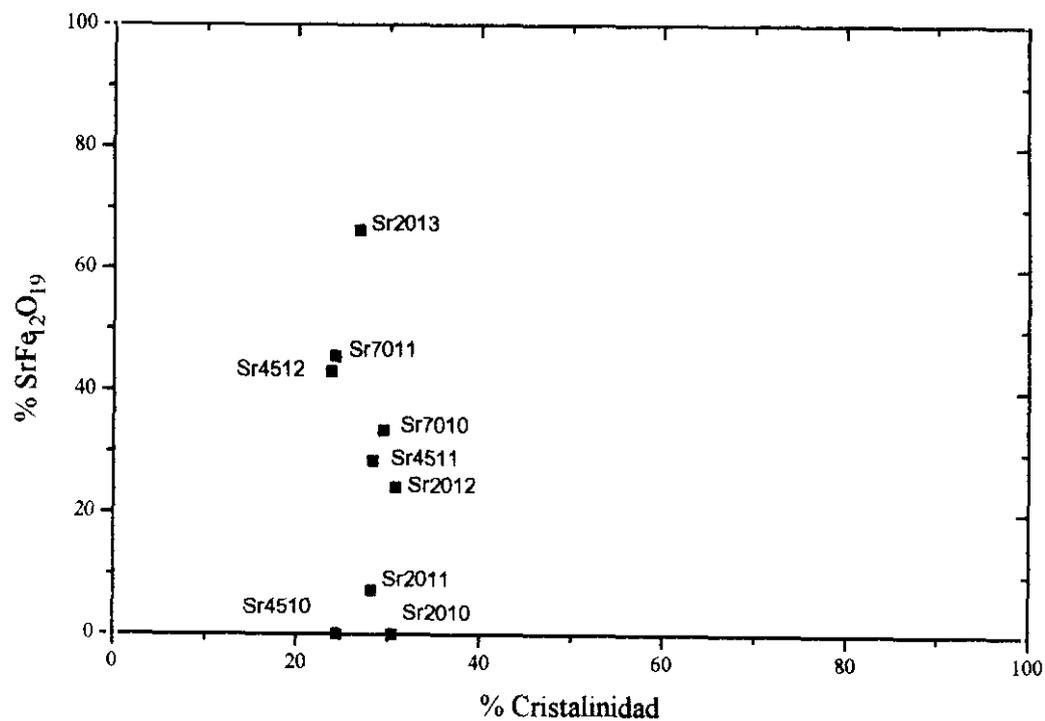


Figura IV.23.- Relación cristalinidad del polvo precursor frente a riqueza de la muestra en hexaferrita de estroncio.

Mediante el estudio de energías dispersivas de rayos X se investigó la aparición de sales sódicas en las fases calcinadas. Las figuras IV.24 a IV.31 recogen los espectros; como se observa aparece sodio en el producto, su único pico a 0.930 keV se solapa con la señal correspondiente a la emisión  $L_{\alpha_1}$  y  $L_{\beta_1}$  del cobre.

Si se analiza un producto en el que aparece el fondo del portamuestras y no hay presencia de sodio, microanálisis correspondiente al portamuestras de latón, cobre-cinc, puede verse que, como se representa en la figura IV.31, la señal  $L_{\alpha_1}$  y  $L_{\beta_1}$  del cobre es sustancialmente menor que la correspondiente a la  $K_{\alpha}$  del cobre. La relación entre dichas señales es siempre constante ( $Cu_{K_{\alpha}}/Cu_{L_{\alpha_1},L_{\beta_1}} = 4$ ) con lo que comparando esta relación podemos identificar la presencia de sodio en el polvo calcinado. Esta comparación se muestra en la tabla IV.5; toda relación inferior a 4 implica que se ha introducido sodio en la estructura del sólido, no eliminable por lavado.

Por lo tanto, la presencia de sodio en el sólido es debida precisamente al exceso de cloruro sódico y se ha incorporado a la red, eliminándose el cloro durante la calcinación.

Tabla IV.5.- Relación entre las intensidades de pico de las emisiones de  $Cu_{K_{\alpha}}$  y  $Cu_{L_{\alpha_1},L_{\beta_1}}$ .

ENSAYO	Ba2014	Ba4513	Ba7013	Sr2014	Sr4513	Sr7012	Sr7013
$Cu_{K_{\alpha}}/Cu_{L_{\alpha_1},L_{\beta_1}}$	0.0	0.0	0.18	0.5	1.6	0.0	0.45

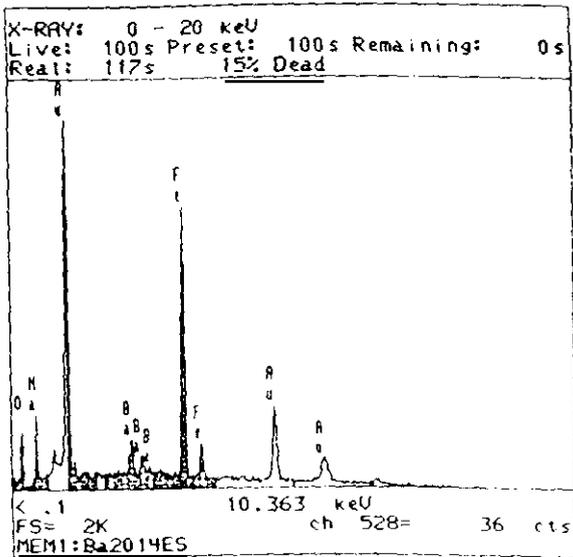


Figura IV.24.- Microanálisis de la muestra Ba2014

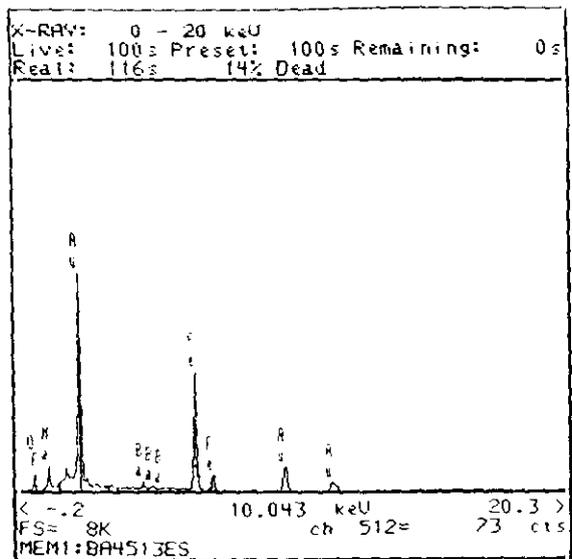


Figura IV.25.- Microanálisis de la muestra Ba4513

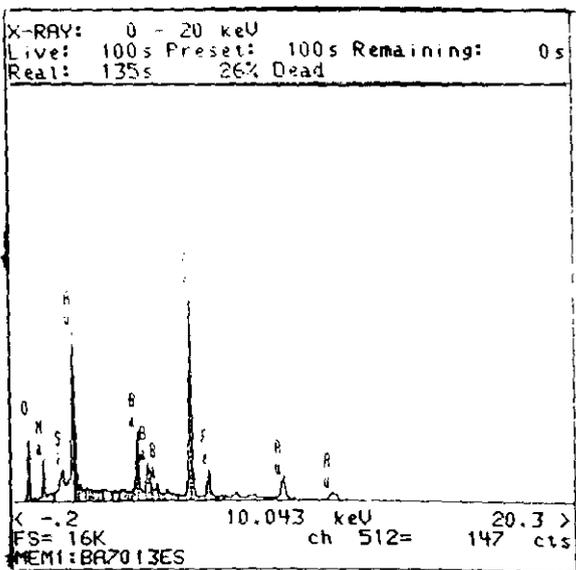


Figura IV.26.- Microanálisis de la muestra Ba7013.

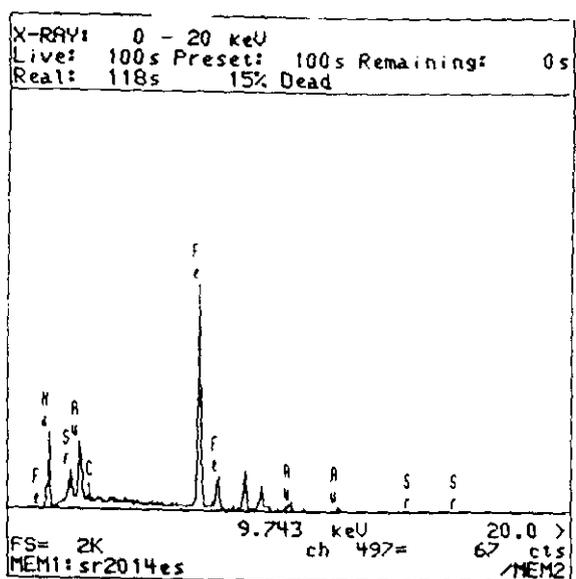


Figura IV.27.- Microanálisis de la muestra Sr2014.

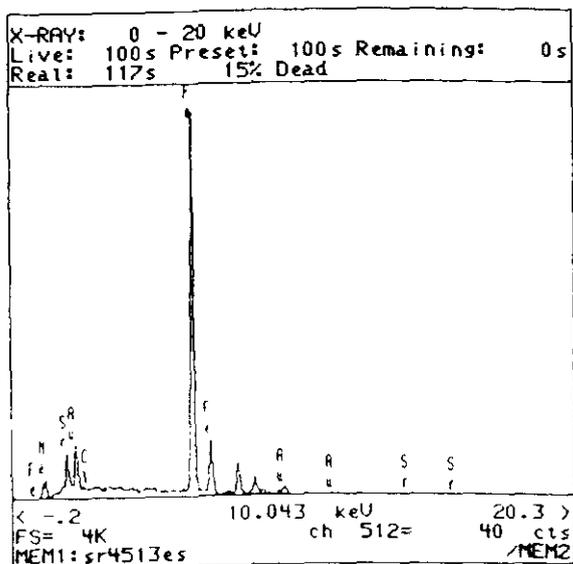


Figura IV.28.- Microanálisis de la muestra Sr4513.

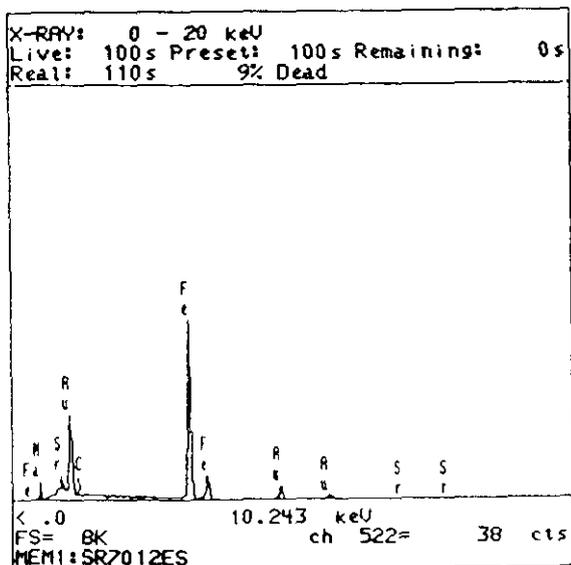


Figura IV.29.- Microanálisis de la muestra Sr7012.

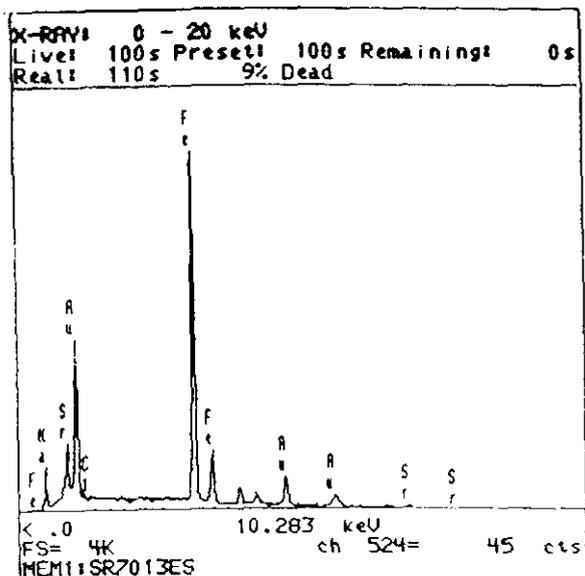


Figura IV.30.- Microanálisis de la muestra Sr7013.

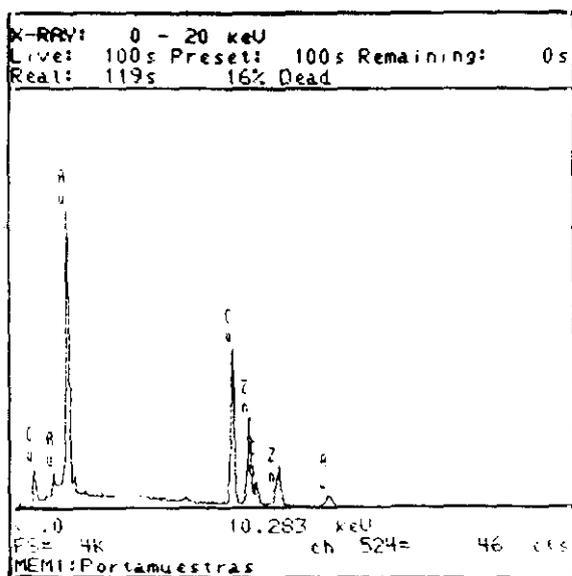


Figura IV.31.- Microanálisis del portamuestras.

Con el fin de definir el contenido mínimo de NaCl en el polvo precursor para que se produzca la incorporación de sodio a la red, se añaden cantidades conocidas de NaCl a las muestras Ba2013 y Sr2013, realizando la mezcla por medios mecánicos. Se calcinaron las muestras y los resultados obtenidos se recogen en las figuras IV.32 y IV.33 para el bario y el estroncio, respectivamente.

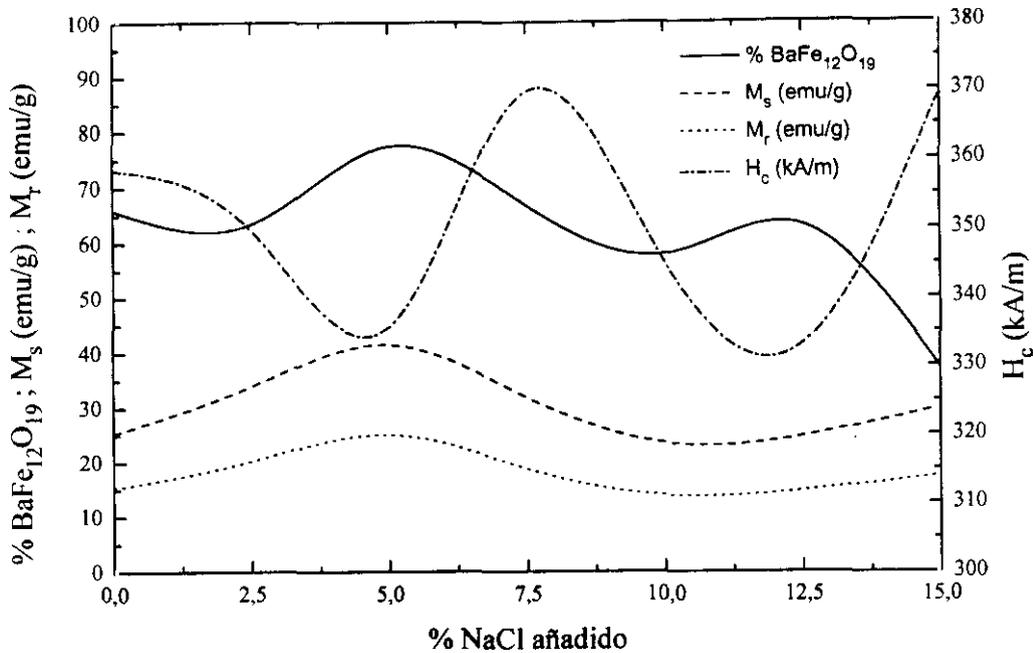


Figura IV.32.- Análisis cuantitativo y propiedades magnéticas obtenidas en los productos calcinados con bario en presencia de cantidades conocidas de NaCl.

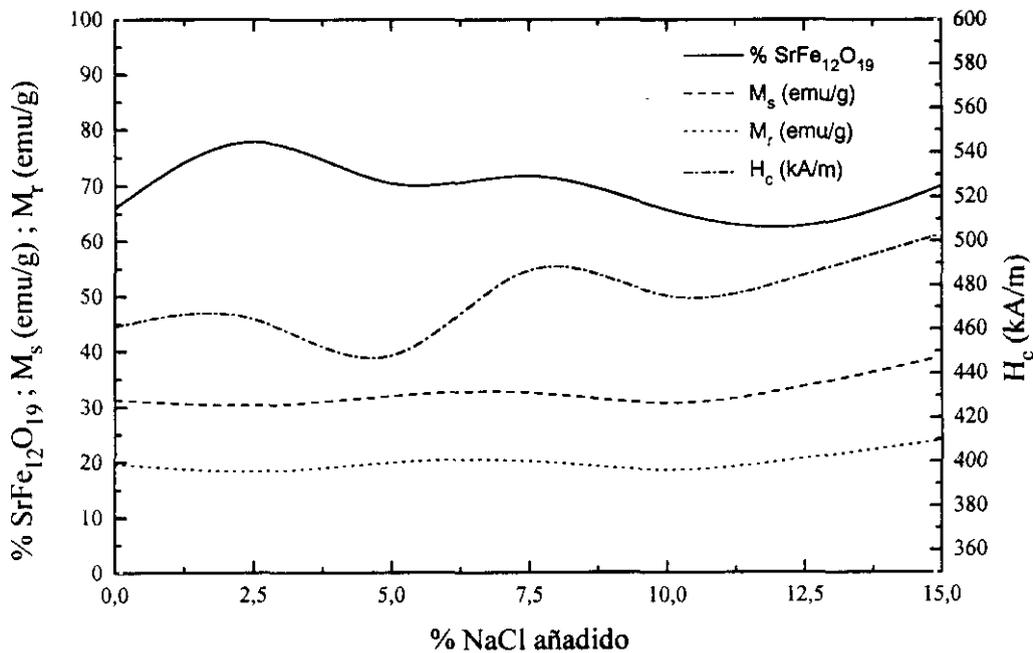


Figura IV.33.- Análisis cuantitativo y propiedades magnéticas obtenidas en los productos calcinados con estroncio en presencia de cantidades conocidas de NaCl.

Resulta que no ha habido una influencia apreciable ni en la composición ni en las propiedades magnéticas, salvo en el campo coercitivo, parámetro sensible al tamaño de partícula de la hexaferrita, lo que indica que el descenso de la energía de activación por el cloruro sódico no es por formación de eutécticos si no por la deformación que produce en la matriz de óxido de hierro precipitado.

En las figuras III. 139 a III.145 se representaron los ciclos de histéresis correspondientes al estudio de la influencia de la presencia de NaCl para el bario y en las figuras III. 146 a III.152 para el estroncio. Como puede observarse en éstas últimas aparece una inflexión entre el punto de remanencia y el punto de coercitividad que no se aprecia en los ciclos de histéresis de las hexaferritas de bario. Este fenómeno es consecuencia de la suma de dos ciclos de histéresis en los cuales la imanación de saturación será la correspondiente a la sustancia más dura, magnéticamente hablando, al igual que la remanencia corresponderá a la sustancia más dura y presentará dos campos coercitivos, momento en el que se produce la inflexión.

La generación de dos campos coercitivos puede deberse a la presencia de impurezas que generarían mezclas incontroladas de hexaferrita de bario y hexaferrita de estroncio y, por otra parte, la distribución de tamaño de partícula presentaría dos máximos, uno por debajo del tamaño crítico para obtener monodominios y otro por encima, de multidominio, con lo que se originarían dos mecanismos de imanación.

Para conocer el fenómeno que ha ocurrido en nuestras muestras, además de la difracción de rayos X, que podría originar picos solapados que enmascararan la presencia de la mezcla -como ocurre en este caso- se han realizado microanálisis de todas las muestras de hexaferrita de estroncio para conocer las posibles impurezas. En las figuras IV.34 a IV.39 se recogen los espectros de energías dispersivas de rayos X.

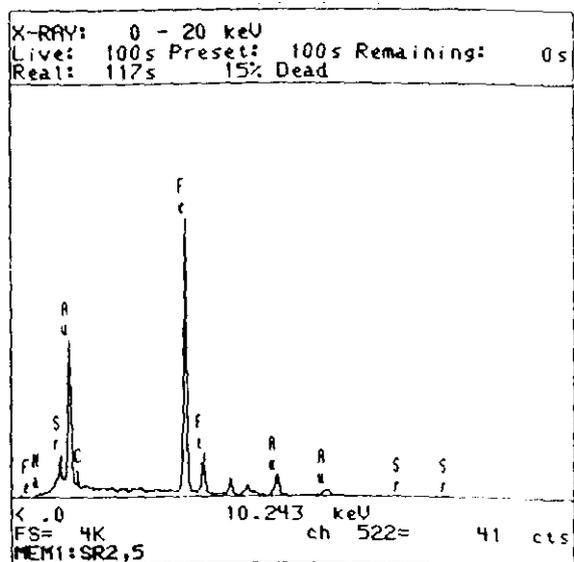


Figura IV.34.- Microanálisis de la muestra Sr2013 con 2.5% de NaCl.

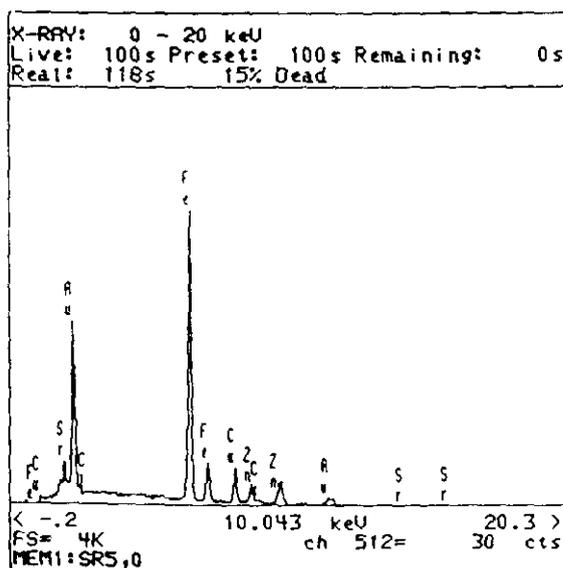


Figura IV.35.- Microanálisis de la muestra Sr2013 con 5.0% de NaCl.

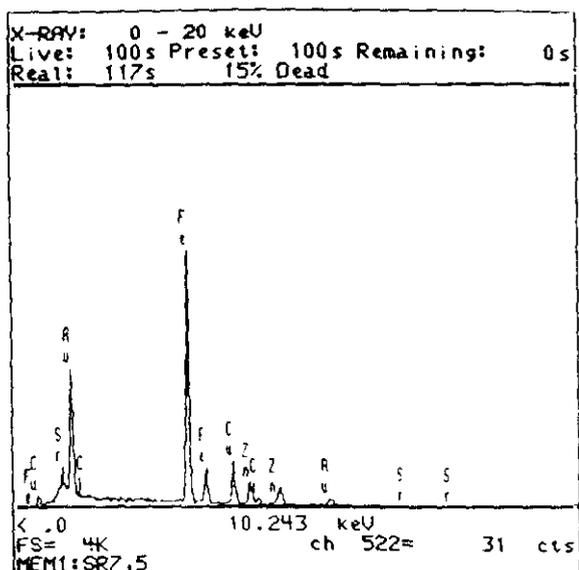


Figura IV.36.- Microanálisis de la muestra Sr2013 con 7.5% de NaCl.

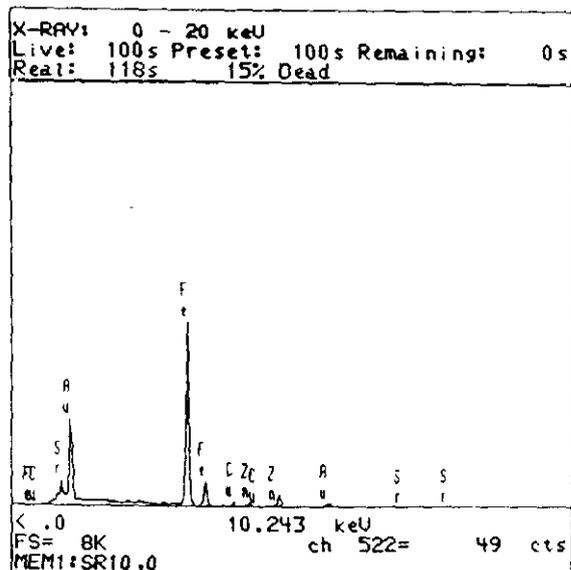


Figura IV.37.- Microanálisis de la muestra Sr2013 con 10.0% de NaCl.

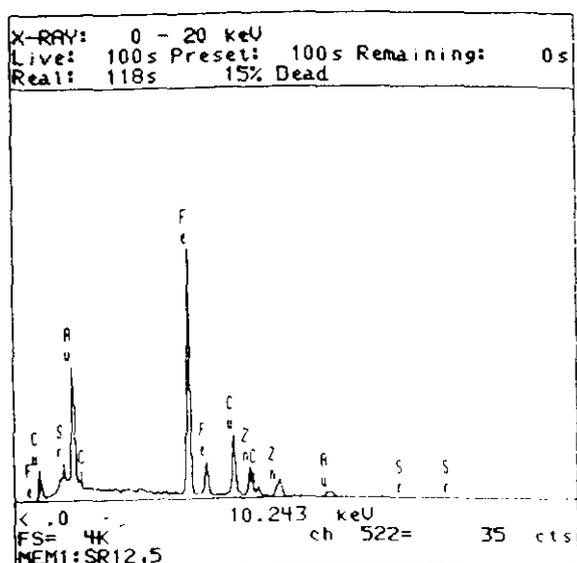


Figura IV.38.- Microanálisis de la muestra Sr2013 con 12.5% de NaCl.

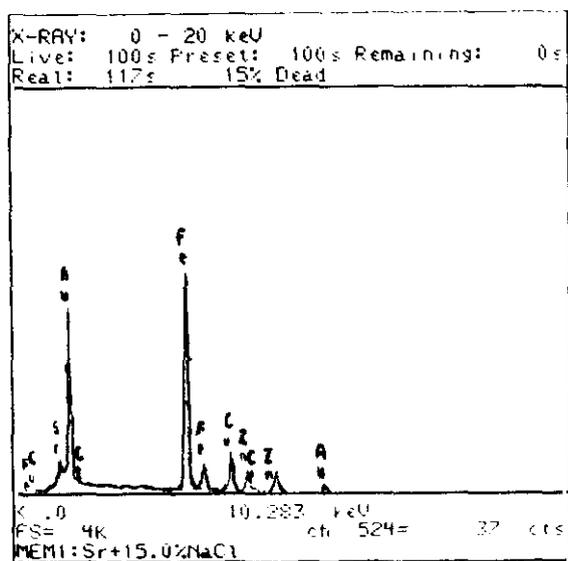


Figura IV.39.- Microanálisis de la muestra Sr2013 con 15.0% de NaCl.

Como solo aparece el cobre y el zinc del portamuestras, en algunos casos, se puede afirmar que la inflexión es originada por la distribución de tamaño de partícula, en la que una parte de la muestras es multidominio y la otra es monodominio, cuyo origen puede estar en la naturaleza del polvo precursor.

De nuevo se advierte la diferencia en los mecanismos de coprecipitación de bario y estroncio. Según esto, la distribución del bario es más homogénea y con partículas menores en la superficie mientras que el estroncio origina partículas de hexaferritas más grandes o con distinta anisotropía cristalina dentro de la matriz de hierro. Así se explica la mejor retención del estroncio dentro de la red cristalina.

La diferencia en la distribución de tamaños de partículas se debe al doble mecanismo de retención (inclusión y adsorción). Para el bario debe ocurrir adsorción e inclusión con o sin

sustitución sobre los planos cristalinos externos, ya que de esta forma la distribución de tamaño de partícula es más uniforme sobre la superficie que, a efectos de crecimiento cristalino, solo presenta la mitad de caras de crecimiento -solo una cara de crecimiento en lugar de dos caras, como ocurre con el estroncio-.

En estas muestras el cloruro sódico se comporta de diferente forma según proceda de la cristalización en la etapa de formación del polvo precursor o se haya añadido en la etapa de calcinación. El cloruro sódico cristalizado en la formación del polvo precursor genera defectos en la matriz férrea, lo que disminuye la temperatura de reacción. Por otra parte, el cloruro sódico introducido en la etapa de calcinación del polvo precursor y mezclado de forma mecánica actúa como inhibidor del crecimiento de grano, depositándose en las fronteras de grano de las hexaferritas y no incorporándose a la estructura del sólido calcinado.

La generación de la hexaferrita de estroncio se realiza desde el interior del grano y desde la frontera de la matriz férrea, con lo que la ubicación del estroncio es interna, fenómeno de oclusión y sustitución, y externa, fenómeno de adsorción.

Por el contrario, en la formación de la hexaferrita de bario sólo en un caso aparece la inflexión de la curva de histéresis por lo que, según los datos de consumo de agente básico, cabe pensar que el bario se aloja sobre la superficie desplazando hierro a la disolución con lo que la hexaferrita de bario se origina desde la superficie del grano o desde zonas próximas, con el hierro desplazado sobre la superficie donde el bario se ha alojado previamente.

Se puede concluir que el bario se aloja en el interior del grano de óxido de hierro desplazando a éste a la disolución, mientras que el estroncio, queda ocluido en la red de la matriz férrea, sin desplazamiento aparente. Por supuesto, en ambos casos, se produce la adsorción en la superficie de la partícula de la matriz de óxido de hierro.

## IV.9.- INFLUENCIA DEL TIEMPO Y LA TEMPERATURA EN EL PROCESO DE CALCINACION.

### IV.9.1.- Conversión y coercitividad de la hexaferrita de bario.

En las figuras IV.40 y IV.41 se representa el análisis cuantitativo de los productos correspondientes a los polvos calcinados Ba2013 y la coercitividad obtenida, respectivamente. Como puede observarse, al aumentar el tiempo, a una misma temperatura, aumenta la riqueza de la fase hexaferrita; para un mismo tiempo, a mayor temperatura se produce mayor conversión. Con respecto a la coercitividad, ésta es mayor en los productos obtenidos por calcinación a más de 900°C, que coincide con los mayores contenidos de hexaferrita.

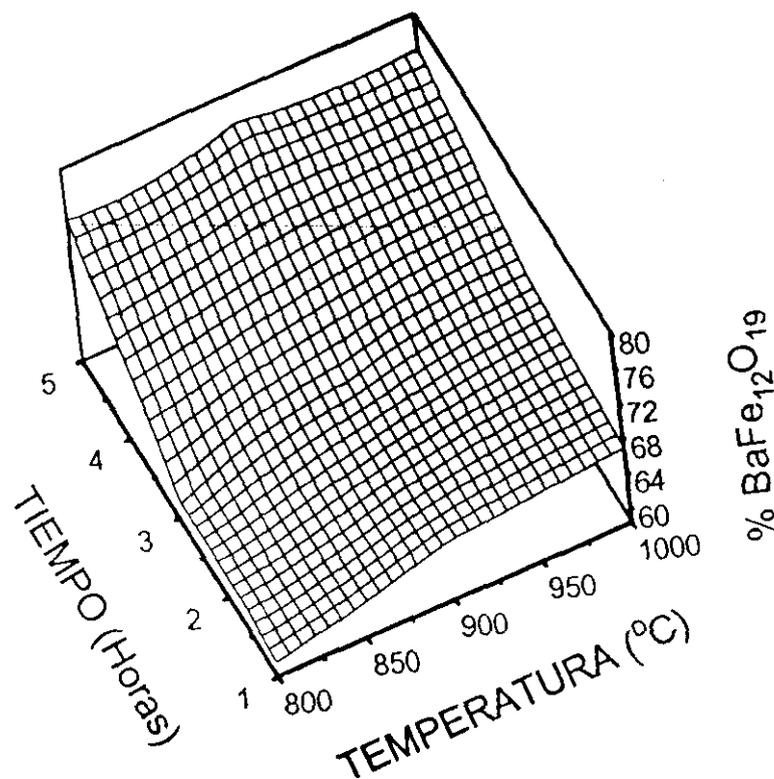


Figura IV.40.- Análisis cuantitativo de las hexaferritas de bario en el estudio tiempo-temperatura de calcinación.

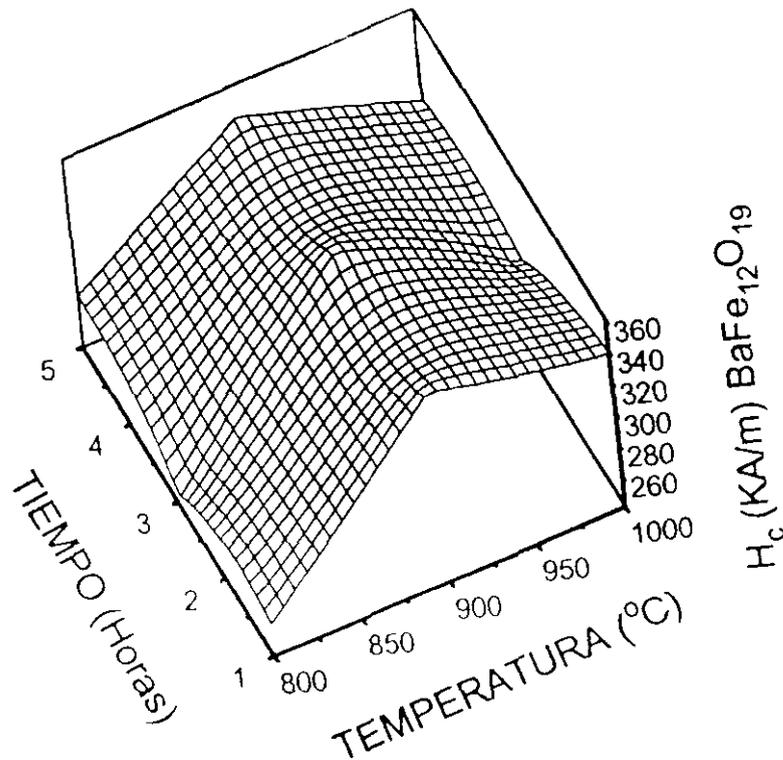


Figura IV.41.- Influencia del tiempo y temperatura de calcinación en la coercitividad de las hexaferritas de bario.

En la tabla IV.6 se recogen los resultados del análisis estadístico mediante el programa STATLAB versión 2.0 para los productos obtenidos por calcinación del polvo precursor preparado con bario; las variables dependientes han sido tiempo, tiempo al cuadrado, temperatura y temperatura al cuadrado.

Tabla IV.6.- Índice de correlación obtenido en la regresión múltiple con variable dependiente el análisis cuantitativo para hexaferritas de bario.

REGRESION	VARIABLE INDEPENDIENTE	R <sup>2</sup>
1	Tiempo	0.65698
2	Tiempo <sup>2</sup>	0.74287
3	Temperatura	0.15884
4	Tiempo y tiempo <sup>2</sup>	0.77881
5	Tiempo y temperatura	0.81583
6	Tiempo <sup>2</sup> y temperatura	0.90172
7	Tiempo, temperatura y temperatura <sup>2</sup>	0.93765

De las regresiones múltiples presentadas en la tabla IV.6 se demuestra que el tiempo presenta mayor influencia que la temperatura sobre la producción de hexaferrita. Si se estudia solo el tiempo la regresión es relativamente buena, mejorando si se usa el tiempo al cuadrado. Frente a la temperatura el ajuste es muy malo. La regresión 7 es la que mejor ajusta los datos experimentales. En la tabla IV.7 se recogen los parámetros estadísticos de la regresión 7.

El modelo que se propone es el siguiente:

$$\text{Análisis cuantitativo (\%BaFe}_{12}\text{O}_{19}) = 39.475 - 3.7333 t + 1.125 t^2 + 0.0297 T$$

siendo t=tiempo (horas) y T=temperatura (°C).

Tabla IV.7.- Parámetros estadísticos de la mejor regresión de la influencia del tiempo y temperatura frente al análisis cuantitativo de hexaferritas de bario.

Variable dependiente: Análisis cuantitativo			
Variable independiente: Tiempo (horas), tiempo <sup>2</sup> (horas <sup>2</sup> ) y temperatura (°C)			
R <sup>2</sup> = 0.93765			
F = 25.0654			
	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media cuadrática
Regresión	3	311.7133	103.9044
Error	5	20.7267	4.1453
Total	8	332.4400	41.5550
Análisis cuantitativo (%BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> ) = 39.475 - 3.7333 tiempo + 1.125 tiempo <sup>2</sup> + 0.0297 temperatura			

En la tabla IV.8 se presentan las regresiones múltiples realizadas con la coercitividad, siendo las variables independientes el tiempo, tiempo al cuadrado, temperatura y temperatura al cuadrado. En la tabla se demuestra que la regresión cuya variable independiente es el tiempo el índice de correlación es de 0.0239 y con respecto a la temperatura es 0.2930; estos resultados permiten concluir que la variable a controlar expresamente es la temperatura. La mejor regresión

es aquella cuyas variables independientes son el tiempo, temperatura y temperatura al cuadrado con un índice de correlación de 0.9180.

Tabla IV.8.- Índice de correlación obtenido en las regresiones múltiples con variable dependiente la coercitividad para hexaferrita de bario.

REGRESION	VARIABLE INDEPENDIENTE	R <sup>2</sup>
1	Tiempo	0.0239
2	Tiempo <sup>2</sup>	0.0161
3	Temperatura	0.2930
4	Temperatura <sup>2</sup>	0.2664
5	Tiempo y tiempo <sup>2</sup>	0.0411
6	Tiempo y temperatura	0.3169
7	Tiempo y temperatura <sup>2</sup>	0.2903
8	Tiempo <sup>2</sup> y temperatura	0.3091
9	Tiempo <sup>2</sup> y temperatura <sup>2</sup>	0.2825
10	Temperatura y temperatura <sup>2</sup>	0.8941
11	Tiempo, tiempo <sup>2</sup> y temperatura	0.3341
12	Tiempo, tiempo <sup>2</sup> y temperatura <sup>2</sup>	0.3075
13	Tiempo <sup>2</sup> , temperatura y temperatura <sup>2</sup>	0.9102
14	Tiempo, temperatura y temperatura <sup>2</sup>	0.9180
15	Tiempo, tiempo <sup>2</sup> , temperatura y temperatura <sup>2</sup>	0.9352

En la tabla IV.9 se presenta los parámetros estadísticos de la regresión 14.

El modelo obtenido para la coercitividad de las hexaferritas de bario es:

$$\text{Coercitividad (kA/m)} = -5488.2717 - 3.9817 t + 12.7319 T - 0.0007 T^2$$

siendo t=tiempo (horas) y T=temperatura (°C).

Tabla IV.9. Parámetros estadísticos de la mejor regresión de la influencia del tiempo y la temperatura frente a la coercitividad de hexaferrita de bario.

Variable dependiente: Coercitividad			
Variable independiente: Tiempo (horas), temperatura (°C) y temperatura <sup>2</sup> (°C <sup>2</sup> )			
R <sup>2</sup> =0.9180			
F = 18.6548			
	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media cuadrática
Regresión	3	14619.1524	4873.0508
Error	5	1306.1129	261.2226
Total	8	15925.2653	1990.6582
Coercitividad (kA/m) = -5488.2717 - 3.9817 tiempo + 12.7319 temperatura - 0.0007 temperatura <sup>2</sup>			

#### IV.9.2.- Conversión y coercitividad de la hexaferrita de estroncio.

En las figuras IV.42 y IV.43 se representa el análisis cuantitativo de los productos calcinados y la coercitividad de la muestra Sr2013 en función del tiempo y la temperatura.

La coercitividad disminuye con la temperatura y se mantiene prácticamente constante con el tiempo.

Los resultados obtenidos muestran que al aumentar el tiempo, a temperatura constante, aumenta la conversión, al igual que ocurría para la hexaferrita de bario, pero para un tiempo determinado se alcanza un máximo a temperatura intermedia -900°C-.

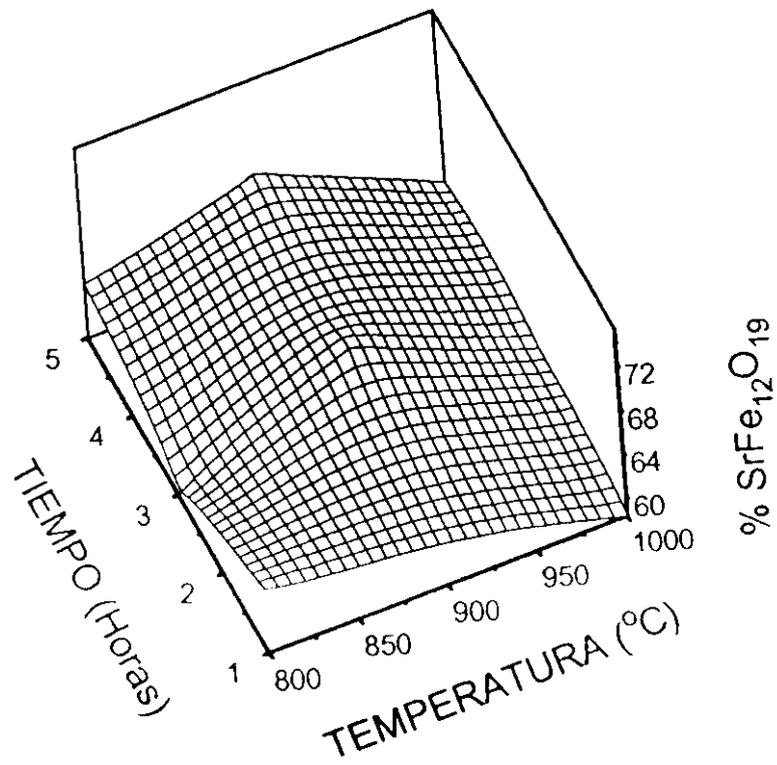


Figura IV.42.- Análisis cuantitativo de las hexaferritas de estroncio en el estudio tiempo-temperatura de calcinación.

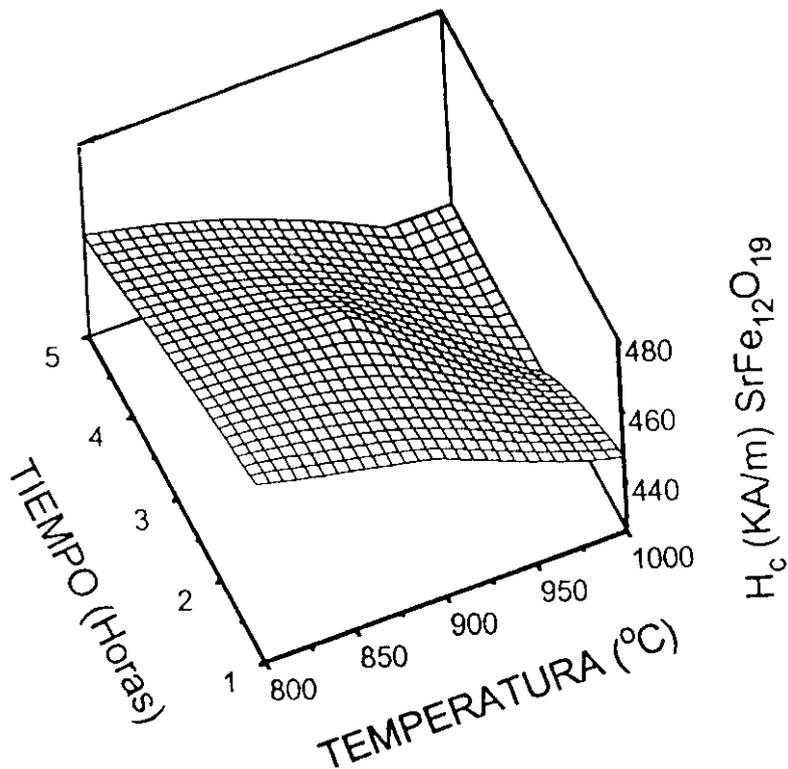


Figura IV.43.- Influencia del tiempo y temperatura de calcinación en la coercitividad de las hexaferritas de estroncio.

En la tabla IV.10 se presentan los índices de correlación obtenidos de las regresiones múltiples para el estudio del análisis cuantitativo.

Tabla IV.10.- Índice de correlación obtenido en la regresión múltiple con variable dependiente el análisis cuantitativo para hexaferritas de estroncio.

REGRESION	VARIABLE INDEPENDIENTE	R <sup>2</sup>
1	Tiempo	0.05644
2	Tiempo <sup>2</sup>	0.06473
3	Temperatura	0.13015
4	Temperatura <sup>2</sup>	0.06473
5	Tiempo y tiempo <sup>2</sup>	0.06893
6	Tiempo y temperatura	0.18660
7	Tiempo y temperatura <sup>2</sup>	0.20306
8	Tiempo <sup>2</sup> y temperatura	0.19489
9	Tiempo <sup>2</sup> y temperatura <sup>2</sup>	0.21134
10	Temperatura y temperatura <sup>2</sup>	0.61457
11	Tiempo, tiempo <sup>2</sup> y temperatura	0.19909
12	Tiempo, tiempo <sup>2</sup> y temperatura <sup>2</sup>	0.21555
13	Tiempo <sup>2</sup> , temperatura y temperatura <sup>2</sup>	0.67930
14	Tiempo, temperatura y temperatura <sup>2</sup>	0.67101
15	Tiempo, tiempo <sup>2</sup> , temperatura y temperatura <sup>2</sup>	0.68350

La mejor regresión es la 13, cuyas variables independientes son el tiempo al cuadrado, temperatura y temperatura al cuadrado; en consecuencia, para el estroncio, la variable controlante es la temperatura.

En la tabla IV.11 se presentan los parámetros estadísticos obtenidos en la regresión 13.

Tabla IV.11. - Parámetros estadísticos de la mejor regresión de la influencia del tiempo y temperatura frente al análisis cuantitativo de hexaferritas de estroncio.

Variable dependiente: Análisis cuantitativo			
Variable independiente: Tiempo (horas), temperatura (°C) y temperatura <sup>2</sup> (°C <sup>2</sup> )			
R <sup>2</sup> =0.6793			
F = 3.5302			
	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media cuadrática
<u>Regresión</u>	3	58.4890	19.4963
Error	5	27.6132	5.5227
Total	8	86.1022	10.7628
Análisis cuantitativo (%SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> ) = -293.62 + 0.0789 tiempo + 0.8083 temperatura - 0.0005 temperatura <sup>2</sup>			

El modelo que se obtiene es el siguiente:

$$\text{Análisis cuantitativo (\%SrFe}_{12}\text{O}_{19}) = -293.62 + 0.0789 t + 0.8083 T - 0.0005 T^2$$

siendo t=tiempo (horas) y T=temperatura (°C).

Con respecto a la coercitividad las regresiones realizadas se recogen en la tabla IV.12.

Para la regresión cuya variable independiente es el tiempo el índice de correlación es 0.3130 y con respecto a la temperatura es 0.6157. La mejor regresión es aquella cuyas variables independientes son el tiempo, temperatura y temperatura al cuadrado con índice de correlación de 0.9703; el efecto de incorporar una variable más no influye de forma determinante en el valor del índice de correlación.

Tabla IV. 12.- Índice de correlación obtenido en las regresiones múltiples con variable dependiente la coercitividad para hexaferrita de estroncio.

REGRESION	VARIABLE INDEPENDIENTE	R <sup>2</sup>
1	Tiempo	0.3130
2	Tiempo <sup>2</sup>	0.3061
3	Temperatura	0.6157
4	Temperatura <sup>2</sup>	0.6253
5	Tiempo y tiempo <sup>2</sup>	0.3135
6	Tiempo y temperatura	0.9287
7	Tiempo y temperatura <sup>2</sup>	0.9384
8	Tiempo <sup>2</sup> y temperatura	0.9218
9	Tiempo <sup>2</sup> y temperatura <sup>2</sup>	0.9315
10	Temperatura y temperatura <sup>2</sup>	0.6573
11	Tiempo, tiempo <sup>2</sup> y temperatura	0.9291
12	Tiempo, tiempo <sup>2</sup> y temperatura <sup>2</sup>	0.9387
13	Tiempo <sup>2</sup> , temperatura y temperatura <sup>2</sup>	0.9634
14	Tiempo, temperatura y temperatura <sup>2</sup>	0.9703
15	Tiempo, tiempo <sup>2</sup> , temperatura y temperatura <sup>2</sup>	0.9707

En la tabla IV. 13 se recogen los parámetros estadísticos de la regresión 13.

El modelo obtenido para la coercitividad de las hexaferritas de estroncio es:

$$\text{Coercitividad (kA/m)} = -27.0667 - 6.5133 t + 1.2984 T - 0.0008 T^2$$

donde t=tiempo (horas) y T=temperatura (°C).

Tabla IV.13. Parámetros estadísticos de la mejor regresión de la influencia del tiempo y la temperatura frente a la coercitividad de hexaferrita de estroncio.

Variable dependiente: Coercitividad			
Variable independiente: Tiempo (horas), temperatura (°C) y temperatura <sup>2</sup> (°C <sup>2</sup> )			
R <sup>2</sup> =0.9703			
F = 54.5140			
	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media cuadrática
Regresión	3	3155.9672	1051.9891
Error	5	96.4879	19.2976
Total	8	3252.4552	406.5569
Coercitividad (kA/m) = -27.0667 - 6.5133 tiempo + 1.2984 temperatura - 0.0008 temperatura <sup>2</sup>			

Al comparar los resultados obtenidos en el análisis estadístico de las condiciones de obtención y características magnéticas de las calcinaciones de polvos precursores con Ba<sup>2+</sup> ó Sr<sup>2+</sup> se presenta una diferencia clara en la variable controlante de la conversión del polvo precursor: para la hexaferrita de bario depende del tiempo mientras que para la hexaferrita de estroncio es la temperatura. Esto supone que el polvo precursor de bario es menos reactivo -más cristalino- que el de estroncio y que, en las mismas condiciones, se forma mayor cantidad de hexaferrita de estroncio que la de bario.

Todo parece indicar que el estroncio se encuentra incluido en mayor proporción que el bario ya que la formación de la hexaferrita es más rápida en la matriz férrea. Por otra parte, el bario se encuentra retenido en mayor proporción en la superficie; los núcleos de hexaferrita de bario necesita mayor tiempo de reacción para que se difundan en el interior.

Para las hexaferritas de bario la máxima coercitividad se alcanza con las obtenidas a 900°C durante una hora, por debajo la conversión es reducida y la reacción continua incrementando el campo coercitivo al aumentar el tiempo de reacción. Por encima de los 900°C la coercitividad disminuye, debido al crecimiento del tamaño de partícula y densificación de la muestra.

Para las hexaferritas de estroncio la tendencia es claramente distinta. Se forman las hexaferritas con mayor campo coercitivo a menor temperatura y tiempo, a partir de los 800°C la energía para la calcinación se consume en densificar la muestra y completar la conversión.

El polvo precursor para la formación de la hexaferrita de estroncio es más reactivo que el utilizado para la hexaferrita de bario. Si se supone que el contenido en cloruro sódico es similar -cosa bastante probable, ya que se ha utilizado el mismo volumen de agente básico- el aumento de reactividad se debe al aumento de imperfecciones en el polvo precursor, debidas a la inclusión en la red de estroncio, fenómeno que no ocurre con el bario en tanta extensión.

A modo de ejemplo, en las figuras IV.44 y IV.45 se representan los ciclos de histéresis de las hexaferritas de bario preparadas a 800°C durante 5 horas y a 1000°C durante una hora, respectivamente, y en las figuras IV.46 y IV.47 los ciclos de histéresis de las hexaferritas de estroncio obtenidas a las mismas condiciones. Como puede observarse, ya a 800°C durante cinco horas se distingue la inflexión relacionada con la distribución de tamaño de partícula en la hexaferrita de estroncio que no aparece en la de bario.

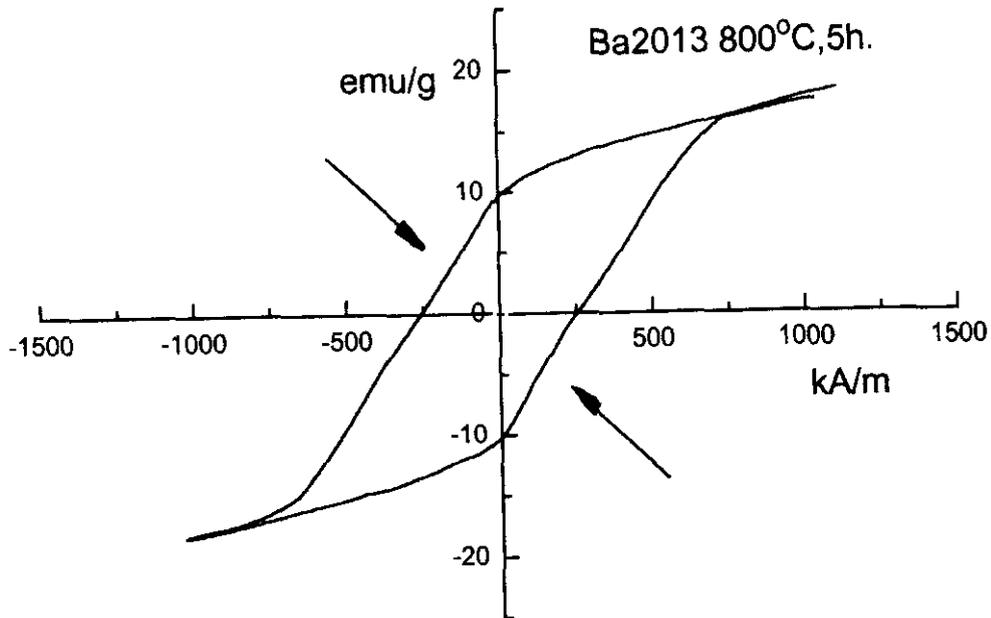


Figura IV.44.- Ciclo de histéresis de la hexaferrita de bario a 800°C durante 5 horas.

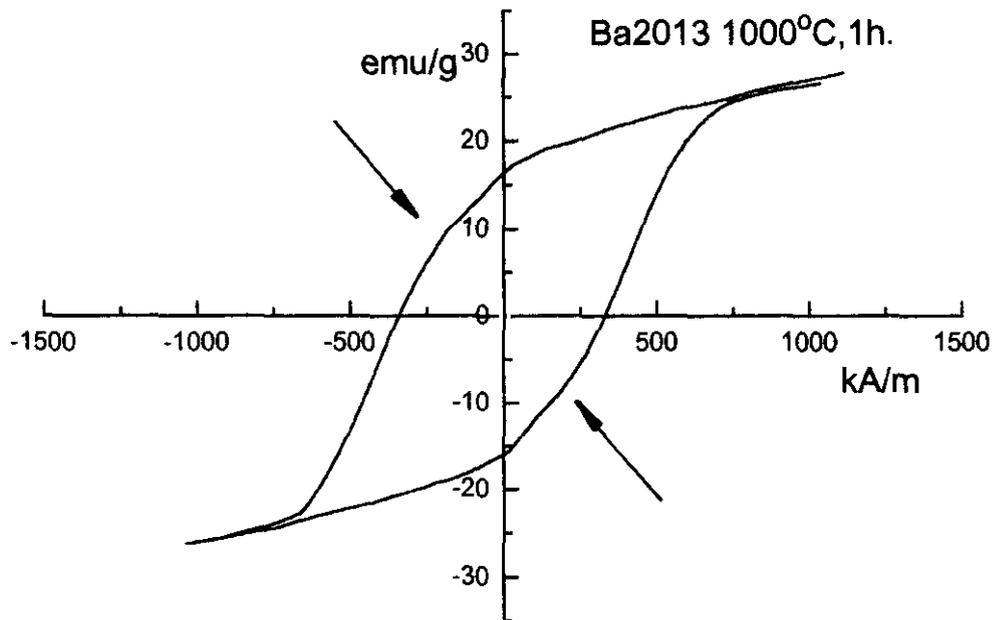


Figura IV.45.- Ciclo de histéresis de la hexaferrita de bario a 1000°C durante 1 hora.

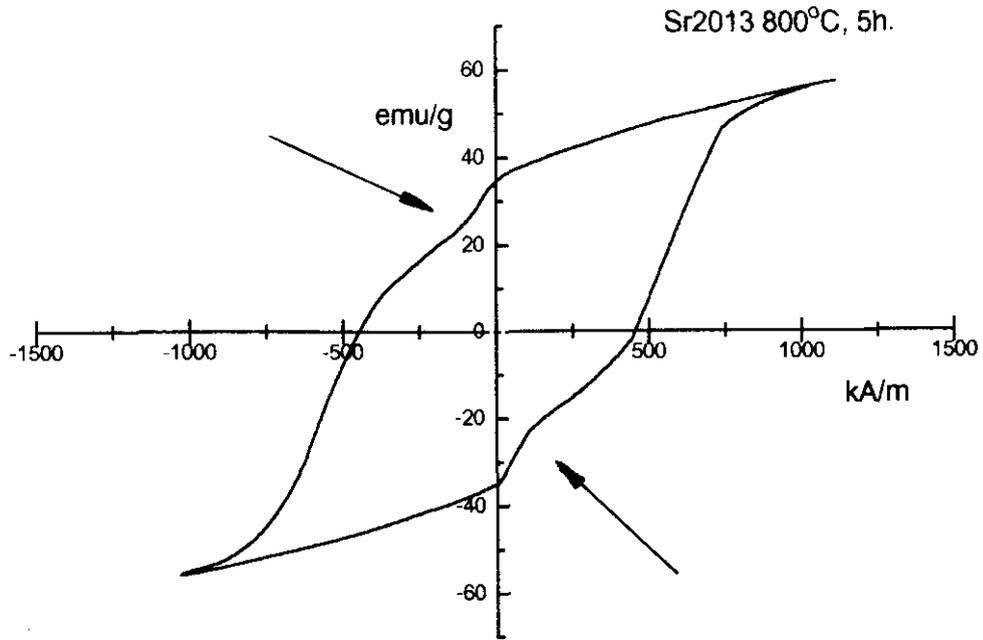


Figura IV.46.- Ciclo de histéresis de la hexaferrita de estroncio a 800°C durante 5 horas.

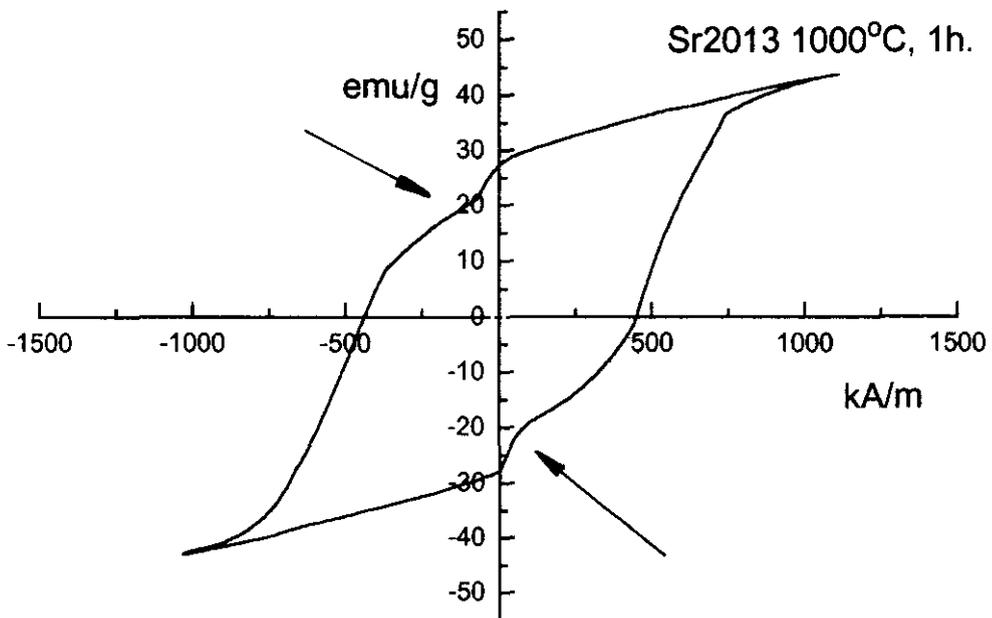


Figura IV.47.- Ciclo de histéresis de la hexaferrita de estroncio a 1000°C durante 1 hora.

#### IV.10.- COMPARACION CON LAS HEXAFERRITAS COMERCIALES.

Como se ha anunciado, el mercado mundial de hexaferritas se divide en dos grandes grupos: las hexaferritas para su uso como registro magnético y audiovisual, y las hexaferritas para su aplicación como imanes permanentes.

Las hexaferritas utilizadas en registro magnético y audiovisual presentan un campo coercitivo relativamente bajo, que se consigue mediante la sustitución de distintos cationes. La distribución del consumo en el mercado se presenta en la figura IV.48. En la tabla IV.14. se comparan dos hexaferritas, indicando el valor del campo coercitivo y sus aplicaciones comerciales habituales. Los altos campos coercitivos obtenidos con nuestras hexaferritas no permiten su empleo para registro magnético ni audiovisual ya que se necesitaría un gran campo inducido por la cabeza lectora-escritora no disponible actualmente en el mercado.

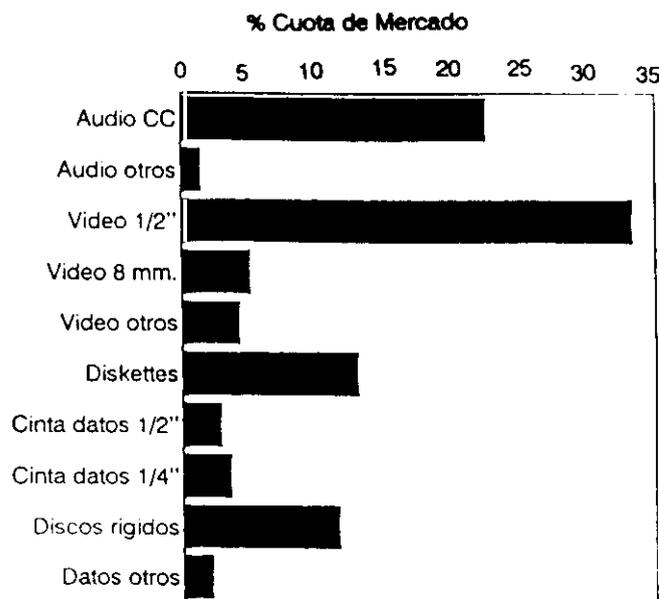


Figura IV.48. Distribución del mercado de hexaferritas como registro magnético y audiovisual. (E. Köster, 1993)

Tabla IV.14.- Valores de campo coercitivo para hexaferritas usadas en registro magnético y audiovisual.

Tipo de Hexaferrita	$H_c$ (kA/m)	Aplicación
$BaFe_{12}O_{19}$	95.5	Cinta 8 mm. (T Suzuki et al, 1993)
$BaFe_{12}O_{19}$ dopada Co-Ti	71.0	Cinta video TDK

Respecto al empleo como imán permanente, las características de las hexaferritas dependerán del proceso de fabricación, tamaño de partícula, la presencia de dopantes y las aplicaciones deseadas. En la tabla IV.15 se recogen distintos compuestos utilizados como imanes permanentes y sus aplicaciones más comunes (D. Jiles, 1991; T. Suzuki et al., 1993; Philips Databook., 1991).

Tabla IV.15.- Valores de campo coercitivo y remanencia para materiales usados como imán permanente.

Tipo de Material	$H_c$ (kA/m)	$M_r$ (T)	Aplicación
Acero	4.0	0.9	Construcción
AlNiCo 2	52.0	0.7	Imán Permanente, plastoferrita
AlNiCo 5	57.6	1.2	Monocristales, plastoferrita
PtCo	344.0	0.65	Motor sincrónico de relojes
SmCo	696.0	0.9	Imán permanente no comercial
NdFeB	1120.0	1.3	Plastoferrita. Imán permanente
$BaFe_{12}O_{19}$ isotrópica	240.0	0.215	Núcleo de dinamos
$BaFe_{12}O_{19}$ anisotrópica	165	0.4	Núcleo de altavoces.
$SrFe_{12}O_{19}$ anisotrópica	255-260	0.37-0.43	Motores limpiacristales
$SrFe_{12}O_{19}$ anisotrópica	285	0.39	Núcleo de motores.
$BaFe_{12}O_{19}$ plastoferrita, flexible	190-240	0.15-0.25	Cierres. Bombas de gasolina
$BaFe_{12}O_{19}$ plastoferrita, rígida	190	0.13	Televisores
$SrFe_{12}O_{19}$ plastoferrita, rígida	260	0.26	Motores corriente continua
$BaFe_{12}O_{19}$ coprecipitada	358.6	0.34	
$SrFe_{12}O_{19}$ coprecipitada	461.3	0.55	

Como puede observarse, las hexaferritas coprecipitadas en nuestra investigación se encuentran por encima de las comerciales, con respecto a su campo coercitivo y remanencia, aproximándose a valores similares o superiores a la aleación PtCo; es decir, las hexaferritas obtenidas, sin ser fases puras, son mejores que las comerciales, por lo que pueden ser utilizadas en las distintas aplicaciones, incluso como plastoferritas.

## **V.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

El estudio de los antecedentes bibliográficos sobre el tema, unido a la interpretación de los resultados obtenidos en la experimentación desarrollada, han permitido establecer las siguientes conclusiones:

- 1.- El procedimiento de oxiprecipitación es adecuado para la recuperación del  $\text{Fe}^{2+}$  disuelto en las lechías clorhídricas de decapado, debido a los elevados rendimientos de precipitación del hierro (II) y a la posibilidad de retener metales alcalinotérreos -bario y estroncio- en el precipitado, como primera etapa de la fabricación de hexaferritas.
- 2.- La cinética de los procesos con que se desarrolla la oxiprecipitación conduce a un polvo precursor de ferrita con un tamaño de partícula adecuado y uniforme, poco cristalino y homogéneo, lo que permite eludir su molienda y disminuir la temperatura de calcinación en su posterior procesado como materia prima para la formación de hexaferrita, con el consiguiente ahorro energético.
- 3.- El intervalo de condiciones de oxiprecipitación para obtener el máximo rendimiento en la recuperación de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+} / \text{Sr}^{2+}$  disueltos y un polvo precursor apto para la producción de hexaferritas son:
  - pH comprendido entre 12 y 13 unidades.
  - Temperatura entre  $20^\circ$  y  $45^\circ\text{C}$
  - Sin lavado del precipitado.

Las mejores propiedades magnéticas obtenidas en la calcinación de los polvos precursores permiten definir el pH 13 y la temperatura de  $20^\circ\text{C}$  como las condiciones óptimas de oxiprecipitación.

- 4.- La variación del tiempo y temperatura de calcinación del polvo precursor en el intervalo estudiado no produce variación apreciable de las propiedades magnéticas, por lo que se recomienda la calefacción a  $900^\circ\text{C}$  entre una y tres horas.
- 5.- En la calcinación del polvo precursor para obtener hexaferrita de bario la conversión depende, preferentemente, del tiempo; y la coercitividad, del tiempo y la temperatura, proponiéndose para ello el modelo matemático:

$$\text{Conversión (\%BaFe}_{12}\text{O}_{19}) = 39.475 - 3.7333 t + 1.125 t^2 + 0.0297 T$$

$$\text{Coercitividad(kA/m)} = -5488.2717 - 3.9817 t + 12.7319 T - 0.0007 T^2$$

en los que: t es el tiempo, expresado en horas, y T la temperatura, en °C.

6.- Para la síntesis de hexaferrita de estroncio se proponen los siguientes modelos matemáticos:

$$\text{Conversión (\%SrFe}_{12}\text{O}_{19}) = -293.62 + 0.0789 t + 0.8083 T - 0.0005 T^2$$

$$\text{Coercitividad(kA/m)} = -27.0667 - 6.5133 t + 1.2984 T - 0.0008 T^2$$

en los que: t es el tiempo, expresado en horas, y T la temperatura, en °C.

La conversión depende en mayor medida de la temperatura y la coercitividad tanto del tiempo como de la temperatura.

7.- Las propiedades magnéticas de las hexaferritas de bario/estroncio obtenidas por oxiprecipitación y posterior calcinación son superiores a las comerciales para su empleo en la fabricación de imanes permanentes.

Los resultados experimentales obtenidos y la experiencia adquirida en la elaboración de este trabajo permite sugerir la continuación de esta investigación para fabricar hexaferritas con dopantes como Co-Ti o Co-Sn, que faciliten su aplicación como soporte de registro magnético audiovisual y magnético, así como su empleo para registro magnético perpendicular, controlando la distribución del tamaño de partícula con dopantes como el SiO<sub>2</sub>.

## **VI.- BIBLIOGRAFIA**

V. Adelsköd. "X-ray Studies on Magnetoplumbite  $PbO \cdot 6Fe_2O_3$  and other Substances resembling "beta-alumina",  $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ ". Arkiv. Kemi, Mineral. Geol. 12A. 29. 1938.

R. Aiyar, N.S.M. Rao, S. Uma, S.A. Rane y C.M. Srivastava. "Ba-Co-Ti based Ferrite impregnated Polyurethane Paints as Microwave Absorbents". Proceedings ICF-5. 1989. 955-960.

V.N. Alexéiev. "Análisis Cuantitativo" Ed. Mir. Segunda Edición. 1978. 402-405.

Anon. "Water Pollutant or Reusable Source". Environ. Sci. Technol. 4(4). 1970. 380-382.

S. Aoki y Y. Ozaki. "Manufacture of Barium Ferrite Containing Titanium or Zirconium". JKTK JP 63,274,628. 1988.

S.G. Appleton, A.J. Pointon, A.P.D. Cobb y D.E. Nixon. "FMR Linewidth of High-Density  $BaFe_{12}O_{19}$  Ceramics and of C axis Alignment". Proceedings ICF-5. 1989. 969-973.

R. Ardiaca, R. Ramos, A. Isalqué, J. Rodríguez, X. Obradors, M. Pernet y M. Vallet-Regí. "Hexagonal Ferrite Particles for Perpendicular Recording prepared by the Precursor Method". IEEE Transactions on Magnetics. MAG-23 (1). 1987. 22-24.

R.H. Arendt. "Liquid-phase Sintering of Magnetically Isotropic and Anisotropic Compacts of  $BaFe_{12}O_{19}$  and  $SrFe_{12}O_{19}$ ". Journal of Applied Physics. 44 (7). 1973. 3300-3305.

H. Ayres. "Análisis Cuantitativo". Ed. Castillo, Madrid. 1970.

A.G. Bagul, C.E. Deshpande, J.J. Shrotri, S.D. Kulkarni, I. Nigam y S.K. Date. "Chemical Processing of Hexagonal Sr-Ferrite: Part II.- Effect of Mode of Washing and Filtration on the Magnetic Parameters". Indian Journal of Chemistry. 31A. 1992. 661-665.

D. Bahadur y D. Chakravorty. "Development of Glass Ceramics with Hexaferrites as Magnetic Phases". Proceedings ICF-5. 1989. 189-193.

D. Barb, L. Diamanescu, A. Rusi, D. Tarabasanu, M. Marariu y V. Teodorescu. "Preparation of Barium Hexaferrite by a Hydrothermal Method: Structure and Magnetic Properties". *J. Mat. Sci.* 21. 1986. 1118-1122.

P.S. Bassi, B.S. Randhawa y S. Kaur. "Preparation of Alkaline Earth Ferrites from Descomposition of Malonate Solid Solutions". *Proceedings ICF-5.* 1989. 67-71.

X. Battle, M. Pernet, X. Obradors y M. Vallet-Regi. "High Field Magnetization Study of Doped Barium Ferrite". *Proceedings ICF-5.* 1989. 423-427.

H.B. Beer y G.V. Planer. "Preparing Ferrites by Continous Electrolytic Co-precipitation". *British Communications and Electronics.* Diciembre 1958. 939-941.

J. Beretka y M.J. Ridge. "The Reaction between Iron (III) Oxide and Barium Carbonate in Vacuo". *Journal of Chemistry Society (a) Inorg. Phys. Theo.* 1968. 2463-2465.

J.C. Bernier y P. Poix. "Nature et Influence des Defauts dans quelques Materiaux Magnetiques utilises dans la Fabrication D'aimants Permanents". *Ann. Chim. Fr.,* 4, 1979, 460-473.

G. Bottoni. "Rotational Hysteresis and Magnetic Anisotropy of Particles for Magnetic Recording". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 140-144. 1995. 2207-2208.

G. Bottoni, D. Candolfo y A. Cecchetti. "Time Effects in Magnetic Recording Particles". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 140-144. 1995. 2205-2206.

P. Brahma, D. Chakravorty, K. Singh y D. Bahadur. "Precipitation of Barium Hexagonal Ferrites by Sol-Gel Method". *Journal of Materials Science Letters.* 9. 1990. 1438-1440.

C.J. Brown "Productivity Improvements through Recovery of Pickle Liquors with the APU Process" *Iron and Steel Engineer.* Enero 1990. pg 55-60.

W. Bullough. "Pickling, Descaling and Derusting of Steels". *Metal. Rev.* 2(8). 1957. 391-406.

F. Burriel, F. Lucena, S. Arribas y J. Hernández. "Química Analítica Cualitativa". Ed. Paraninfo. Madrid. 1985.

J.W. Burtch. "Hydrochloric Acid from Industrial Waste Streams- The PORI Process". CIM Bulletin. Enero 1975. pg 96-100.

G. G. Bush. "The Effect of an Applied Magnetic Field on the Complex Permeability of a Hexagonal Ferrite". IEEE Trans. Magn. 25(5). 1989. 4222-4223.

M.V. Cabañas, J.M. González-Calbet, M. Labeau, P. Mollard, M. Pernet y M. Vallet-Regi. "Evolution of the Microstructure and its influence on the Magnetic Properties of Aerosol Synthesized BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Particles". J. Sol. Sta. Chem. 101. 1992. 265-274.

C.W. Chang, M.S. Tzeng y S.J. Wang. "The Study of the Synthesis and the Magnetic Properties of M-type Strontium Hexaferrite from Chemical Coprecipitation". Journal of Materials Science Letters. 9. 1990. 832-835.

C. J. Chaumont. "Le Verre, milieu réactionnel pour la Synthèse". 1992. C2/249-C2/252.

T. Chin, S. Hsu y M. Deng. "Barium ferrite Particulates Prepared by a Salt-Melt Method". J. Mag. Mat. 120. 1993.

T. Chmielewski y W.A. Charewicz. "The Oxidation of Fe(II) in Aqueous Sulphuric Acid under Oxygen Pressure". Hydrometallurgy. 12. 1984. 21-30.

C.F. Cook Jr. "Observations of Sub-unit Cell Stacking Elements in Mixed-Layer Structures by Electron Microscopy". Journal of Applied Physics. 38 (6). 1967. 2488-3496.

G.M. da Costa, E. de Grove, P.M.A. de Bakker y R.E. Vanderberghe. "Synthesis and Characterization of Some Iron Oxides by Sol-Gel Method". Journal of Solid State Chemistry. 113. 1994. 405-412.

S.K. Date, C.E. Deshpande, S.D. Kulkarni y J.J. Shrotri. "Synthesis of Ultrafine Particles of Strontium Ferrite by Chemical Coprecipitation with Sodium Hydroxide". *Proceedings ICF-5*. 1989. 55-60.

Dirección General de Electrónica y Nuevas Tecnologías (Ministerio de Industria y Energía). "Plan de Desarrollo Tecnológico en Biotecnologías, Tecnologías Químicas y Materiales Avanzados". 1991. 42-72.

J. Dufour. "Síntesis de Hexaferritas de Bario a partir de Lejías Ferrosas Residuales de Decapado". Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid. 1995.

J. Dufour, C. Negro, R. Latorre, F. López Mateos y A. Formoso. "Procesos de Obtención de Ferritas Hexagonales tipo M". *Revista de Metalurgia*. 31(2). 1995. 111-119.

K. Elk y J. Jahn. "Characteristics of Permanent Magnetic Coercivity with Application to Sintered Hard Ferrites". *Phys. Stat. Sol. (B)* 168. 1991. 591-596.

A.C. Elliot. "Regeneration of Steel Works Hydrochloric Acid Pickle Liquor". *Effluent and Water Treatment Journal*. 10(7). 1970. 385-390.

X. Fan y E. Matijevic. "Preparation of Uniform Colloidal Strontium Ferrite Particles". *J. Am. Ceram. Soc.* 71(1). 1988. C60-C62.

T.T. Fang, J.B Hwang y F.S. Shiau. "The Role of Silica in Sintering Barium Ferrite". *Journal of Materials Science Letters* 8. 1989. 1386-1388.

E. Fisher. "Ferrimagnete. I Allgemeine Grundlagen und geschichtliche Entwicklung". *Keramische Zeitschrift*. 40 (5). 1988. 310-312.

- J. García. "Obtención de Polvo Precursor de Ferrita por Oxiprecipitación de Lejías Ferrosas Cloruradas". Tesina de Licenciatura. Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid. 1994.
- C. G. Gardner. "Barkhausen Effect". Encyclopedia of Science Materials and Engineering. Ed. Pergamon Press. 1986. 278-281.
- J. Garma. "Regeneración de Residuos Tóxicos. Una Experiencia en la Comunidad Autónoma del País Vasco". Ingeniería Química. Abril 1992. 195-198.
- L. Gordon y L. Murrell. "Precipitation from Homogeneous Solutions". New York. 1959.
- J.L. Gumaste, B.B. Nayak, R.K. Galgali y B.C. Mohanty. "Barium Hexaferrite Magnet by Topotactic Reaction Method". J. Mat. Sci. 23. 1988. 3125-3128.
- M Gutiérrez y F.J. Seco. "Influencia de los Parámetros del Proceso de Fabricación sobre la Respuesta Magnética de Ferritas". Com. IV Reunión Nacional de Materiales. 1993. Oviedo. 344-345.
- F. Haberey. "Preparation of M- and W-type Hexaferrite Particles by the Glass Crystallization Method on the Basis of the Pseudo-ternary System  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - BaO -  $\text{B}_2\text{O}_3$ ". IEEE Transactions on Magnetics. MAG-23, 1. Enero 1987. 29-32.
- W. Hädrich y R. Sladek. "Assesing the Sintering Behaviours of Ferrites by Thermal Analysis" Cfi/Ber. DKG 6/7. 1987. 230-234.
- K. Haneda, C. Miyakawa y H. Kojima. "Preparation of High-Coercivity  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ". J. Am. Ceram. Soc. 57(8). 1974. 354-357.
- K. Haneda, C. Miyakawa y K. Goto. "Preparation of Small Particles of  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  with High Coercivity by Hydrolysis of Metal-Organic Complexes". IEEE Transactions on Magnetics MAG-23, 5. 1987, 3134-3136.

---

S. Hee y H. Duck. "Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Aggregation and Formation of Ba-Ferrite". Mat. Res. Bull. 17. 1982.

B. Heinrich, L. Kreitner y P.F. Messer. "Encyclopedia of Science Materials and Engineering". Ed. Pergamon Press. New York. 1986. 3055-3059.

H. Hibst. "Hexagonal Ferrites from Melts and Aqueous Solutions. Magnetic Recording Materials". Agew. Chem. Int. Ed. Engl. 21. 1982. 270-282.

C.J. Jewell y B.A. Marcotte. "Regeneration of Hydrochloric Acid Waste Pickle Liquor Using a Fluidized Bed Reactor System". Iron Control Hydrometall. 1986. 502-519.

D. Jiles. "Introduction to Magnetism and Magnetic Materials". 1ª Edición. Ed. Chapman and Hall. 1991. 299-319.

J. Johnston y L. Adams. "The Phenomenon of Occlusion in Precipitates of Barium Sulfate, and its Relation to the Exact Determination of Sulfate". J. Am. Chem. Soc. 33. 1911.

W.A. Kaczmarek, B.W. Ninham y A. Calka. "Structure and Magnetic Properties of Aerosol Synthesized Barium Ferrite Particles". J. Appl. Phys. 70(10), Noviembre 1991, 5909-5911.

P. Kamarchik y J. Ratliff. "Quantitative Analysis of Platelike Pigments by X-Ray Diffraction". Adv X-ray Anal. 26. 1982. 129-135.

T. Kanzati y T. Katsura. "Mössbauer Spectra at 77 K of Products Formed during Transformation of Fe(OH)<sub>2</sub> to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in Aqueous Suspensions by Air Oxidation". J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1986. 1243-1246.

A. Keller y K. Bohacek. "Decapado". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edición. Volumen II, sección IV. 1990.

M. Kiyama y T. Takada. "Iron Compounds formed by the Aerial Oxidation of Ferrous Salt Solutions". Bulletin of the Chemical Society of Japan. 45. 1972. 1923-1924.

M. Kiyama. "Conditions for the Formation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  by the Air Oxidation of  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  Suspensions". *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 47(7). 1974. 1646-1650.

M. Kiyama, S. Shamoto, N. Horiishi, Y. Okuda y T. Takada. "Growth of Needle-Like  $\alpha$ - $\text{FeO}(\text{OH})$  Particles by Air Oxidation of Aqueous Suspensions Containing Iron (II) Precipitates". *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto. Univ.* 64(4). 1986. 150-156.

J.P. Kleingarn. "Décapage a l'acide chlorhydrique". *Galvano-Organo-Traitements de Surface.* Abril/90/605. pg. 325-331.

O. Kohmoto, T. Tsukada y S. Sato. "High Coercive Force of Substituted  $\text{SrFe}_{12-x}\text{M}_x\text{O}_{19}$  (M=Al, Cr) Ferrite Particles". *Japanese Journal of Applied Physics.* 29(10). 1990. 1944-1945.

J.A. Kohn, D.W. Eckart y C.F. Cook. "Crystallography of the Hexagonal Ferrites". *Science.* 172(3893). 1971. 519-525.

J.A. Kohn, D.W. Eckart, C.F. Cook. "Determination of Large Crystal Structures by Combined X-ray Diffraction and Electron Microscopy". *Mat. Res. Bull.* 2. 1967. 55-58.

I. Kolthoff. "Theory of Coprecipitation. The Formation and Properties of Crystalline Precipitates". *Journal of Physical Chemistry.* 36 (2). 1932. 860-881.

I. Kolthoff, F. Griffith y D. Moltzau. "Aging and Properties of Precipitates. XXII. The Induced Precipitation of Mercuric Sulfide from Sodium Mercuric Sulfide Solutions by Zinc Sulfide. A New Case of Postprecipitation". *J. Am. Chem. Soc.* 60. 1938. 1576-1582.

I. Kolthoff y E. Sandell. "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis". Tercera Edición. Ed McMillan, New York. 1952.

F. Kools y B. Henket. "The Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Substitution on the Microstructure and Coercivity of Polycrystalline  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ". *Proceedings ICF-5.* 1989. 417-421.

S. Kormarneri, E. Fregeau, E. Breval y R. Roy. "Hydrothermal Preparation of Ultrafine Ferrites and their Sintering". *Journal of the American Ceramic Society*. 71 (1). 1988. C-26-C-28.

E. Köster. "Trends in Magnetic Recording Media". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 120. 1993. 1-10.

M.K. Krage. "Microwave Sintering of Ferrites". *Ceramic Bulletin*. 60 (11). 1981. 1232-1234.

S. Kulkarni, J. Shrotri, C.E. Deshpande, S.K. Date. "Synthesis of Chemically Coprecipitated Hexagonal Strontium-Ferrite and its Characterization". *Journal of Materials Science*. 24. 1989. 3739-3744.

R. Latorre. "Estudio Morfológico de los Productos de Oxiprecipitación de Lejías Ferrosas Acidas". Dpto. Ingeniería Química. U.C.M. 1992.

F. Leccabe, R. Panizzieri, S. García, N. Suarez, J.L. Sánchez, O. Ares y X.R. Hua. "Magnetic and Mössbauer Study of Rare-Earth-Substituted M-, W- and X- Type Hexagonal Ferrites". *Journal of Materials Science*. 25. 1990. 2765-2770.

H. Lemaire. "Sintered Magnetically Hard Materials: Present and Future". *Powder Metall*. 25(3). 1982. 165-172.

F. Licci, G. Turilli y T. Besagni. "Phase Analysis and Single Domain Detection in Hexaferrite Powders for Magnetic Recording". *IEEE Trans. Mag*. 24(1). 1988. 593-597.

C.H. Lin, Z.W. Shih, T.S. Chin, M.L. Wang y Y.C. Yu. "Hydrothermal Processing to Produce Magnetic Particulates". *IEEE Transactions on Magnetics*. 26(1). 1990. 15-17.

J. Lipka, A. Grusková, M. Michalíková, M. Migliorini, J. Sláma e I. Tóth. "The Optimization of the Ba-Hexagonal Ferrite Phase Formation". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 140-144. 1995. 2209-2210.

G. Litsardakis, A.C. Stergiuo, J. Georgiou, S. Sklavounos, D. Samaras, M. Pernet y P. Germi. "Nonstoichiometric Barium Ferrite Particles for High-Density Magnetic Recording". *J. Magn. Mater.* 120(1-3). 1993. 58-60.

M. Lorenz, S. Knabe y K. Stopperka. "Investigations to Oxidation of Ferrous Compounds by Pure Oxygen in Alkaline Media". *J. Signal AM* 10(6). 1982. 449-452.

E. Lucchini, S. Meriani y G. Slokar. "Sintering of Glass Bonded Ceramic Barium Hexaferrite Magnetic Powders". *Journal of Materials Science*. 18. 1983. 1331-1334.

K. Madlo, F. Hanousek, A. Petrina y J. Tlaskal. "Hydrolytic Products of Fe(III) After Oxidation of Fe(II) by Chlorate". *Coll. Czech. Comm.* 47. 1982. 1069-1077.

W.K. Marcotte. "Regeneration of Hydrochloric Acid Waste Pickle Liquour using Fluidized Bed Reactor System". *Iron Control Hydrometall.* 1986. 507-519.

M.C.A. Mathur, S. Datta, G.W.D. Spratt y M. Kryder. "Thermal Aging of Co, Ti Substituted Barium Ferrite Particles for Magnetic Recording Media". *Proceedings ICF-5*. 1989. 869-873.

R.A. McCurrie y S. Jackson. "Angular Variation of Coercivity in Anisotropic Barium and Strontium Ferrite Permanent Magnets". *J. Appl. Phys.* 61(10). 1987. 4858-4861.

R.A. McCurrie. "Ferromagnetic Materials, Structure and Properties" Ed. Academic Press Limited. 1994.

E. Mendelovici, R. Villalba y A. Sagarzazu. "Synthesis and Characteristics on Fe-Mn Glycerate (Alkoxides). New Precursors of Ferrite Structures". *Journal of Materials Science Letters*. 9. 1990. 28-31.

T. Misawa, T. Kyuno, W. Suétaka y S. Shimodaira. "The Mechanism of Atmospheric Rusting and the Effect of Cu and P on the Rust Formation of Low Steels". *Corrosion Science*. 11. 1971.

T. Misawa, K. Hashimoto y S. Shimodaira. "The Mechanism of Formation of Iron Oxide and Oxyhydroxides in Aqueous Solutions at Room Temperature". *Corrosion Science*. 14. 1974. 131-149.

A. Morell, A. Eranian, B. Peron y P. Beuzelin. "On the Plastification of PVA by PEG". *Proceedings ICF-5*. 1989. 137-142.

C.O. Moses y J.S. Herman. "Homogeneous Oxidation Kinetics of Aqueous Ferrous Iron of Circumneutral pH". *Journal of Solution Chemistry*. 18(8). 1989. 705-725.

W.K. Munns. "Iron Removal from Pickle Liquours using Absorption Resin Technology". *Iron Control Hydrometall. Capítulo 20*. 1986. pg. 537-548.

S. Music, S. Popovic y M. Gotic. "Mössbauer Spectroscopy and X-ray Diffraction of Oxide Precipitates formed from FeSO<sub>4</sub> Solution. Part II". *Croat. Chem Acta*. 60. 1987. 661-675.

N. Nagai, N. Sugita y M. Maekawa. "Formation of Hexagonal, Platelike Ba-ferrite Particles with low Temperature Dependence of Coercivity". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 120. 1993. 33-36.

I. Nedkov, A. Petkov y V. Karpov. "Microwave Absorption in Sc- and CoTi-Substituted Ba Hexaferrite Powders". *IEEE Trans. Mag*. 26(5). 1990. 1483-1484.

L. Néel. "Propriétés Magnétiques des Ferrites; Ferrimagnetisme et Antiferromagnetisme". *Ann. Phys.* 3. 1948. 137-198.

C. Negro. "Aprovechamiento de las Lejías Residuales de Decapado del Hierro con Acido Clorhídrico para la Obtención de Pigmentos". Tesis Dsoctoral. Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid. 1993.

C. Negro, P. Blanco, J. Dufour, R. Latorre, A. Formoso y F. López. "The Treatment of Hydrochloric Acid Waste Pickle Liquors". *Journal of Environmental Science and Health A2(28)*. 1993. pg 1651-1667.

C. Negro, R. Latorre, J. Dufour, A. Formoso y F. López Mateos. "Treatment and Recovery of Pickling Liquors". *Journal of Environmental Science and Health*. A29(9). 1994. 1899-1926.

C. Negro, M.A. Cobos, R. Latorre, J. Dufour, A. Formoso y F. López Mateos. "Influencia de Diversos Metales no Féreos en el Tratamiento de Lejías Residuales de Decapado con Acido Clorhídrico". *Revista de Metalurgia*. 30(1). 1994. 11-16.

C. Negro, R. Latorre, J. Dufour, A. Formoso y F. López Mateos. "Kinetics and Mechanism of the Oxiprecipitation of Waste Hydrochloric Pickling Liquors". *Chemical Engineering Communications*. 145. 1996. 53-71.

X. Obradors, A. Collomb, M. Pernet, D. Samaras y J.C. Joubert. "X-ray Analysis of the Structural and Dynamic Properties of  $BaFe_{12}O_{19}$  Hexagonal Ferrite at Room Temperature". *J. Sol. Sta. Chem*. 56. 1985. 171-181.

Q.A. Pankhurst, D.H. Jones, A.M. Morrish, X.Z. Zhou y A.R. Corradi. "Cation Distribution in Co-Ti Substituted Barium Ferrite". *Proceedings ICF-5*. 1989. 323-327.

Patente Hitachi Metals Co. Japón Kokai Tokkyo Koho Jpn. Pat. 80,157,216. Año 1980.

Patente Hitachi Metals Co. Japón Kokai Tokkyo Koho Jpn. Pat. 80, 33, 173. Año 1980.

M. Peris. "Contaminación Química: Cuatro Criterios de Evaluación del Agua". Universidad Politécnica de Valencia. 1988.

Philips Data Handbook. Magnetic Products. Permanent Magnets. Book Mao2. 1991.

V. Pillai, P. Kumar y D.O. Shah. "Magnetic Properties of Barium Ferrite Synthesized using a Microemulsion mediated Process". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 116, 1992. L299-L304.

E. Pollert. "Crystal Chemistry of Magnetic Oxides. Part I: General Problems-Spinels". *Prog. Crystal Growth and Charact.* 9. 1985. 263-323.

T.P. Prasad y A. Suryanarayana. "Oxidation of Ferrous Sulphate in Presence of Sodium Carbonate". *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 23. 1973. 711-715.

T.P. Prasad y V.V. Ramasastry. "Oxidation of Ferrous Hydroxide Suspensions I." *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 24. 1974. 769-775.

T.P. Prasad y V.V. Ramasastry. "Oxidation of Ferrous Hydroxide Suspensions II." *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 25. 1975. 695-699.

T.P. Prasad y V.V. Ramasastry. "Oxidation of Ferrous Hydroxide Suspensions III." *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 27. 1977. 409-414.

A.M. Pritchard y B.T. Mould. "Mössbauer Spectra of some Iron Compounds formed from Alkaline Solutions". *Corrosion Science*. 11. 1971. 1-9

S. Ram, H. Krihnan, K.N. Rai y K.A. Narayan. "Magnetic and Electrical Properties of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  modified  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  Hexagonal Ferrite". *Jap. J. Appl. Phys.* 28(4). 1989. 604-608.

V.V. Ramasastry, A. Suryanarayana, T.P. Prasad y B.R. Sant. "Iron Oxide Pigments: Part I: Methods of Preparation of Synthetic Red Iron Oxide". *J. Scient. Ind. Res.* 35. 1976. 168-171.

P. Ravindranathan y K.C. Patil. "A Low Temperature Path to the Preparation of Ultrafine Ferrites". *Am. Ceram. Soc. Bull.* 66[4]. 1987. 688-692.

---

R.T. Richardson. "A Convenient Method for the Small-Scale Preparation of Some Ferrites". *Journal of Materials Science*. 15. 1980. 2569-2572.

H.B. Ries. "Modern Mixing, Grinding and Pelletizing Procedures for the Preparation of Oxidic Raw Materials, especially for Ferrite Raw Materials". *Proceedings ICF-5*. 1989. 155-159.

R. Rituper. "Procesos de Regeneración de Baños Agotados de Decapado". *Ingeniería Química*. Julio 1990. 125-129.

G.H. Rupay y C.J. Jewell. "The Regeneration of Hydrochloric Acid from Waste Pickle Liquor using the Keramchemie/Lurgi Fluidized-Bed Reactor System". *CIM Bulletin*. Febrero 1975. 89-93

M.J. Ruthner. "Long Term Availability of Spray Roasted Iron Oxides for the Production of Ferrites". *Proceedings ICF-5*. 1989. 23-34.

M.J. Ruthner y O. Ruthner. "25 Years of Process Development in HCl Pickling and Acid Regeneration". *Iron and Steel Engineer*. Noviembre 1979. 36-39.

E. Sada, H. Kumazawa y H.M. Cho. "Formation of Fine Magnetite Particles by Oxidation of Aqueous Suspensions of Ferrous Hydroxide". *Can. J. Chem. Eng.* 68. 1990. 622-626.

H. Sakai, K. Hanawa y K. Aoyagi. "Preparation and Magnetic Properties of Barium Ferrite Fine Particles by the Coprecipitation Salt-Catalysis Method". *IEEE Transactions on Magnetics*. 28(6). 1992. 3355-3362.

V.K. Sankaranarayanan, Q.A. Pankhurst, D.P.E. Dickson y C.E. Johnson. "Ultrafine Particles of Barium Ferrite from a Citrate Precursor". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 120. 1993. 73-75.

F. Schneider y W. Rieman. "The Mechanism of Coprecipitation of Anions by Barium Sulphate". *J. Am. Chem. Soc.* 54(1). 1937.

B.T. Shirk y W. Buessem. "Magnetic Properties of Barium Ferrite Formed by Crystallization of a Glass". J. Amer. Ceram. Soc. 53. 1970. 192-196.

D.A. Skoog, D.M. West y F.J. Holler. "Química Analítica". Ed. McGraw-Hill. 6ª Edición. México. 1993. 37.

A. Soler y F. López-Mateos. "Estudio sobre la Oxiprecipitación de Disoluciones de Sulfato Ferroso". Ion 27 (306). 1967. 2-15

A. Soler, A. Bódalo y J. Sáez. "Aplicación del Contacto en Eyector a la Oxiprecipitación de Disoluciones Ferrosas. I. Generalidades y Mecanismo Global del Proceso". Ingeniería Química. Marzo 1977. 153-160.

A. Soler, A. Bódalo y J. Sáez. "Aplicación del Contacto en Eyector a la Oxiprecipitación de Disoluciones Ferrosas.II. Influencia de las Variables de Operación y Ajuste a Modelos Cinéticos". Ingeniería Química. Abril 1977. 167-175.

A. Soler, A. Bódalo y J. Sáez. "Aplicación del Contacto en Eyector a la Oxiprecipitación de Disoluciones Ferrosas. III. Características Químicas y Pigmentarias de los Precipitados Finales". Ingeniería Química. Mayo 1977. 209-221.

L. Stanciulea, J. Neamtu, M. Feder, E. Segal, P. Cristea y L. Gal "Considerations on the Sintering of Manganese-Zinc Ferrite for Power Applications". Journal of Materials Science Letters 11. 1992. 961-963.

J. Subrt, A. Solcova, F. Hanousek y A. Petrina. "Preparation of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hematite) by Oxidation Precipitation of Aqueous Solutions of Iron (III) Sulphate". Colletion of Czechoslovak Chemical Communications. 49. 1984. 2478-2485.

T. Sukuzi, T. Oguchi, Y. Kishimoto y N. Saito. "Ba Ferrite 8 mm. Tapes". Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 120. 1993. 25-27.

Y. Tamaura, P. Buduan y T. Katsura. "Studies in the Oxidation of Iron (II) Ion During the Formation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\alpha\text{-FeO(OH)}$  by Air Oxidation of  $\text{Fe(OH)}_2$  Suspensions". *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981. 1807-1811.

Y. Tamaura, M. Saturno, K. Yamada y T. Katsura. "The Transformation of  $\gamma\text{-FeO(OH)}$  to  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and Green Rust II in an Aqueous Solutions". *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 57. 1984. 2417-2421.

Y. Tamaura, T. Yoshida y T. Katsura. "The Synthesis of Green Rust II ( $\text{Fe}^{\text{III}}_1\text{-Fe}^{\text{II}}_2$ ) and its Spontaneous Transformation into  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ". *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 57. 1984. 2411-2416.

R.K. Tenzer. "Influence of Particle Size on the Coercive Force of Barium Ferrite Powders". *Journal of Applied Physics.* 34 (4). 1963. 1267-1268.

N.W. Thomas. "Crystal Structure-Physical Property Relationships in Perovskites". *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* 45(4). 1989. 337-344.

G.K. Tompson y B.J. Evans. "Magnetic Properties, Composition and Microstructures of High-Energy Product Strontium Hexaferrites". *Journal of Applied Physics.* 67(9). 1990. 4601-4603.

V.D. Townes, J.H. Fang y A.J. Perrotta. "The Crystal Structure and Refinement of Ferrimagnetic Barium Ferrite,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ". *Z. Kristallogr.* 125. 1967. 437-449.

A. Vian, F. López, C. Sáenz. "Morfología de los Productos de Oxiprecipitación de Disoluciones Ferrosas". *Ion.* 32. 1972. 585-593.

A. Vian, F. López, C. Sáenz. "Morfología de los Productos de Oxiprecipitación de Disoluciones Ferrosas". *Ion.* 32. 1972. 651-657.

A. Wadas, H.J. Hug, A. Moser y H.-J. Güntherodt. "Domain Structure of Ba Ferrite observed by Tunneling Stabilized Magnetic Force Microscopy". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 120, 1993, 379-382.

---

M.L. Wang, Z.W. Shih y C.H. Lin. "Kinetic Study of Producing Barium Hexaferrite from  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ba(OH)<sub>2</sub> by the Hydrothermal Method". In. Eng. Chem. Res. 31. 1992. 828-833.

D. West y A.D. Skoog. "Análisis Instrumental". 1980.

D. Wurmhuber. "A Process for Regeneration of Spent Hydrochloric Pickle Acid". Wire Industry Enero. 1978. 43-45.

L. Ximénez. "Espectroscopía de Absorción Atómica. Vol I, II." Ed. Publicaciones Analíticas. 1980.

I. Yasura, I. Hiroyuki, N. Yujiro y O. Keizo. "Preparation and Magnetic Property of Glassy Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>." Proceedings ICF-5. 1989. 797-801.

S. Yu, Z. Wu y Ch. Chen. "Iron Removal from Sulfuric Acid Solutions by Solvent Extraction with Mixtures of Extractants". Iron Control Hydrometallurgy. 16. 1986. 334-351.

H. Zagnazi, M. Malassis, P. Poix, J. Guille, J.C. Bernier y C. Chaumont. "Nouvelle Synthèse de l'hexaferrite de Baryum". Journal of Solid State Chemistry. 102. 1993. 40-53.

H. Zhai, Y. Xu, J. Lin, G. Yang, M. Lu, T. Jin, Z. Wang, B. Gu y S. Han. "Magnetic Anisotropy of Hexaferrites". Proceedings ICF-5. 1989. 473-478.

**ANEXOS**

**ANEXO I**



Figura AI.1.- Micrografia corrispondente al polvo precursor Ba2010



Figura AI.2.- Micrografia corrispondente al polvo precursor Ba2011

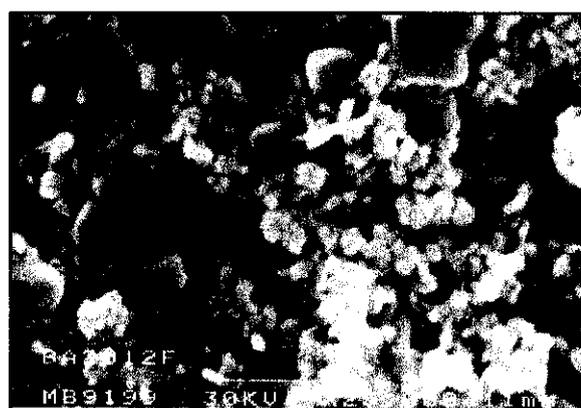


Figura AI.3.- Micrografia corrispondente al polvo precursor Ba2012

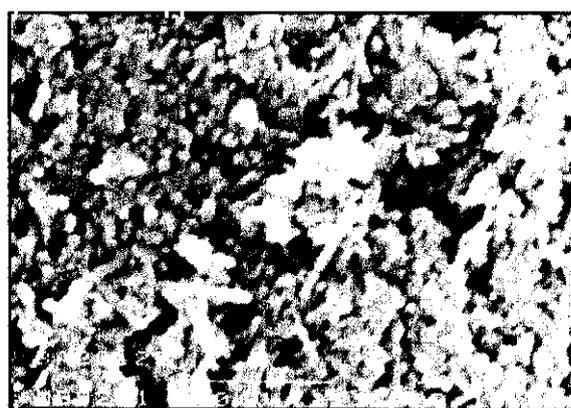


Figura AI.4.- Micrografia corrispondente al polvo precursor Ba2013

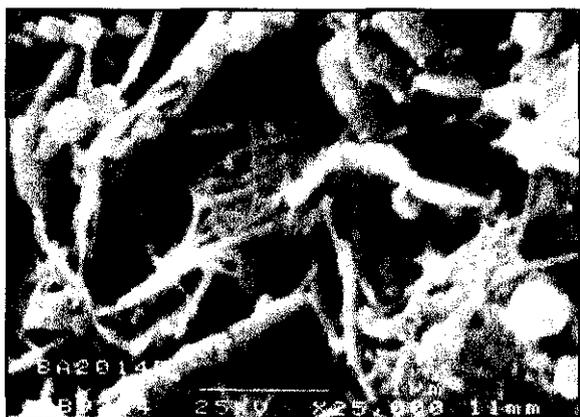


Figura AI.5.- Micrografia corrispondente al polvo precursor Ba2014

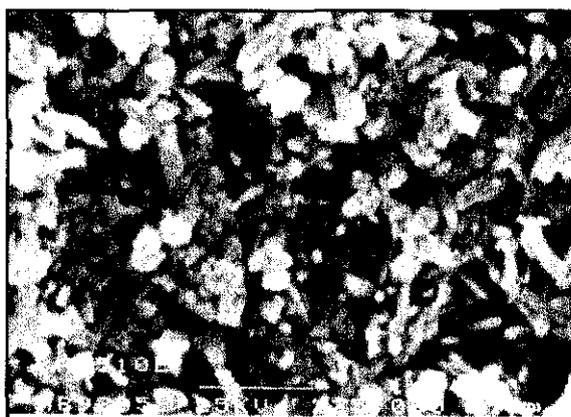


Figura AI.6.- Micrografia corrispondente al polvo precursor Ba4510

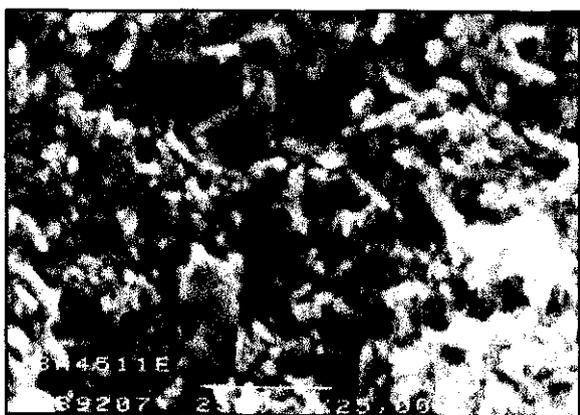


Figura AI.7.- Micrografia corrispondente al polvo precursor Ba4511

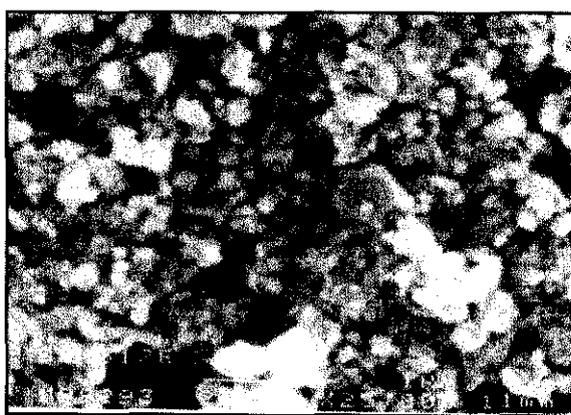


Figura AI.8.- Micrografia corrispondente al polvo precursor Ba4512



Figura AI.9.- Micrografia corrispondente al polvo precursor Ba4513

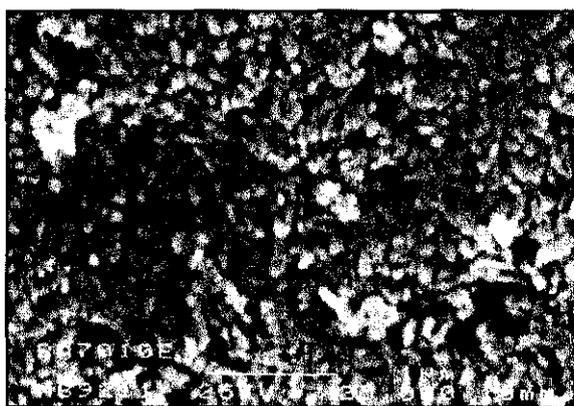


Figura AI.10.- Micrografia corrispondente al polvo precursor Ba7010

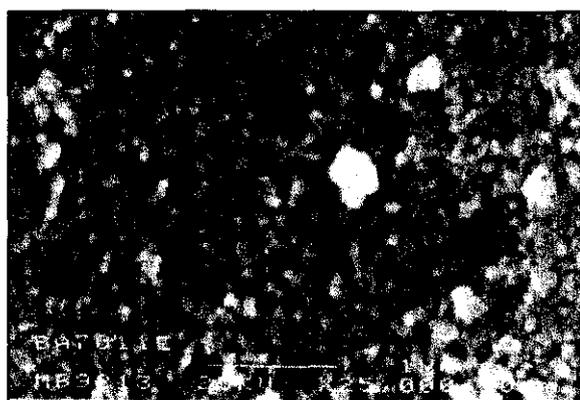


Figura AI.11.- Micrografia corrispondente al polvo precursor Ba7011

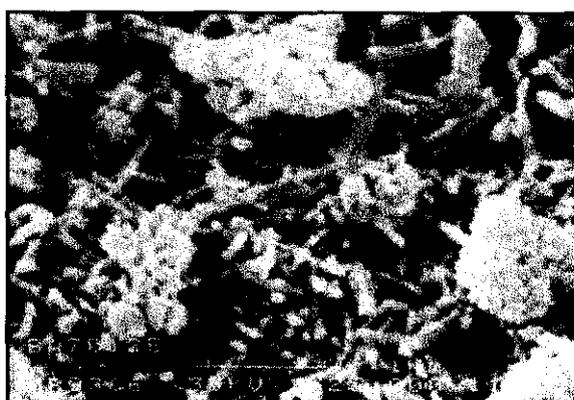


Figura AI.12.- Micrografia corrispondente al polvo precursor Ba7012



Figura AI.13.- Micrografia corrispondente al polvo precursor Ba7013

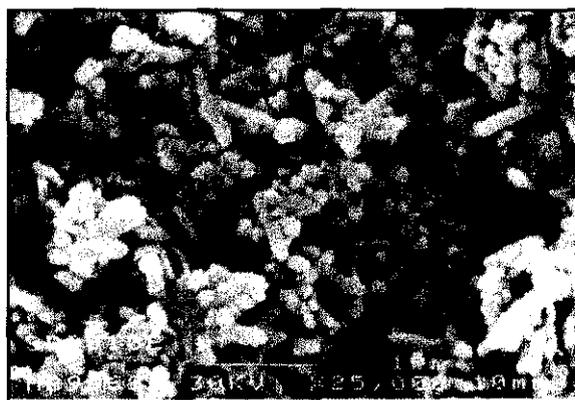


Figura AI.14.- Micrografia corrispondente al polvo precursor Sr2010

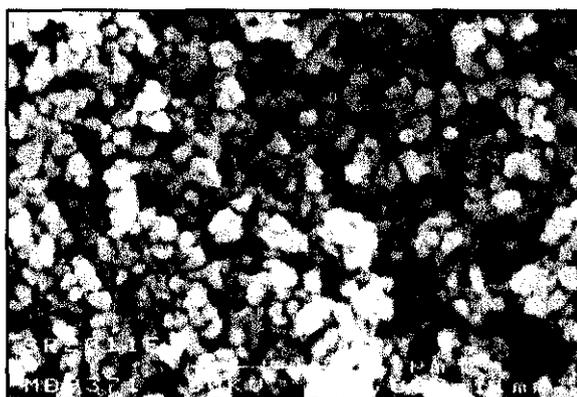


Figura AI.15.- Micrografia corrispondente al polvo precursor Sr2011

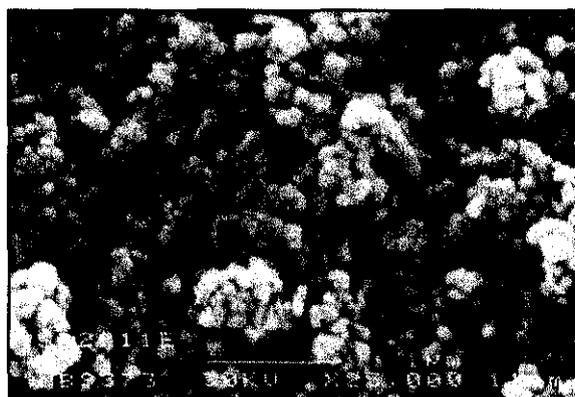


Figura AI.116.- Micrografia corrispondente al polvo precursor Sr2012

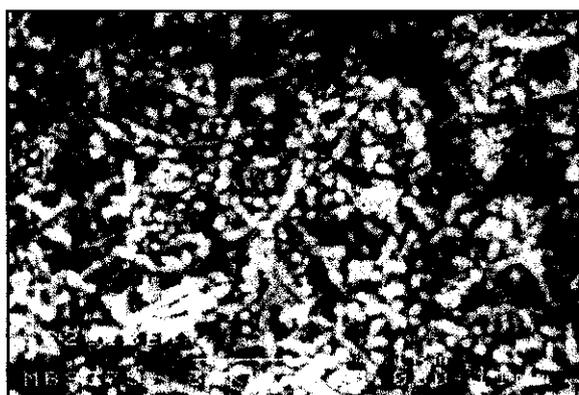


Figura AI.17.- Micrografia correspondiente al polvo precursor Sr2013

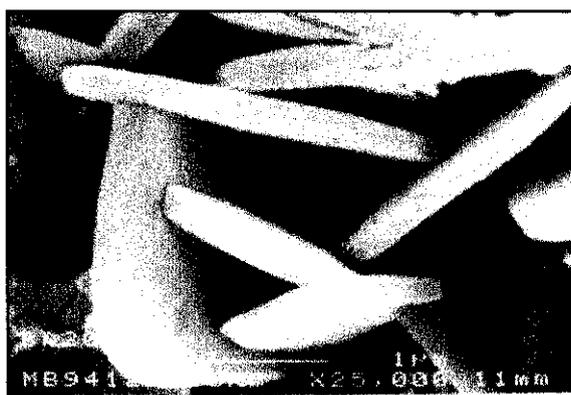


Figura AI.18.- Micrografia correspondiente al polvo precursor Sr2014

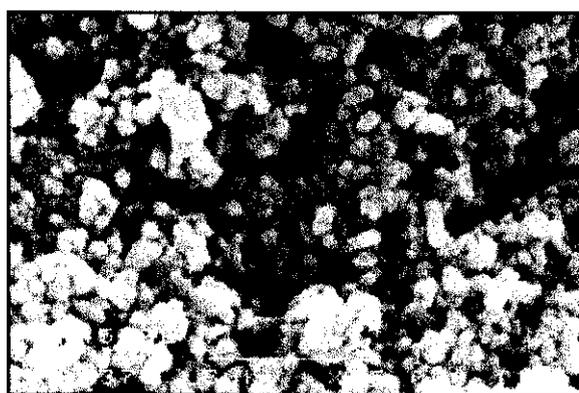


Figura AI.19.- Micrografia correspondiente al polvo precursor Sr4510

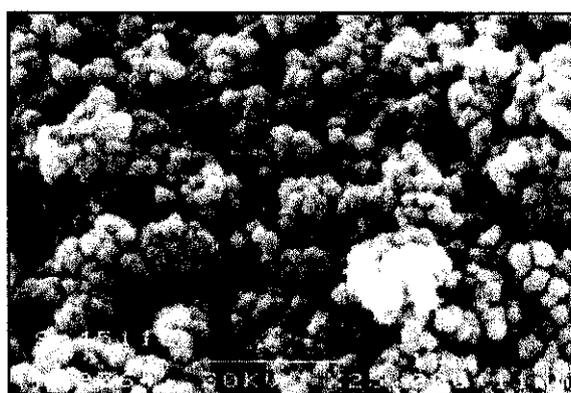


Figura AI.120.- Micrografia correspondiente al polvo precursor Sr4511

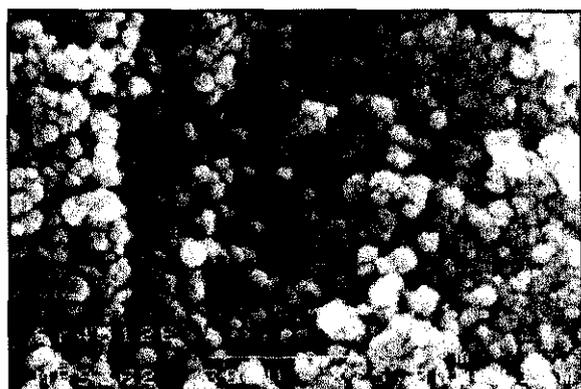


Figura AI.21.- Micrografia corrispondente al polvo precursor Sr4512



Figura AI.22.- Micrografia corrispondente al polvo precursor Sr4513

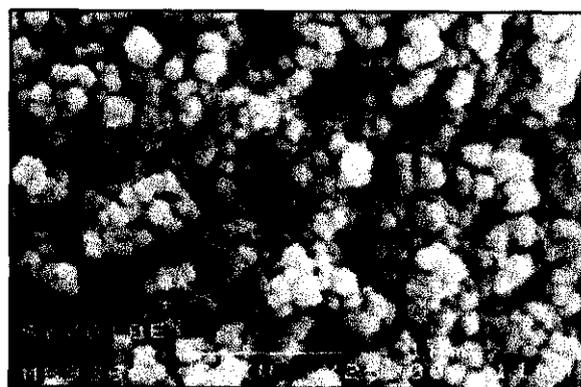


Figura AI.23.- Micrografia corrispondente al polvo precursor Sr7010

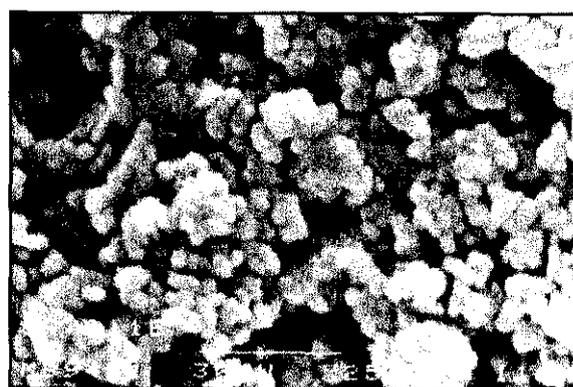


Figura AI.124.- Micrografia corrispondente al polvo precursor Sr7011



Figura A1.25.- Micrografia corrispondente al polvo precursor Sr7012



Figura A1.26.- Micrografia corrispondente al polvo precursor Sr7013

**ANEXO II**

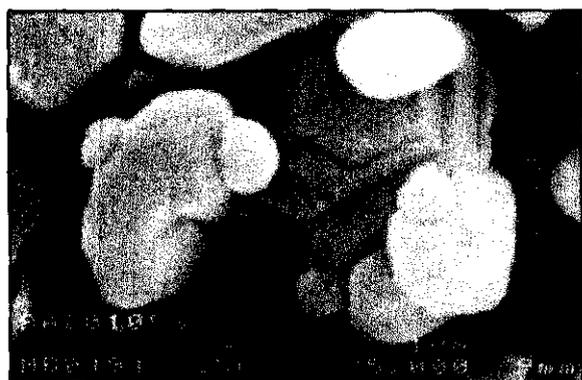


Figura AII.1.- Micrografia correspondiente a la hexaferrita preparada con el polvo precursor Ba2010

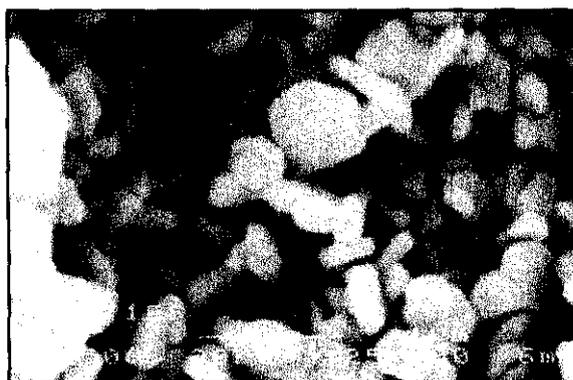


Figura AII.2.- Micrografia correspondiente a la hexaferrita preparada con el polvo precursor Ba2011

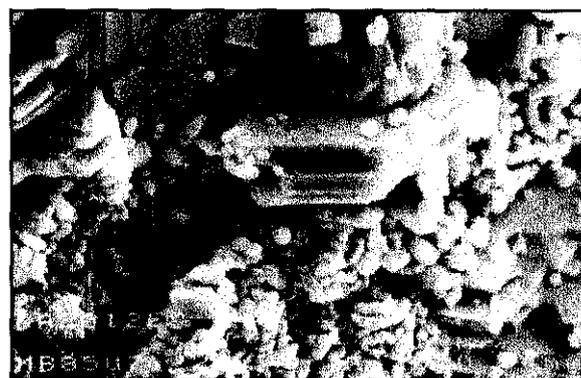


Figura AII.3.- Micrografia correspondiente a la hexaferrita preparada con el polvo precursor Ba2012

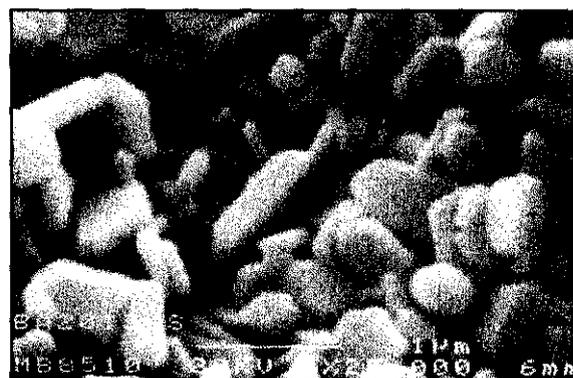


Figura AII.4.- Micrografia correspondiente a la hexaferrita preparada con el polvo precursor Ba2013



Figura AII.5.- Micrografía correspondiente a la hexaferrita preparada con el polvo precursor Ba2014

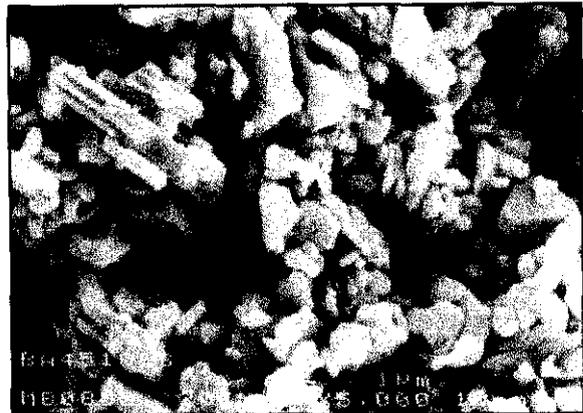


Figura AII.6.- Micrografía correspondiente a la hexaferrita preparada con el polvo precursor Ba4510



Figura AII.7.- Micrografía correspondiente a la hexaferrita preparada con el polvo precursor Ba4511

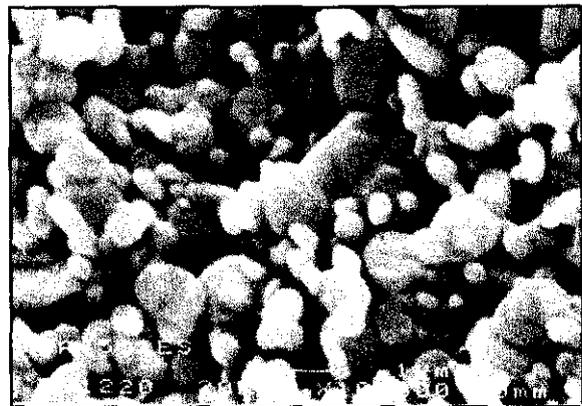


Figura AII.8.- Micrografía correspondiente a la hexaferrita preparada con el polvo precursor Ba4512



Figura AII.9.- Micrografía correspondiente a la hexaferrita preparada con el polvo precursor Ba4513



Figura AII.10.- Micrografía correspondiente a la hexaferrita preparada con el polvo precursor Ba7010

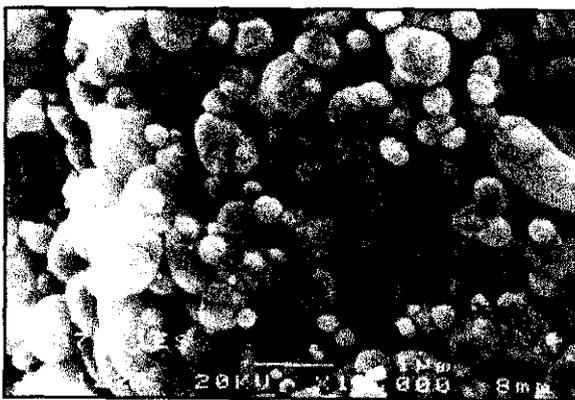


Figura AII.11.- Micrografía correspondiente a la hexaferrita preparada con el polvo precursor Ba7011

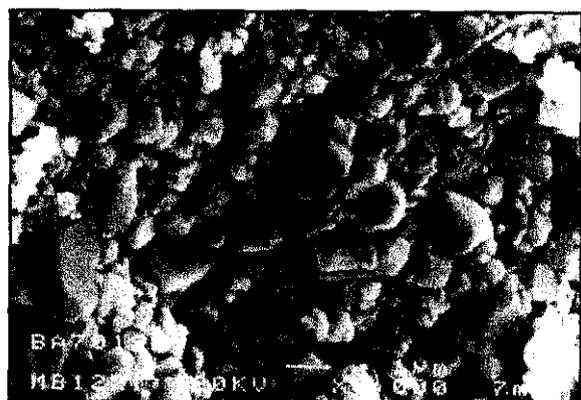


Figura AII.12.- Micrografía correspondiente a la hexaferrita preparada con el polvo precursor Ba7012

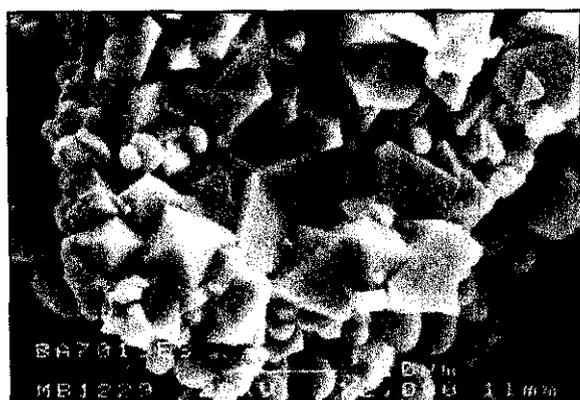


Figura AII.13.- Micrografía correspondiente a la hexaferrita preparada con el polvo precursor Ba7013

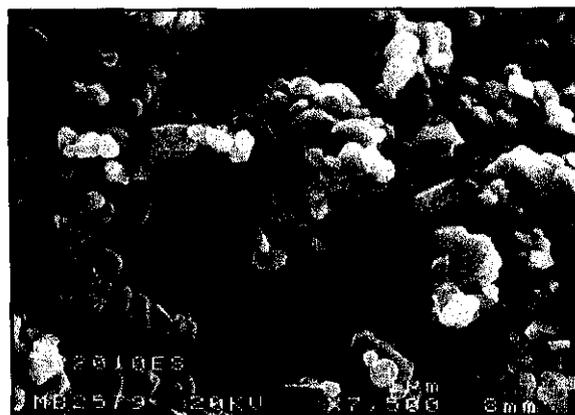


Figura AII.14.- Micrografía correspondiente a la hexaferrita preparada con el polvo precursor Sr2010

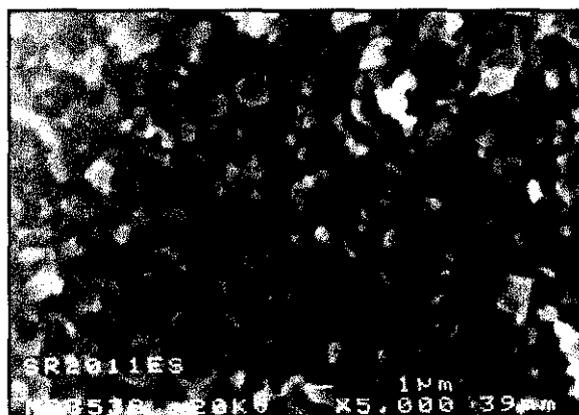


Figura AII.15.- Micrografía correspondiente a la hexaferrita preparada con el polvo precursor Sr2011



Figura AII.16.- Micrografía correspondiente a la hexaferrita preparada con el polvo precursor Sr2012



Figura AII.17.- Micrografía correspondiente a la hexaferrita preparada con el polvo precursor Sr2013



Figura AII.18.- Micrografía correspondiente a la hexaferrita preparada con el polvo precursor Sr2014

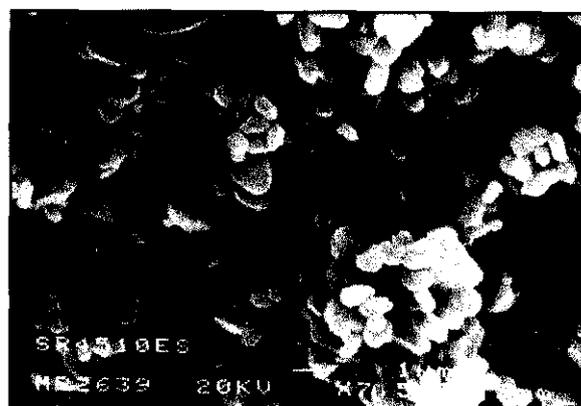


Figura AII.19.- Micrografía correspondiente a la hexaferrita preparada con el polvo precursor Sr4510



Figura AII.20.- Micrografía correspondiente a la hexaferrita preparada con el polvo precursor Sr4511

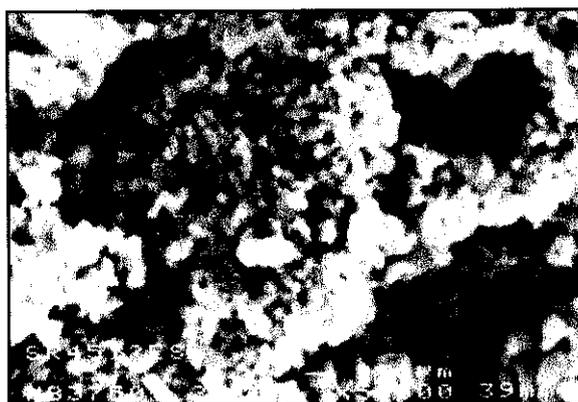


Figura AII.21.- Micrografía correspondiente a la hexaferrita preparada con el polvo precursor Sr4512

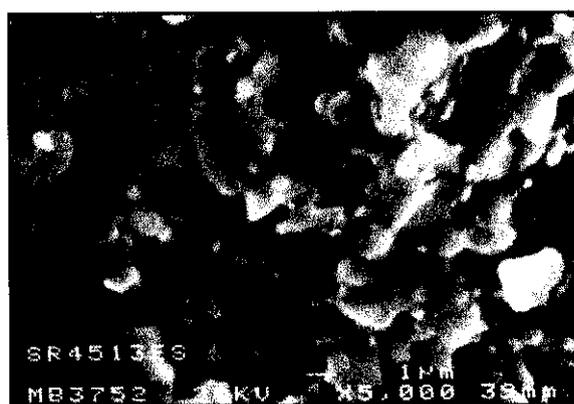


Figura AII.22.- Micrografía correspondiente a la hexaferrita preparada con el polvo precursor Sr4513

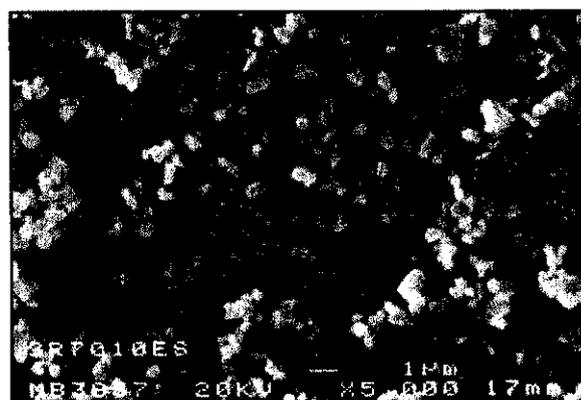


Figura AII.23.- Micrografía correspondiente a la hexaferrita preparada con el polvo precursor Sr7010

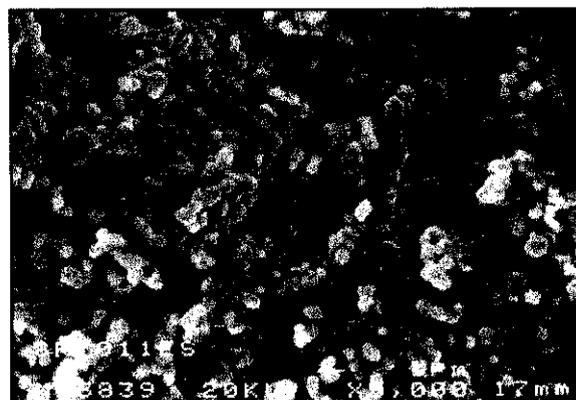


Figura AII.24.- Micrografía correspondiente a la hexaferrita preparada con el polvo precursor Sr7011

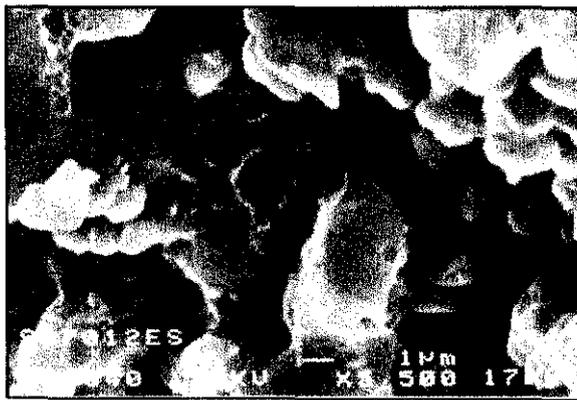


Figura AII.25.- Micrografía correspondiente a la hexaferrita preparada con el polvo precursor Sr7012

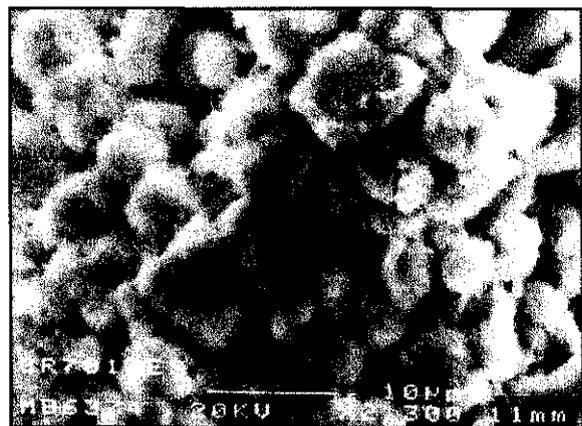


Figura AII.26.- Micrografía correspondiente a la hexaferrita preparada con el polvo precursor Sr7013