INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

E. S. I. Q. I. E.

SECCION DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACION

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA METALURGICA

"OBTENCION Y CARACTERIZACION DE FERRITAS BASE Ni A PARTIR DE PILAS SECUNDARIAS Ni/HM GASTADAS MEDIANTE PRECIPITACION Y CALCINACION"

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERIA METALURGICA

PRESENTA:

Iván Reguera Pérez

Directora de Tesis:
Dra. Elia Guadalupe Palacios Beas

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de **México, D.F.** el día **02** del mes **de diciembre** del año **2011**, el que suscribe **Iván Reguera Pérez** alumno del Programa de **Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica** con número de registro **A100027**, adscrito a **la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación - E.S.I.Q.I.E.**, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de la **Dra. Elia Guadalupe Palacios Beas** y cede los derechos del trabajo intitulado **"OBTENCION Y CARACTERIZACION DE FERRITAS BASE Ni A PARTIR DE PILAS SECUNDARIAS Ni/HM GASTADAS MEDIANTE PRECIPITACION Y CALCINACION"**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección: **duende_ivan00@hotmail.com** . Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Ing. Iván Reguera Pérez

SIP-14

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 12:00 horas del día 25 del mes de Noviembre del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada:

"OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE FERRITAS BASE Ni A PARTIR DE PILAS SECUNDARIAS Ni/HM GASTADAS MEDIANTE PRECIPITACIÓN Y CALCINACIÓN"

Presentada por el alumno:

REGUERA	PÉREZ	IVÁN
Apellido paterno	Apellido materno	Nombre(s)

Con registro: A 1 0 0 0 2 7

aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

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

LA COMISIÓN REVISORA

Director(a) de tesis

DRA. ELIA GUADALUPE PALACIOS BEAS

DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA

DRA. MARÍA DE LOS ÁNGELES HERNÁNDEZ PÉREZ

DR. CARLOS GÓMEZ YÁÑEZ

DR. RICARDO GERARDO SÁNCHEZ ALVARADO

DR. ELÍAS RANGEL SALINAS

SECRETARIA DE EDUCACIÓN PÚBLICA INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL ESTADOS UNIDOS MEXICANOS MÉXICO, D.F.

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO

INDICE GENERAL

Sección	Página
Resumen	5
Capítulo I – Introducción	7
Capítulo II – Antecedentes	9
2.1 Pilas, Problemática y Tratamiento	9
2.1.1 Problemática	11
2.1.2 Tratamiento de las Pilas de desecho	12
2.2 Estado del Arte	14
2.2.1 Tratamiento de Pilas	14
2.2.2 Síntesis y Caracterización de Ferritas	17
2.2.3 Efecto de los elementos divalentes	19
2.3 Ferritas	22
Capítulo III – Desarrollo Experimental	25
3.1 Lixiviación del material electródico	27
3.2 Precipitación de Precursores	28
3.3 Calcinación de Precursores	30
3.4 Caracterización	30
Capítulo IV – Resultados y Discusión	33
4.1 Lixiviación del material electródico	33
4.2 Precipitación de Precursores	36
4.3 Caracterización de ferritas	42
4.3.1 Espectroscopia de infrarrojo	42
4.3.2 Difracción de rayos X	43
4.3.3 Análisis Químico	45
4.3.4 Microscopia Electrónica de Barrido	48
4.3.5 Ciclos de Histéresis	51
4.3.6 Determinación de la Temperatura de Curie	52
Capitulo V – Conclusiones	55
Referencias	57

RESUMEN

Las pilas níquel hidruro metálico contienen níquel, cobalto y otros metales valiosos en menores cantidades. Por lo tanto el reciclaje de estas pilas es importante no solo por motivos ecológicos sino por razones económicas también. Los procesos hidrometalúrgicos son muy utilizados para la recuperación de Ni, Co, Cd y otros metales de las pilas níquel hidruro metálico, por lo que generalmente se realizan lixiviaciones acidas al material electródico para extraer estos valores. Para la obtención del producto final se llevan a cabo diversas etapas y procesos, en los que destaca la precipitación, ya que es un método muy utilizado por muchos investigadores debido a sus altos porcentajes de eficiencia y por ser un proceso simple y barato para recuperar metales. Las ferritas son materiales ampliamente usados en la industria electrónica debido principalmente a sus propiedades magnéticas, estabilidad química y fácil mecanización, con formula general MFe_2O_4 donde M representa uno o más metales divalentes y cristaliza en un sistema cubico.

En base a lo anterior, el objetivo de este trabajo de tesis es la síntesis y caracterización de ferritas base Ni a partir de pilas níquel hidruro metálico mediante la lixiviación del material electródico, precipitación de precursores y finalmente la calcinación para la obtención del producto final, como una posible alternativa para el tratamiento y reciclaje de pilas Ni/HM.

H_2SO_4 fue utilizado para lixiviar el material electródico de las pilas, analizando el efecto de la concentración del acido (1 y 2M) y la temperatura de lixiviación (50 y 80°C) sobre el porcentaje de recuperación de los metales contenidos. La relación Fe:Me fue ajustada a 2:1 para la precipitación de precursores de la ferrita que de acuerdo a espectroscopia de infrarrojo (IR); se trata de sulfatos, hidróxidos y carbonatos, los cuales fueron obtenidos utilizando NH_4HCO_3 y NH_4OH como agentes precipitantes, posteriormente se analizo el efecto de la temperatura de calcinación (700 y 900°C) sobre la formación de la fase espinel. Difracción de rayos X (DRX) revela que a partir de 700 °C se tiene presente la ferrita como única fase presente. Para la caracterización de los productos calcinados se utilizo un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), un Magnetómetro de muestra Vibrante (VSM) un espectrómetro de Absorción Atómica (AA) y una termobalanza para la determinación de la Temperatura de Curie (TC). Los resultados indican que la temperatura de calcinación afecta principalmente las propiedades magnéticas de la ferrita, ya que las muestras tratadas térmicamente a 900 °C presentan un tamaño promedio de partícula de 265nm, una TC= 508°C y una saturación de magnetización de 29.22 emu/g.

ABSTRACT

Nickel metal hydride batteries contain nickel, cobalt and other valuable metals to a lesser extent. Therefore, recycling Ni/HM batteries is important not only for environmental reasons but for economic ones also. Hydrometallurgical processes are widely used for the recovery of Ni, Co, Cd and other metals from nickel metal hydride batteries, so usually performed acid leaching to extract the electrode material values. To obtain the final product are carried out various stages and processes, most notably precipitation, as it is a method widely used by many researchers because of its high rates of efficiency and be simple and inexpensive process to recover metals . Ferrites are widely used materials in the electronics industry mainly due to their magnetic properties, chemical stability and easy to machine, in general formula wherein M represents MFe_2O_4 one or more divalent metals and crystallizes in a cubic system.

Based on the foregoing, the aim of this thesis is the synthesis and characterization of Ni based ferrites from nickel metal hydride batteries using the electrode material leaching, precipitation of precursors and finally calcination to obtain the final product as a possible alternative for the treatment and recycling of Ni/HM.

H_2SO_4 was used to leach the battery electrode material, analyzing the effect of acid concentration (1 and 2M) and the leaching temperature (50 and 80 °C) on the percentage recovery of metals content. The ratio Fe:Me was set to 2:1 for the precipitation of precursors of ferrite, according to infrared spectroscopy (IR) were sulfates, hydroxides and carbonates, which were obtained using NH_4HCO_3 and NH_4OH as precipitating agents subsequently analyzed the effect of calcination temperature (700 and 900 °C) on the formation of spinel phase. X-ray diffraction (XRD) reveals that from 700 °C is present as a single phase ferrite present. For characterization of the calcined product was used a Scanning Electron Microscope (SEM), a vibrating sample magnetometer (VSM) atomic absorption spectrometer (AA) and a thermobalance to determine the Curie temperature (TC). The results indicate that the calcination temperature affects mainly the magnetic properties of the ferrite, since the samples heat treated at 900 °C have an average particle size of 265nm, a TC = 508 °C and a saturation magnetization of 29.22 emu/g.

CAPITULO I

INTRODUCCION

El uso de pilas y baterías ha ido en aumento en los últimos años, debido a que permite mantener el funcionamiento de diversos aparatos portátiles tales como celulares, relojes, cámaras, computadoras etc. Sin embargo, la gran ventaja de autonomía en estos elementos galvánicos también conlleva una contaminación importante al medio ambiente por los metales que los componen. Las baterías níquel hidruro metálico (Ni/HM) presenta la ventaja de reducir hasta 300 veces o más el volumen desechado de pilas primarias, sin embargo los elementos presentes en estas pilas son mas tóxicos; motivo suficiente para contemplar la implementación de programas para la recolección y reciclaje de este tipo de pilas. El níquel y el cobalto son los metales que se encuentran en mayor proporción en el material electródico de las pilas níquel hidruro metálico.

El tratamiento de las pilas es una excelente alternativa para reciclar y de esta forma darle una utilidad a materiales desechados, con la finalidad de disminuir la explotación de recursos naturales y también reducir la

contaminación. Actualmente pocos son los países que han implementado normas para el tratamiento y confinamiento de las pilas de desecho.

Actualmente pocas son las empresas que se encargan en recibir residuos tóxicos provenientes de las pilas, por hacerlo se cobra entre 1.5 y 2 dólares por kilogramo. Además de que estos residuos tóxicos poseen metales valiosos, por ejemplo, el níquel, que se vende a unos 200 pesos el kilogramo de níquel electródico, además México no cuenta con minas para la extracción de este metal. Países como Canadá, Cuba y Rusia son los que cubren cerca del 70% de la demanda mundial de dicho elemento.

Por lo anterior, en el presente trabajo se obtuvieron ferritas base Ni a partir de pilas de desecho níquel hidruro metálico (Ni/HM) mediante lixiviación, precipitación y calcinación, por lo cual fue necesario controlar parámetros tales como; concentración y temperatura de agente lixiviante, concentración de agente precipitante, tiempo de añejamiento y finalmente la temperatura de calcinación.

CAPITULO II

ANTECEDENTES

2.1 PILAS, PROBLEMÁTICA Y TRATAMIENTO

Las pilas son elementos galvánicos que por medio de una reacción química producen energía eléctrica; de acuerdo a la reacción involucrada, se clasifican en primarias y secundarias. En las pilas primarias la reacción que se lleva a cabo es irreversible, por lo que se agotan una vez que la energía química se ha convertido por completo en energía eléctrica. En las pilas secundarias, la reacción es reversible, por lo que su vida útil comprende múltiples ciclos de carga/descarga. En la tabla 2.1 se presentan las características principales de las pilas secundarias más utilizadas[1,2,3,4,5,6].

En particular, las baterías de nueva tecnología Ni-Cd y Ni-MH, que aparecieron en el mercado mexicano a finales de la década de 1990, se utilizan en aplicaciones que requieran un consumo elevado de energía. Su vida útil comprende múltiples ciclos de carga y descarga, pudiendo alcanzar hasta quince años de duración si ambas operaciones se realizan de forma correcta. Adicionalmente, presenta la ventaja de que mantiene

la tensión constante durante todo el periodo de uso. Por ello, aunque su precio es elevado, con el tiempo resultan más baratas que las pilas primarias[3,4,6].

Tabla 2.1 Tipos de Pilas secundarias

Tipo	Descripción	Usos	Cargas
Ni/Cd	No tienen mercurio pero tienen cadmio que también es un metal peligroso.	Celulares, computadoras, filmadoras, productos inalámbricos y herramientas de poder.	500
Ni/HM	Son una variación de las pilas Ni/Cd, donde el cadmio es reemplazado por una aleación metálica.	Productos inalámbricos, herramientas de poder, computadores y celulares.	1000
Pb/ácido	Cátodo de óxido de plomo, ánodo de plomo y ácido sulfúrico.	Automóviles.	1000
Ión-Li	Anodo de grafito y cátodo de óxido de cobalto y óxido de manganeso.	Celulares y computadoras.	4000
Li-polímero	Son una variación de las pilas de ión Li, tienen un tamaño reducido, gran potencia y duración.	Manos libres bluetooth, celulares, etc.	5000

De acuerdo a las reacciones de electrodo que se llevan a cabo en las pilas Ni/HM:

Cátodo: $NiOOH + H_20 + e^- \leftrightarrows Ni(OH)_2 + OH^-$

Anodo $MH + OH^- \leftrightarrows M + H_2O + e^-$

el material electródico de las baterías Ni-HM descargadas contiene hidróxido de níquel y una aleación en polvo, además de una placa porosa de níquel y una rejilla metálica, donde están soportados los materiales activos del cátodo y el ánodo respectivamente[7]. Nominalmente, la aleación contiene Ni, Co y tierras raras; sin embargo, su composición varía de acuerdo a la fuente consultada[6].

2.1.1 Problemática

La problemática del desecho indiscriminado de pilas agotadas incluye la contaminación de suelos y mantos acuíferos, la toxicidad de sus componentes y el agotamiento de recursos primarios. Metales como Ni, Cd, Pb, Hg y Li, así como los compuestos a que dan origen, se pueden encontrar en cantidades mínimas en los tejidos de los organismos que integran los diferentes ecosistemas, incluido el organismo humano, además de los contaminantes procedentes de otras fuentes[3,4,5]. La implementación de procesos efectivos de reciclaje, entonces, es relevante para los Sectores Ambiental, de Salud Pública y Productivo.

Estudios realizados en el Instituto Nacional de Ecología, señalan que entre 1960 y 2003 en México se desecharon 635 mil toneladas de baterías; estas pilas contienen grandes cantidades de contaminantes, como dióxido de manganeso, mercurio, níquel, cobalto cadmio y compuestos de litio, casi una tercera parte del volumen total de estos desechos[8]. Níquel, cadmio y cobalto son los metales que se encuentran en mayor proporción en el material electródico de las pilas Ni-HM. El efecto adverso más común de exposición al níquel en seres humanos es una reacción alérgica. Entre el 10 y 15% de la población es sensible a él. Con menor frecuencia, algunas personas que son sensibles a este

metal sufren ataques de asma luego de períodos de exposición largos. La ingesta de agua con altos niveles de este elemento ocasiona dolores de estómago y efectos adversos en la sangre y los riñones[3,4,5]. Por otro lado, respirar cadmio en altas dosis produce graves lesiones en los pulmones; cuando se ingiere, generalmente se acumula en los riñones; una vía importante es la ingesta de agua contaminada y de alimentos que contienen cadmio; casi todo alimento tiene cadmio en bajos niveles[3,4].

2.1.2 Tratamiento de las pilas de desecho.

Actualmente, pocos son los países que tienen implementadas normas y leyes para el tratamiento o confinamiento de pilas de desecho; por ejemplo, en España existe desde hace años campañas en las escuelas en las que se exhorta a los alumnos a llevar pilas usadas para su acopio[8,9]. En Madrid y en otras ciudades hay recipientes especiales en las calles y el gobierno participa con empresas que se dedican al reciclaje de baterías. En Argentina las pilas desechadas son encapsuladas con cemento y hormigón en forma rectangular y cilíndrica, y estas capsulas son utilizadas como bancos en parques públicos[10]. En el mundo son solo 6 países los que cuentan con plantas recicladoras de pilas secundarias, México, Estados Unidos, Japón, Alemania, Suecia y dos en Francia[8,10].

En México, también se han implementado programas para el acopio de pilas, tanto por parte del gobierno como de algunas empresas privadas. El programa "manejo responsable de pilas", que se inició en febrero del 2007, forma parte de las acciones con las que en el Distrito Federal se busca la ampliación real de estrategias que permitan proteger el relleno sanitario Bordo Poniente y fomentar actividades productivas asociadas al manejo responsable de los residuos sólidos; consiste básicamente en la adaptación de contenedores para el almacenamiento temporal de todo

tipo de pilas de desecho, en 250 Columnas Informativas y Turísticas alrededor de la ciudad. De acuerdo con la información proporcionada a los Medios, una empresa privada (IMU) es la encargada de recolectar los desechos. Se menciona que algunos tipos de pilas podrían ingresar a un sistema de reciclaje, siempre y cuando se cuente con un esquema tecnológico para su reaprovechamiento; en caso contrario, los desechos serán enviados a Mina, Nuevo León para su confinamiento final [(11)].

La empresa Enertec México, es la principal empresa de reciclaje de baterías de automóviles en México, localizada en el municipio de Ciénega de flores, Nuevo León, las baterías pasan por un proceso de trituración para separar sus componentes y ser tratados por otras técnicas para la recuperación de polipropileno, plomo metálico y oxido de plomo[(10)]. En 1999 la empresa Motorola por su parte también intento contribuir al reciclaje de las baterías de celular, exportándolas de Nuevo León a Estados Unidos por medio de la empresa RIMSA, fracasando debido a los elevados costos de trasporte y al exceso de trámites administrativos[(10)].

Actualmente pocas son las empresas que se encargan en recibir residuos tóxicos provenientes de las pilas, por hacerlo se cobra entre 1.5 y 2 dólares por kilogramo[(8)]. Además de que estos residuos tóxicos poseen metales valiosos, por ejemplo, el níquel, que se vende a unos 200 pesos el kilogramo de níquel electródico, además México no cuenta con minas para la extracción de este metal. Países como Canadá, Cuba y Rusia son los que cubren cerca del 70% de la demanda mundial de dicho elemento[(12)]. Otros metales también aprovechables son el cobalto, cadmio, zinc, manganeso y mercurio, este último sigue siendo muy utilizado en termómetros y manómetros con mucha demanda por encima de aparatos digitales que muchas veces cuestan 10 veces más[(8)].

2.2 ESTADO DEL ARTE

2.2.1 Tratamiento de Pilas de desecho

En la actualidad existen muchos procesos realizados por las universidades y centros de investigación en donde se reporta la recuperación de algunos metales de las pilas agotadas de desecho[13-34], tales como Níquel, Cobalto, Cadmio, Manganeso, Zinc, tierras raras entre otros. Las técnicas tradicionales para el tratamiento de estas pilas son principalmente procesos pirometalurgicos e hidrometalúrgicos, los cuales siguen en investigación.

Los procesos pirometalurgicos son de los procesos más usados para el reciclaje de baterías, estos consisten básicamente en una volatilización de los metales contenidos a elevadas temperaturas seguidas de una etapa de condensación[13]. Por este método Wang et al[17] recuperaron níquel y cobalto a partir de baterías Ni/HM.

Los procesos hidrometalúrgicos han llegado a ser estables y eficientes para la recuperación de metales a partir de baterías de desecho[14-16,19-34]. En estos procesos, las pilas generalmente pasan por una etapa de desmantelamiento y posteriormente diferentes ácidos son usados para la lixiviación del material electródico[13], por ejemplo, muchos investigadores usan acido sulfúrico[13-16,28-31] entre otros ácidos como HCl[13,14,30-32] y HNO_3[13,14]. Estos ácidos en bajas concentraciones son capaces de disolver el contenido metálico de las pilas gastadas incrementando la temperatura y tiempos de lixiviación.Las lixiviaciones acidas son procesos factibles para recuperar casi el 100% de los metales contenidos. *Nogueira et al*[15] lixiviaron baterías Ni-Cd a 95°C durante 4 horas con acido sulfúrico en concentración 2.5M y reportan que el Ni contenido en las baterías bajo esas condiciones fue totalmente lixiviado. El 98% de tierras raras fue lixiviado a 90°C por 4 horas con 2M de

H_2SO_4[16], mientras que *Li et*[19] para el mismo porcentaje de recuperación de tierras raras, cobalto y níquel usaron 3M de H_2SO_4 a 95°C durante el mismo tiempo. Un trabajo similar fue el realizado por Sakultung et al[14], en donde utilizaron ácidos tales como H_2SO_4, HCl y HNO_3 para la lixiviación del níquel y cobalto del material electródico de baterías gastadas. El ácido clorhídrico obtuvo un porcentaje de lixiviación mayor al de los otros dos ácidos empleados para ambos metales extraídos.

Una vez realizada la lixiviación del material electródico, muchas técnicas son usadas para la obtención del producto final, entre estas técnicas destacan; extracción por solventes[19-21,26,34], precipitación[24,25,33], electrolisis[22,23], entre otras[18].

El proceso de extracción por solventes es usado para la recuperación de metales contenidos en las pilas de desecho por muchos investigadores[19-21,26,34]. Primero, las pilas pasan por una lixiviación acida, y generalmente Cyanex 272 es usado como extractante para la recuperación de los metales presentes[19-21,34]. *Li et al*[19] separaron casi por completo el Mn, Zn y las tierras raras del níquel y del cobalto contenido en las pilas con 20% de P_2O_4, y posteriormente el cobalto fue fácilmente separado del níquel por extracción por solventes con 20% de Cyanex 272. Los resultaos muestran un porcentaje de extracción para los metales mayor al 98%. Usando el mismo agente extractante (Cyanex 272), *Provazi et al*[20] extrajeron el 99% de Zn, 90% de tierras raras, 88% de Mn y Co, y el 85% de Ni. Otros agentes extractantes base fosforo son usados tales como TOPS 99, Cyanex 923, Cyanex 301, todos diluidos en keroseno según lo reportado por *Ramachandra et al*[34], en donde reportan un porcentaje del 99.9% para la recuperación del Ni, Co y Cd.

El método de electrolisis fue usado para la recuperación de Ni y Cd a partir de baterías Ni-Cd agotadas[22,23]. *Rudnik et al*[23] reportan una eficiencia de recuperación de los metales del 92% y 67% para el Cd y el Ni respectivamente. Primeramente las pilas pasan por una etapa de desmantelamiento, seguida de una lixiviación con H_2SO_4 (adición de H_2O_2), una electroganancia del Cd a 100 A/m^2, precipitación de $Fe(OH)_3$ y finalmente electroganancia del Ni a 400A/m^2 en un pH igual a 9. Otro trabajo similar es el presentado por *Mayen-Mondragon et al*[22] en donde se reporta un 90% de recuperación del Cd usando un electrodo del mismo metal en diferentes ácidos (HCl, HNO_3 y H_2SO_4). Los resultados obtenidos muestran que a 200mV en un medio de acido clorhídrico se favorece la depositacion del Cd(II) sobre el electrodo de Cd.

Otro método también muy usado para la recuperación de metales a partir de pilas de desecho es el de precipitación, el cual es muy recurrido por muchos investigadores por sus altos porcentajes de eficiencia y por ser un método simple y barato para separar metales[13,24,25,33]. El Zn y el Mn precipitan en diferentes valores de pH, alrededor de 6.5 para $Zn(OH)_2$ y 10 para $Mn(OH)_2$. Ferella et al[24] reportan la precipitación de oxalatos de Mn y Zn con acido cítrico como agente precipitante, primeramente las pilas pasan por una etapa de lixiviación con acido sulfúrico y posteriormente los metales de interés son precipitados. Los resultados muestran un porcentaje de recuperación superior al 97%. Existen también trabajos realizados en donde se reporta la obtención de $(Mn,Zn)Fe_2O_4$ a partir de pilas alcalinas de desecho mediante precipitación y calcinación. Por ejemplo, Kim et al[25] lixiviaron durante 60 minutos el material electródico con acido sulfúrico en concentración 2M para posteriormente ajustar la relación estequiométrica de Mn:Zn:Fe igual a 1:1:4 añadiendo los metales en forma de sulfatos. En el trabajo se investigo el efecto del pH sobre la

precipitación de la ferrita Mn,Zn. En un pH igual a 12 se encontró la precipitación de la fase espinel con tamaño de partícula igual a 20nm. La saturación magnética en el polvo obtenido ($Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$) se encontró en el rango de 39-91 emu/g con la variación del contenido de Zn (x=0.2–0.8).

2.2.2 Síntesis y caracterización de Ferritas

Actualmente muchos son los trabajos de investigación sobre métodos diversos para la obtención de ferritas espinel, incluyendo vía húmeda, molienda mecánica y métodos pirometalúrgicos, entre otros[35-101]. Estos procesos siguen en investigación con la finalidad de obtener polvos de tamaño homogéneo y así disminuir la temperatura de sinterización, evitando la pérdida de material en esta última etapa[35].

Las ferritas tipo espinel actualmente son sinterizadas por muchos métodos, en los que destacan, sol-gel[80-94], estado solido[66-79], convencional cerámico[54-65], coprecipitación[36-61], entre otros[94-106].

Por el método de sol-gel se sinterizaron ferritas $NiFe_2O_4$[80-86]. Por este método, generalmente nitratos[80-83,87-90,92-94] o acetatos[84-86,91] de los metales de interés en cantidades de la relación estequiometrica requerida son diluidos en una solución de agua destilada con acido cítrico. El pH de la solución es aumentada en valores de entre 7-9 agregando hidróxido de amonio posteriormente esta mezcla es calentada (60-135°C) para que la reacción de los iones de los nitratos o acetatos tome lugar formando un gel, que después de un calentamiento constante es evaporado. Finalmente la mezcla seca es calcinada para obtener la fase espinel. *Stefanescu et al*[80] sinterizaron la ferrita de composición $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$ con tamaño de particula en el rango de 20-50 nm. *Sharma et al*[81] reportan la obtención de ferritas ($Ni_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ $0 \leq x \leq 1$) calcinadas a 850°C con una tamaño promedio de partícula

menor a 45 nm. La ferrita $(Ni_{0.21}Zn_{0.58}Cu_{0.23})Fe_{1.95}O_4$ fue obtenida con la técnica sol-gel usando nitratos. Por esta misma técnica pero usando acetatos, Zahi[85] obtuvo ferritas de composición $Ni_{0.25}Zn_{0.75}Fe_2O_4$ a bajas temperaturas de calcinación. Otro tipo de ferritas también fueron sintetizadas por este método; $(Mn,Zn)Fe_2O_4$[88,89], $(Mn,Cu,Zn)Fe_2O_4$[90], $(Li,Zn)Fe_2O_4$[91,92] y $CoFe_2O_4$[93,94].

El método de estado sólido es muy recurrido por muchos investigadores debido a la simplicidad para la preparación de ferritas. En este método, diferentes óxidos son mezclados por molienda mecánica y posteriormente calcinados para la obtener el producto final. Sin embargo, este método requiere temperaturas de calcinación superiores a las de 750°C para la formación de la fase espinel. *Azizi et al*[71] obtuvieron $NiFe_2O_4$ con 30 horas de molienda y con una temperatura de calcinación de 1000°C, mientras que *Peng et al*[72] con 24 horas de molienda y a 1175°C sintetizaron la ferrita $(Ni,Zn)Fe_2O_4$. A 1150°C y con 2 horas de molienda, *Yan et al*[70] prepararon la ferrita $(Ni,Zn)Fe_2O_4$ con tamaño de partícula de entre 10-20 nm.

El método convencional cerámico fue usado para obtener ferritas $NiFe_2O_4$[54-57], en este método, oxidos metalicos son mezclados con molienda mecanica y presinterizados a altas temperaturas, posteriormente el material obtenido es nuevamente molido para obtener un polvo más homogéneo, que en una etapa siguiente es prensado en forma de pellet para finalmente ser sinterizado a muy elevadas temperaturas. Este proceso presenta muchas desventajas, ya que se necesitan varias etapas para su realización, además de que se necesitan muy altas temperaturas para la formación de la fase espinel, esto representa mayor gasto energético.*Ishaque et al*[54] obtuvieron ferritas ($NiY_{2x}Fe_{2-2x}O_4$ (x=0.0,0.02,0.04,0.06,0.08,0.1,0.12)) sinterizadas a 1225°C durante 8 horas, mientras que Varalaxmi et al[55] prepararon

ferritas $Ni_{0.35}Cu_{0.05}Zn_{0.6}FeO_4$ a 1250°C durante 2 horas. A una menor temperatura (1100°C) durante 11 horas se obtuvo la ferrita NiFe2O4[56]. Por este método otro tipo de ferritas también fueron obtenidas[58-65].

El proceso de coprecipitación es un proceso sumamente usado por los investigadores por su simplicidad y por utilizar más bajas temperaturas de sinterización además de que se obtiene un tamaño de distribución más pequeño y aglomeraciones insignificantes[38-43]. Otra ventaja de este método es que es barato, no se necesitan químicos costosos ni largos tiempos de reacción. Para la preparación de las ferritas, se necesitan dos etapas; primeramente diferentes sulfatos[37,44,45,48], nitratos[39-43,53] u otros compuestos[38,47,50-52] son mezclados con agua destilada, a esta mezcla se le añade una solución acuosa de hidróxido de sodio con agitación magnetica para elevar el pH (8-12). Después de un tiempo de reacción, los precipitados obtenidos son lavados y secados. En la segunda etapa, el polvo precursor es calcinado para obtener la ferrita espinel.

2.2.3 Efecto de los elementos divalentes.

Otro aspecto también investigado es el efecto de los metales divalentes en la ferrita sobre las propiedades magnéticas que poseen, tal es el caso del trabajo presentado por Jalay et al[107] que reportan un incremento en la magnetización al incrementar el contenido de Zn que decrece para Zn>0.5, también reportan un incremento en la coercitividad al aumentar la concentración de Zn[53,104,107,108], la caracterización magnética fue realizada a ferritas de composición $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, obtenidas por molienda mecánica, mediante mezclas de polvo de ZnO, NiO y Fe_2O_3, con relaciones molares de 1:X:(1-X), estas muestras también fueron caracterizadas por difracción de rayos X para determinar los cambios estructurales durante la molienda y la calcinación. El tamaño cristalino de las muestras fue estimado por los picos de XRD usando la formula

Williamson-Hall. Las curvas de histéresis de las ferritas fueron medidas en un magnetómetro de muestra vibrante reportando valores para la saturación magnética y coercitividad con valores de 53 emu/g y 130 Oe. Los resultados de esta investigación se muestran en dos etapas, primeramente es la ferrita de Zn es formada por la difusión del ZnO in el Fe_2O_3 seguida de la estructura de la ferrita. El tamaño cristalino final después de 60 h de molienda fue similar a 18nm para todas las composiciones. Las bandas de absorción para la ferrita formada fueron encontradas en los rangos de 420 cm^{-1} y 600 cm^{-1} y asignadas a las bandas octaédricas y tetraédricas respectivamente.

En cuanto al efecto de los elementos sobre las propiedades magnéticas de las ferritas base Ni de metales tales como Co, Cu, Cd y algunas tierras raras, a continuación se presentan algunos resultados reportados recientemente en la literatura.

Por ejemplo, se reporta[109] un incremento en la saturación de magnetización y en la coercitividad al incrementar el contenido de Co[40,109,110], en ferritas Ni/Zn; estas ferritas fueron obtenidas a partir de nitratos, sacarosa y alcohol polivinílico. Los polvos resultantes fueron también caracterizados por difracción de rayos X, microscopia electrónica de transmisión y para determinar el tamaño cristalino, que se encontró en el rango de 20-30 nm, se usó la fórmula de Scherrer. Para la caracterización magnética se uso un magnetómetro de muestra vibrante. Cabe destacar que la ferrita de Co es la única ferrita que presenta un comportamiento de ferrita dura, a diferencia del resto de las ferritas que son suaves, en la figura 2.2 se bosquejan los ciclos de histéresis magnética correspondientes a ferritas suaves y duras.

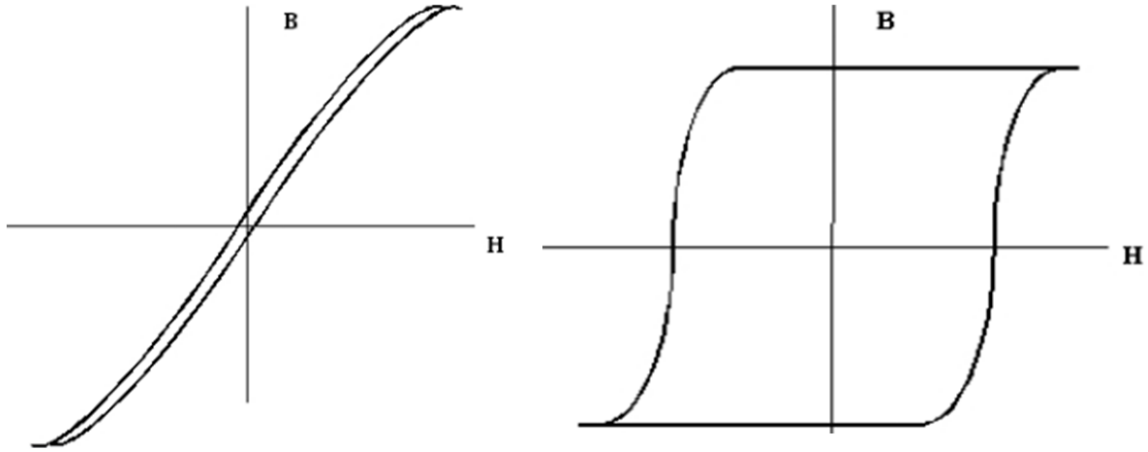


Figura 2.2 Histéresis magnética de ferrita suave y ferrita dura

Otros trabajos reportan un incremento en el parámetro reticular al aumentar el contenido de cadmio, y la presencia de dicho elemento también proporciona a la ferrita propiedades semiconductoras y cambia la saturación magnética. Ferritas con formula $Li_{0.5}Ni_{0.75-x/2}Cd_{x/2}Fe_2O_4$ (donde x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 y 0.9) fueron preparadas por el método de sinterización cerámica. Los polvos obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X, que confirmó la fase espinel como única fase presente[111].

Otras investigaciones reportan cambios en las propiedades magnéticas con la presencia del cobre en cantidades de dopaje; por ejemplo disminución en la saturación de magnetización y aumento en la coercitividad, así como más bajas temperaturas de calcinación[98,112]. Estas muestras fueron caracterizadas por microscopia electrónica de transmisión.

La presencia de tierras raras en la ferrita base Ni también cambia las propiedades de la fase espinel, por ejemplo el Itrio modifica las propiedades estructurales, eléctricas y dieléctricas de la fase espinel base Ni con estequiometria $NiY_{2x}Fe_{2-2x}O_4$, según lo reportado por M. Ishaque[54] y colaboradores, que reportan ferritas obtenidas por

métodos convencionales de sinterización cerámica. En donde DRX reveló a la ferrita como única fase presente en muestras con X hasta 0.06, mientras que con X≥0.08 se encontró como segunda fase al compuesto $YFeO_3$. Se reporta un aumento en la coercitividad con el incremento del contenido de Y; así mismo se encontró una disminución en la constante dieléctrica con el aumento de la concentración de Y.

2.3 FERRITAS

Las ferritas espinel son materiales cerámicos ferrimagnéticos, con formula general, MFe_2O_4, donde M representa uno o más metales divalentes; cristaliza en un sistema cúbico y son materiales muy importes en la industria electrónica debido a sus propiedades magnéticas, bajos costos, fácil mecanización y alta estabilidad química[2,113], ya que representan una importante clase de materiales tecnológicos. Aunque estos materiales son tradicionalmente fabricados en masa, existe una demanda para la obtención de materiales avanzados de tamaños más pequeños, con nuevas formas y con procesos de obtención más eficientes. La estructura espinel está formada por 32 iones de oxigeno que forman la celda unitaria (ver figura 2.3), existen dos clases de intersticios, los tetraédricos (sitios A) y los octaédricos (sitios B). Los sitios tetraédricos son aquellos que están rodeados de 4 iones de oxigeno, mientras que los octaédricos son aquellos que están rodeados de 6 iones de oxigeno. La estructura espinel puede ser representada como AB_2O_4.

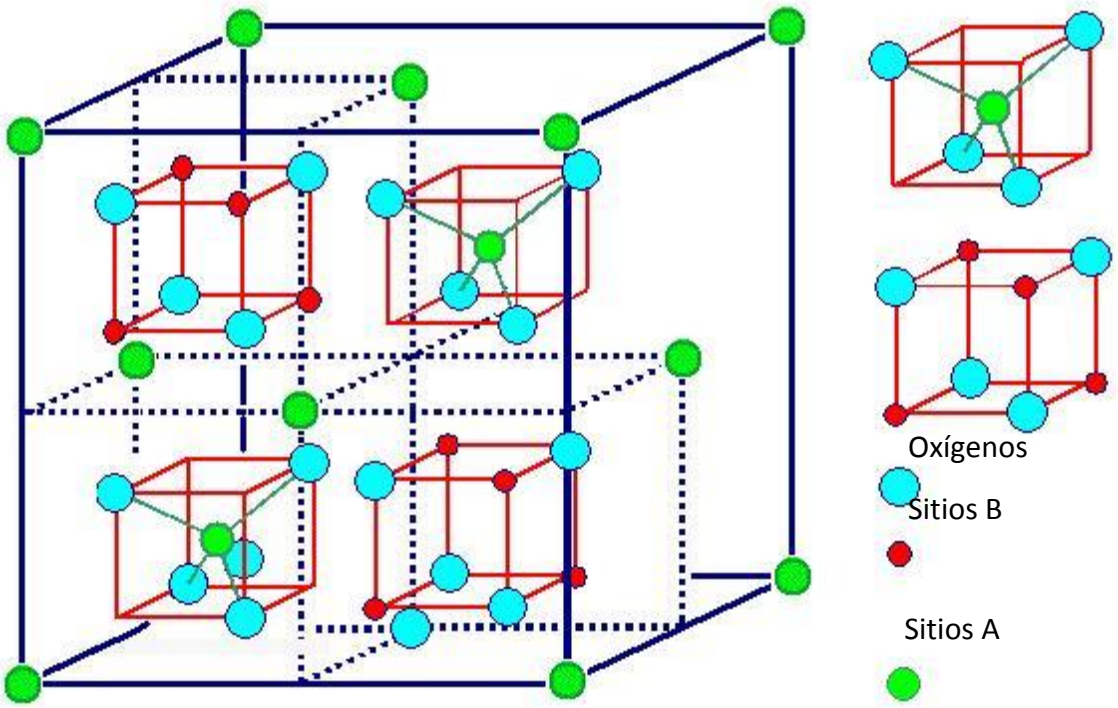


Figura 2.3 Estructura de la Ferrita espinel.

Las ferritas con estructura espinel normal e inversa presentan una gran variedad de orden magnético y sus propiedades dependen de la elección del ion en ocupar sitios tetraédricos A.

Las ferritas mixtas Ni-Zn y Mn-Zn son las más utilizadas en la industria electrónica. A nivel industrial, se fabrican mediante metalurgia de polvos; en la figura 2.1 se presenta un diagrama de bloques esquematizando las principales etapas del proceso[113-121], y que se describen brevemente a continuación.

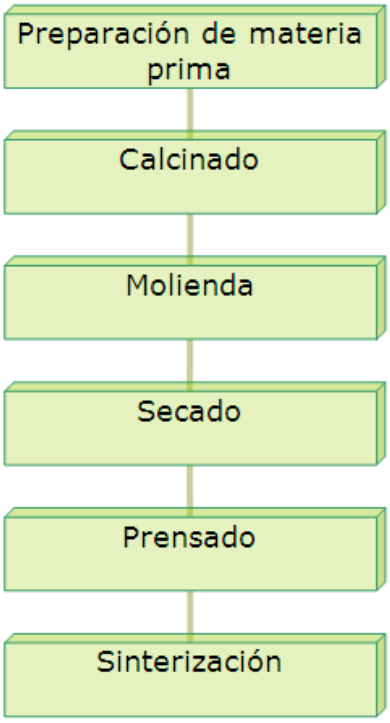


Figura 2.1. Proceso Industrial para la producción de ferritas espinel.

La materia prima (óxidos o carbonatos de los metales de interés) se mezcla por vía húmeda para obtener una masa homogénea, que posteriormente pasa por un proceso de granulación y compactación. Los bloques así obtenidos se calcinan a temperaturas entre 900 y 1100 ºC durante 20 horas, con el objetivo de producir la fase espinel por difusión solida. El material obtenido se somete a molienda en molino de bolas con lubricantes orgánicos y aglomerantes por períodos de hasta 12 horas, para obtener un polvo fluido; finalmente los cuerpos densos se someten a un proceso de sinterización a temperaturas de hasta 1300 °C, donde se desarrolla la microestructura del cerámico y en donde tienen lugar la mayoría de las reacciones químicas que dan lugar al material de ferrita final[113-121]

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el procedimiento experimental para la obtención y caracterización de ferritas base Ni a partir de pilas Ni/MH gastadas. El trabajo se llevo a cabo en tres etapas, lixiviación del material electródico, precipitación de precursores y obtención de óxidos mixtos por calcinación. En la figura 3.1 se muestra el diagrama de bloques correspondiente, especificando las técnicas utilizadas para la caracterización de sólidos y soluciones.

Tabla 3.1. Reactivos utilizados

REACTIVO	MARCA	PUREZA
$FeSO_4$ $7H_2O$	J.T. Baker	99.40%
NH_4HCO_3	Fermont	99.20%
NH_4OH	Fermont	29.50%
HCl	Fermont	37.50%
H_2SO_4	Fermont	97.20%
Acetona ($(CH_3)_2CO$)	Fermont	99.70%
Soluciones Reguladoras, pH = 4, 7 y 9	J.T. Baker	----

En este trabajo se utilizó material electródico proveniente de pilas Ni/HM agotadas, además de reactivos grado analítico, (ver tabla 3.1), agua desionizada, cristalería grado A (material volumétrico) y estándar de laboratorio durante toda la experimentación.

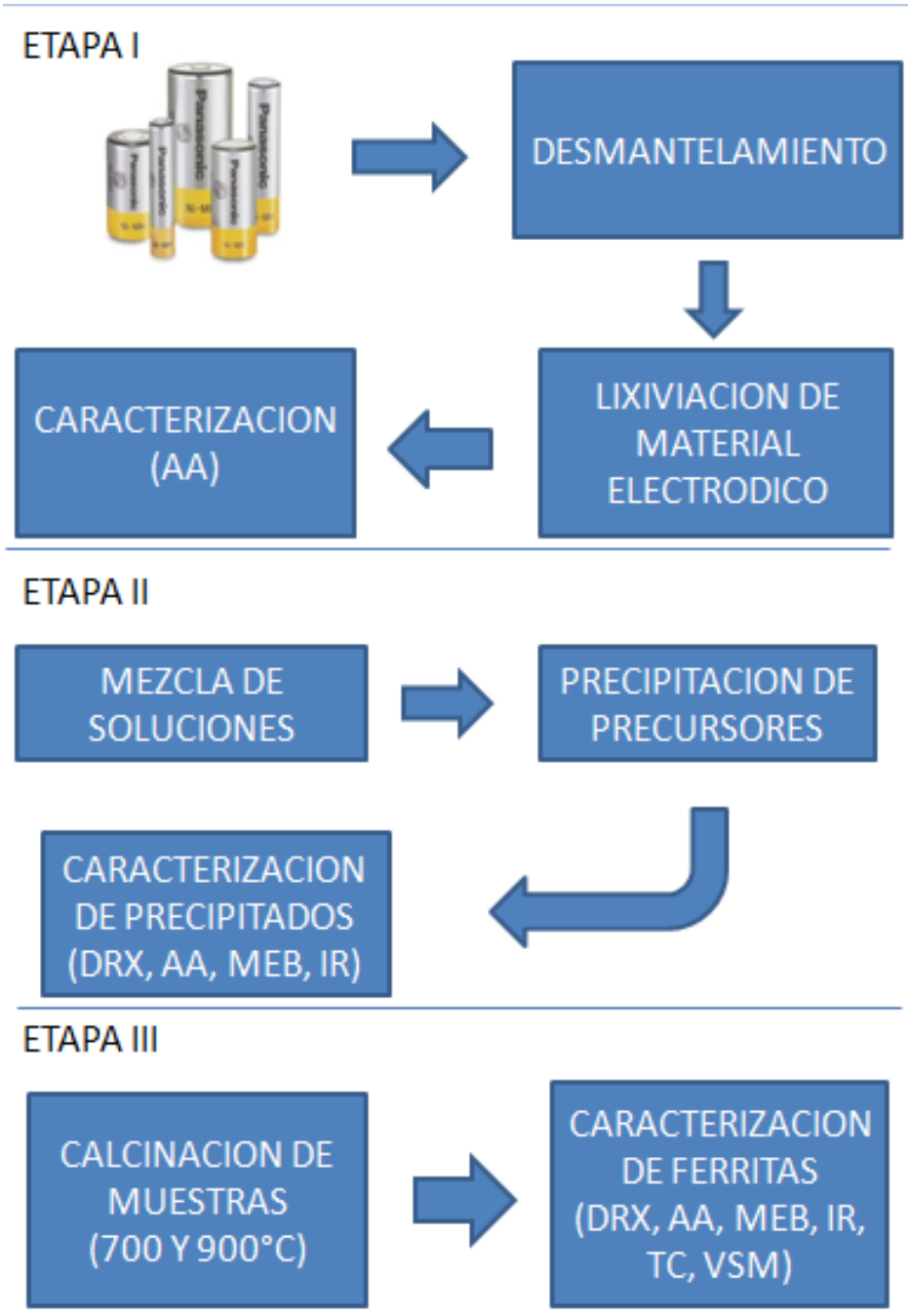


FIGURA 3.1 Procedimiento Experimental.

3.1 LIXIVIACION DE MATERIAL ELECTRODICO

Pilas Ni/MH se desmantelan manualmente, siguiendo el procedimiento reportado por Piña Spezia[43]; el material electródico obtenido se muele en mortero de porcelana y se tamiza para preparar un lote homogéneo de materia prima, suficiente para toda la etapa de experimentación .

El análisis químico de la materia prima se lleva a cabo por espectrofotometría de Absorción Atómica, AA (espectrofotómetro Perkin Elmer 2380), determinando Ni, Co, Mn, Cu, Zn, Cd, Fe, Y y La. 0.020g (balanza analítica Scientech SA120) del material se disuelven en 50 ml de HCl concentrado a 50°C durante 60 minutos con agitación constante (parrilla PMC THERMO 525C). Los sólidos remanentes se separan por filtración (Whatman #542) y el volumen de la solución resultante se completa a 100 ml en matraz volumétrico. Finalmente, se hacen las diluciones necesarias para el análisis de cada metal. El procedimiento descrito se lleva a cabo por duplicado para cada muestra.

Los polvos se lixivian analizando el efecto de concentración de agente oxidante (H_2SO_4) y temperatura de reacción sobre la disolución de los metales presentes; en la tabla 3.2 se especifican los niveles utilizados de cada parámetro. La velocidad de agitación, la relación sólido/líquido y el tiempo de reacción se mantuvieron constantes en 500 rpm, 20 g/L y 2 h respectivamente.

Tabla 3.2 Condiciones de Lixiviación del material electródico.

Experimento	$[H_2SO_4]$ (M)	T (°C)
1	1	50
2	2	50
3	1	80
4	2	80

Se utilizó un reactor Pyrex de vidrio con tapa esmerilada de cuatro bocas (figura 3.2), equipado con un agitador de flecha Heidolph

RZR2021, condensador recto y termómetro, mantenido a temperatura constante (baño isotérmico Polyscience).

500 mL de ácido sulfúrico de la concentración requerida para cada experimento se colocan en el reactor; una vez alcanzada la temperatura de operación, se introduce el material a lixiviar por una de las bocas del reactor y se inicia la medición del tiempo de reacción.

Figura 3.2 Lixiviación del material electródico

Una vez alcanzada la temperatura ambiente al final del proceso, se registra el pH final, y el licor de lixiviación se filtra en su totalidad (Whatman #542) para posteriormente ser analizado por AA.

3.2 PRECIPITACION DE PRECURSORES

La obtención de especies precursoras de la fase espinel se llevó a cabo de acuerdo a la metodología desarrollada por Reguera y Espinosa[122], quienes analizaron la precipitación de carbonatos complejos de Mn,Zn,Fe utilizando reactivos analíticos; primeramente se prepara una solución acida con el licor de lixiviación del material electródico y la adición requerida de sulfato ferroso ($FeSO_4$ $7H_2O$), posteriormente esta solución se mezcla controladamente a la solución precipitante para dar lugar a la formación del polvo precursor.

La solución precipitante se prepara disolviendo bicarbonato acido de amonio (NH_4HCO_3) e hidróxido de amonio (NH_4OH), en relación NH_4/Me=1.5, con agua desionizada y con agitación constante. Las soluciones se mezclan lentamente, añadiendo la solución acida a la solución precipitante hasta alcanzar el valor de pH final, el cual se debe mantener cercano a 8.5 ajustándolo con la adición de hidróxido de amonio. En esta etapa se analiza el efecto de la relación molar Fe/Me en solución (2, 1, 0.5) y el tiempo de añejamiento (0 y 20 h) de los polvos precipitados sobre su composición, morfología y tamaño de partícula.

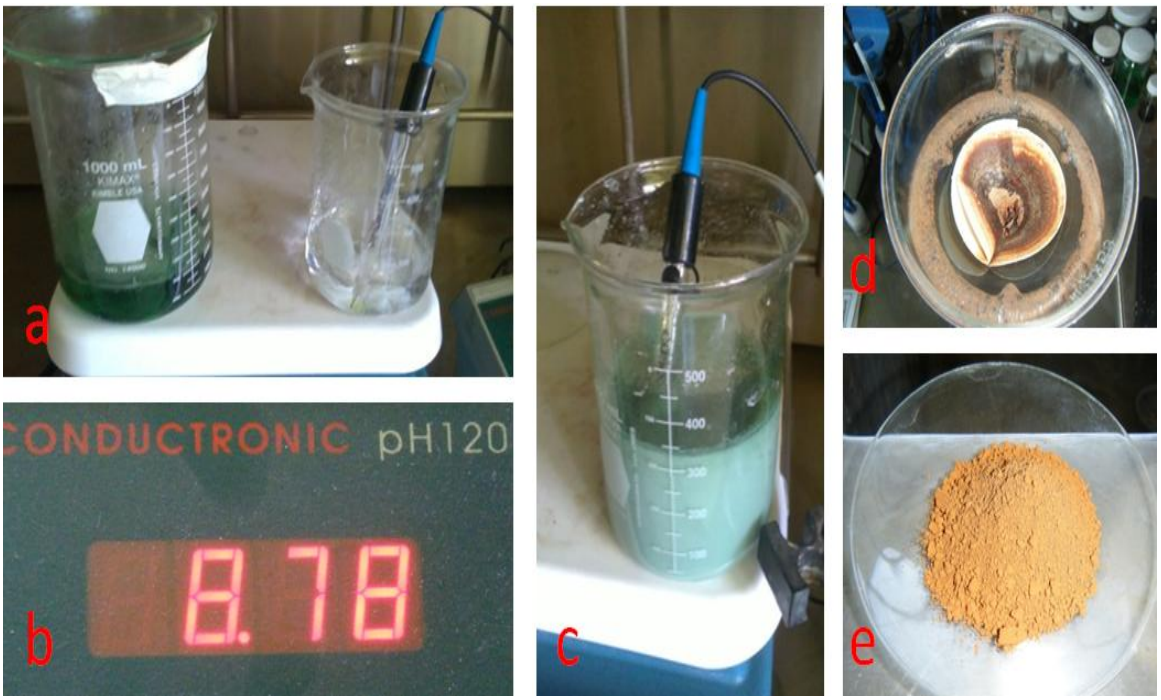


Figura 3.3. Precipitación de precursores. a) soluciones ácida y básica, b)pH final, c) soluciones mezcladas, d) filtrado, e) precursor de la ferrita

Una vez transcurrido el tiempo de añejamiento predeterminado para cada experimento, los precipitados se separan de la solución remanente por decantación y filtrado (Whatman #542W), se secan a T=60°C (estufa LAB-LINE 3511) y se caracterizan por espectroscopia de IR, DRX, AA y MEB.

3.3 CALCINACIÓN DE PRECURSORES

Los precipitados obtenidos en la etapa anterior se calcinan durante 30 minutos en una mufla (Scorpion Scientific) previamente calentada (figura 3.4) a la temperatura de operación (700 y 900 °C).

Figura 3.4. Calcinación de precursores

Los polvos calcinados se caracterizan por espectroscopia de absorción atómica (AA), difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (MEB), magnetometría de muestra vibrante (VSM), espectroscopia infrarroja (FTIR) y por análisis termogravimétrico para determinar la temperatura de Curie (TC).

3.4 CARACTERIZACION

Para la determinación de la concentración de los metales presentes en los precursores y las ferritas se utilizo un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer 2380.

Los patrones de difracción fueron obtenidos usando un Difractometro focus D8 operado a 40kV y 30mA usando CuKα (λ=1.5424 Å), con un tamaño de paso de 0.02° y un rango de 25°-70°(2θ).

Espectroscopia infrarroja (FTIR) se utilizo para conocer los modos de vibración de las especies presentes y para identificar las bandas características de una ferrita. Las muestras fueron corridas en los rangos de 400 – 4000 cm^{-1} usando un espectrómetro de infrarrojo Perkin Elmer System 2000FT-IR.

Para conocer la morfología, tamaño de partícula y análisis semicuantitativo por EDS se utilizo un microscopio electrónico de barrido Jeol 6400.

Para determinar las propiedades magnéticas de las ferritas se obtuvieron ciclos de histéresis de las muestras, las cuales fueron medidas en un cuarto a temperatura ambiente en un magnetómetro de muestra vibrante EverCool-II

La Temperatura de Curie de los materiales se determinó mediante análisis termogravimétrico (termobalanza Eurotherm D-200), en atmósfera controlada de He y en presencia de un campo magnético externo fuerte, que se logra colocando un imán permanente bajo el horno(figura 3.5). Se utilizó una velocidad de calentamiento de 6°C/min y 50 mg de muestra. El campo magnético ocasiona que la muestra registre un peso inicial superior al real, debido a sus propiedades ferrimagnéticas, por lo que el material exhibe una pérdida de peso aparente pronunciado al ser calentado, hasta llegar a su peso real a temperaturas superiores al punto Curie. Tc puede calcularse entonces mediante la primera derivada de la curva o extrapolando la pendiente de curvatura, como se muestra en la figura 3.6.

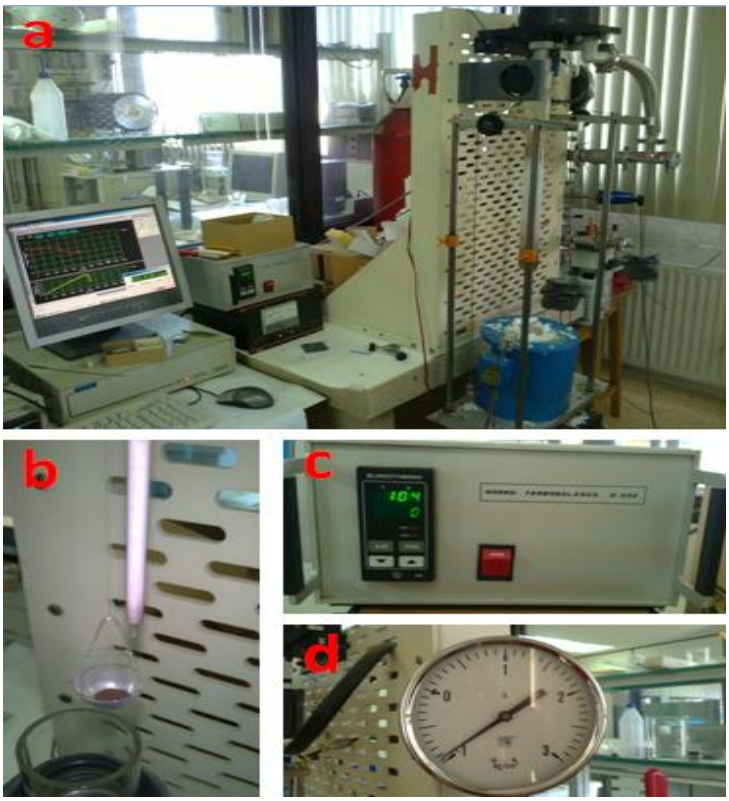


Figura 3.5. Determinación de la Temperatura de Curie, a) Termobalanza b) crisol, c) medidor del horno, d) válvula de presión

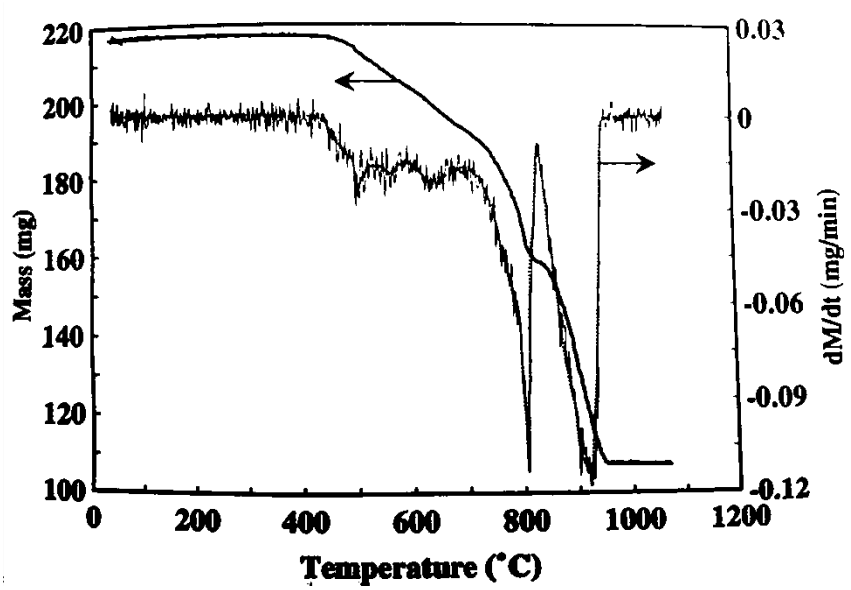


Figura 3.6. Calculo de la Tc mediante la primera derivada de la curva

RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 LIXIVIACION DE MATERIAL ELECTRODICO

Como se menciono en el capitulo anterior se realizó un análisis químico para determinar el contenido de los metales presentes en un lote de pilas, así mismo, se analizo una sola pila de la marca Sony Ericsson. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Análisis químico del material electródico(Porcentaje).

Muestra	Ni	Co	Mn	Zn	Cu	Cd	Fe	TOTAL
Sony Ericsson	48.721	5.431	3.940	0.274	0.022	0.002	0.562	58.952
Lote Homogéneo	40.298	5.350	2.245	1.992	0.078	0.466	0.263	50.692

Como se puede apreciar, el contenido de los metales presentes en el lote homogéneo no es el mismo comparado con el análisis realizado a la pila individual, debido a que la cantidad de los elementos en las pilas es diferente para cada tipo y marca de pila. En la pila de marca Sony Ericsson se puede observar que el contenido de Ni es casi el 50% del material electródico, mientras que el Co analizado es prácticamente el

mismo para ambas muestras. La inconsistencia en el resto de los metales contenidos en las pilas analizadas también es evidente. Los resultados de la pila de marca son consistentes para Ni y Co con lo reportado en otros trabajos(ver tabla 4.2).

Tabla 4.2. Análisis Químico realizado en otros trabajos[7] a pilas Ni/HM

Metal	Polvo A (%)	Polvo C (%)	Promedio(%)
Ni	50.56	49.36	49.96
Cd	1.43	0.36	0.895
Co	5.86	3.17	4.515

En general, la variación de los elementos presentes en las pilas se debe también, en gran medida, a que estos elementos galvánicos tienen cantidades de metales de acuerdo a las legislaciones de los países en los que estos son fabricados. Existen legislaciones de gestión de residuos en países desarrollados para reducir o en su defecto eliminar el contenido de algunos metales pesados. Por ejemplo, en Canadá, Estados unidos, la unión Europea y Japón las pilas de carbón-zinc no contienen mercurio ni cadmio. En México, en la actualidad, se carece de leyes para la regulación del contenido de metales pesados en las pilas comercializadas en el país. En cuanto a las pilas secundarias, el Instituto Nacional de Ecología encontró que el contenido de cadmio y mercurio existente en pilas níquel hidruro metálico excede los niveles permitidos en la legislación Europea.

Dado que por practicidad y factibilidad es mejor procesar cualquier marca de pila níquel hidruro metálico, se realizaron las lixiviaciones correspondientes al lote homogéneo, ya que en este se encuentran todo tipo de marcas de este tipo de pilas.

Tabla 4.3 Porcentajes de metales lixiviados de material electródico comparado con el analizado con HCl.

Condiciones de lixiviación	Ni	Co	Mn	Zn	Cu	Cd	Fe
Lixiviación 1M - 50 C	102.7	107.8	112.1	109.3	2.7	124.3	73.2
Lixiviación 2M - 50 C	96.2	101	107.7	102.9	45.7	112.4	68.1
Lixiviación 1M - 80 C	103.2	104	114.6	108.3	2.3	115.9	63.7
Lixiviación 2M - 80 C	99.1	103	108.4	104.8	2.4	118.5	85.1

En la tabla 4.3 se observa el porcentaje de extracción con acido sulfúrico de los metales presentes en el lote homogéneo con respecto al análisis realizado con HCl, acido que por su alta concentración y su reactividad con los metales es considerado un excelente lixiviante. En este trabajo solo se utilizo este agente para el análisis químico de las pilas, debido a su alto nivel corrosivo, además de su elevado costo. Como puede apreciarse el porcentaje de lixiviación es bastante alto, incluso se observa que es mayor al realizado con acido clorhídrico. En la tabla se puede ver que el porcentaje de extracción para el Ni y el Co (metales con mayor concentración en las pilas) es prácticamente el mismo a cualquier condición de lixiviación, por lo que la concentración del acido no afecta la cantidad de extracción, y se mantiene dentro del margen de error experimental del ±5%. La temperatura de lixiviación tampoco afecta en porcentaje de disolución del material electródico, por lo anterior, el Ni y Co presente en el lote analizado puede lixiviarse a concentraciones de acido sulfúrico de 1M y a 50°C.

Debido que en material electródico de lote analizado también existe la presencia de metales en pequeñas cantidades (Mn, Zn, Cu y Cd), cualquier variación por mínima que sea en la cantidad de extracción, es motivo para que se observe una alteración considerable en los porcentajes mostrados en la tabla 4.3. La cantidad de Fe extraído con acido clorhídrico es mayor al lixiviado con acido sulfúrico de acuerdo a lo

mostrado en la última columna de la tabla 4.3. Debido a que la cantidad de este metal contenido en las pilas no es el deseado para la obtención del precursor de la fase espinel, Fe fue ajustado a la relación requerida, para que la relación molar Fe/Me fuera lo más cercano a 2.0/1.0.

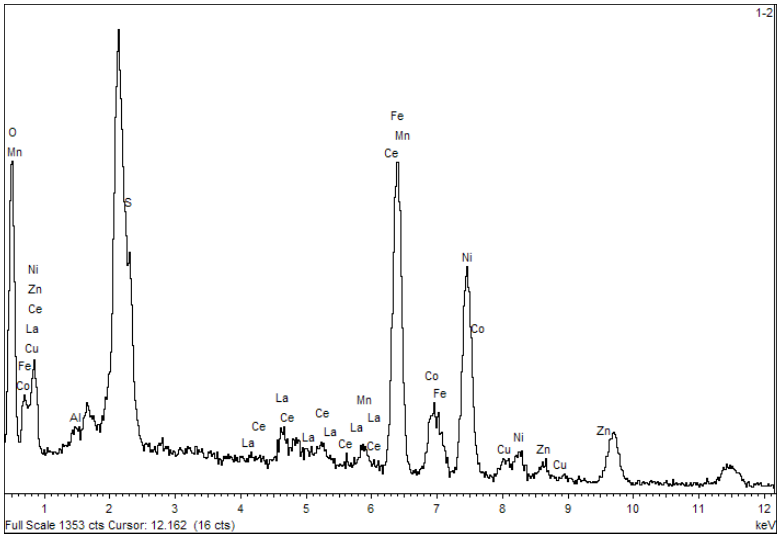
4.2 PRECIPITACION DE PRECURSORES

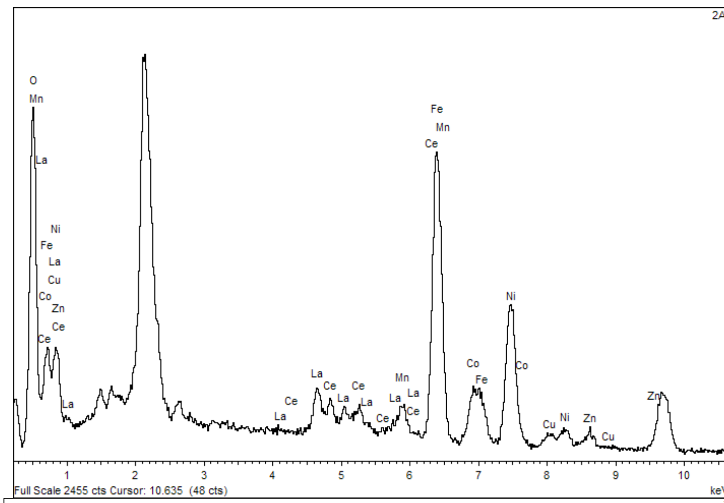
Tabla 4.3. Análisis Químico de precursores. Reportar en porcentajes

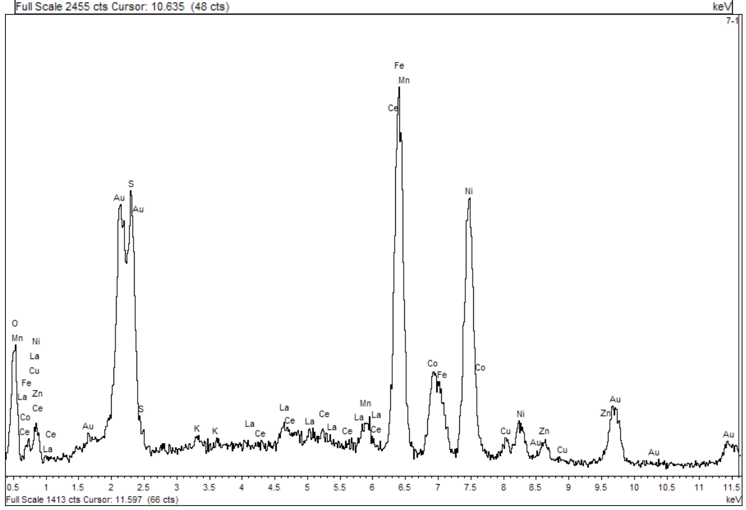
Muestra	Condiciones de Lixiviación	Relación Fe/Ni/Co/Zn/Mn					Relación Fe/Me	
		Fe	Ni	Co	Zn	Mn	Fe	Me
1	1M - 50°C - 0 hrs	1.00	0.64	0.17	0.04	0.10	1.06	1.00
4	1M - 50°C – 20 hrs	1.00	0.69	0.17	0.04	0.10	1.00	1.00
7	2M - 50°C – 0 hrs	1.00	0.92	0.20	0.06	0.11	0.78	1.00
10	2M - 50°C – 20 hrs	1.00	0.83	0.17	0.05	0.10	0.88	1.00
13	1M - 80°C – 0 hrs	1.00	0.84	0.16	0.05	0.08	0.88	1.00
16	1M - 80°C – 20 hrs	1.00	1.08	0.20	0.07	0.11	0.68	1.00
19	2M - 80°C – 0 hrs	1.00	1.31	0.24	0.14	0.12	0.55	1.00
22	2M - 80°C – 20 hrs	1.00	1.21	0.20	0.09	0.09	0.63	1.00

Como se puede apreciar en la tabla 4.3, la precipitación de Ni, Co, Zn y Mn proveniente de las pilas en relaciones estequiométricas mayores a las deseadas, ya que el contenido de Fe es deficiente.

A estas mismas muestras también se les realizo análisis semicuantitativo por EDS, a continuación se muestran los resultados obtenidos.


1-2
O
Mn
S
Ni
Zn
Ce
La
Cu
Fe
Co
Al
Fe
Mn
Ce
Ni
Co
Co
Fe
Cu
Ni
Zn
Cu
Zn
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12
Full Scale 1353 cts Cursor: 12.162 (16 cts)
keV


2A
O
Mn
La
Ni
Fe
La
Cu
Co
Zn
Ce
Fe
Mn
Ce
Ni
Co
Co
Fe
Cu
Ni
Zn
Cu
Zn
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Full Scale 2455 cts Cursor: 10.635 (48 cts)
keV


Fe
Mn
Ce
S
Au
Au
Ni
O
Mn
Co
Fe
Co
K
K
Au
Zn
0.5 1 1.5 2 2.5 3 3.5 4 4.5 5 5.5 6 6.5 7 7.5 8 8.5 9 9.5 10 10.5 11 11.5
Full Scale 1413 cts Cursor: 11.597 (66 cts)
keV

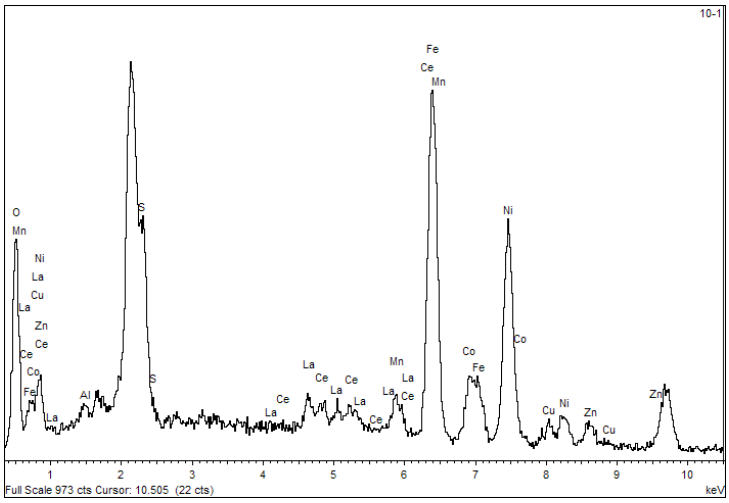


Figura 4.3. Análisis Semicuantitativo por EDS realizado a precursores de la ferrita

Como puede apreciarse en la figura 4.3, en los precursores se tiene la presencia de tierras raras tales como el Lantano y el Cerio, elementos que no pudieron ser cuantificados por otras técnicas debido a su baja concentración. En los gráficos se puede apreciar que en 2.2 keV aparece un pico característico del oro, ya que estas muestras fueron metalizadas con dicho metal para hacerlas conductoras. En la tabla 4.4 se puede apreciar el contenido de los metales precipitados cuantificados por EDS.

Tabla 4.4 Análisis semicuantitativo por EDS

Muestra	Condiciones de Lixiviación	Relación Fe/Ni/Co/Zn/Mn/La/Ce							Relación Fe/Me	
		Fe	Ni	Co	Zn	Mn	La	Ce	Fe	Me
1	1M - 50°C – 0 hrs	1.00	0.80	0.21	0.12	0.09	0.00	0.00	0.83	1.00
4	1M - 50°C – 20 hrs	1.00	0.73	0.20	0.09	0.08	0.08	0.06	0.81	1.00
10	2M - 50°C – 20 hrs	1.00	0.91	0.20	0.11	0.03	0.03	0.02	0.77	1.00
16	1M - 80°C – 20 hrs	1.00	0.92	0.28	0.09	0.10	0.10	0.09	0.63	1.00
19	2M - 80°C – 0 hrs	1.00	1.32	0.16	0.04	0.05	0.05	0.04	0.60	1.00
22	2M - 80°C – 20 hrs	1.00	1.46	0.18	0.04	0.04	0.04	0.03	0.56	1.00

Como se puede notar, la relación estequiométrica de los metales presentes obtenida por EDS es muy similar a la obtenida por espectroscopia de AA, a diferencia de las tierras raras, en donde si se pudo determinar el contenido del Lantano y del Cerio.

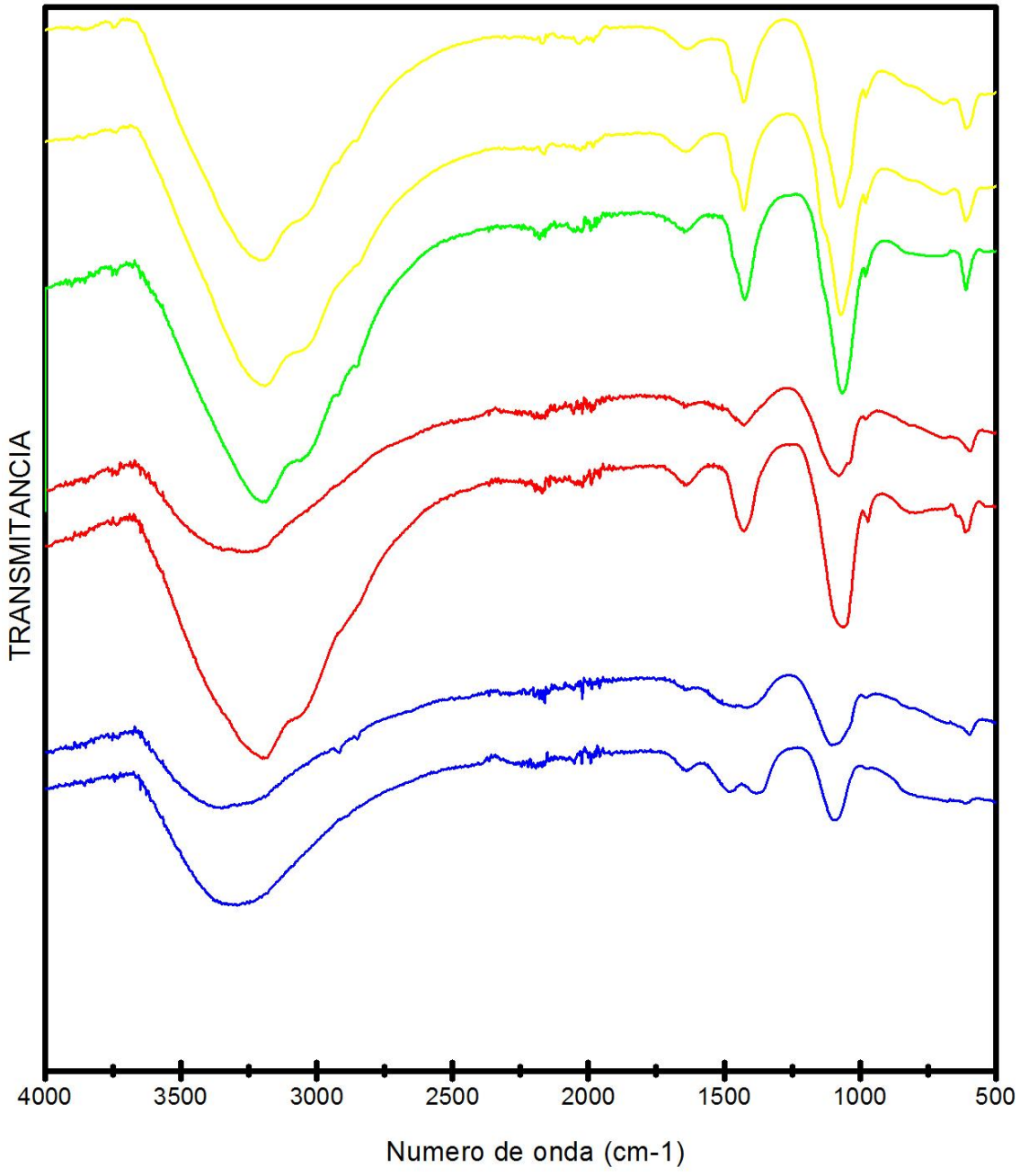


Figura 4.2 Espectros IR de precursores precipitados.

En la figura 4.2 se presentan los espectros IR correspondientes a los polvos precitados variando la concentración y temperatura de acido lixiviante, y el tiempo de añejamiento. Bandas correspondientes En todos los espectros Como puede apreciarse, existe en los precursores la presencia de hidróxidos con bandas de absorción con numero de onda de entre 3700-3200 cm^{-1} para las bandas de estiramiento, mientras que para las bandas de torsión se aprecia que el rango de numero de onda aparece entre 1647-1637 cm^{-1}, en el precipitado también existen otros compuestos tales como el carbonatos y sulfatos, como se observa, las bandas de absorción para el carbonato se encuentran en el región de 1427-1416 cm^{-1}, mientras que para el sulfato aparecen dos bandas de absorción importantes, la región de la banda de absorción de 1103-1064 cm^{-1} indica la banda de estiramiento, y en la región de 610-600 cm^{-1} las bandas atribuidas a la vibraciones de torsión.

A continuación se muestran imágenes a diferentes aumentos para conocer la morfología de la muestra y para conocer el tamaño de partícula.

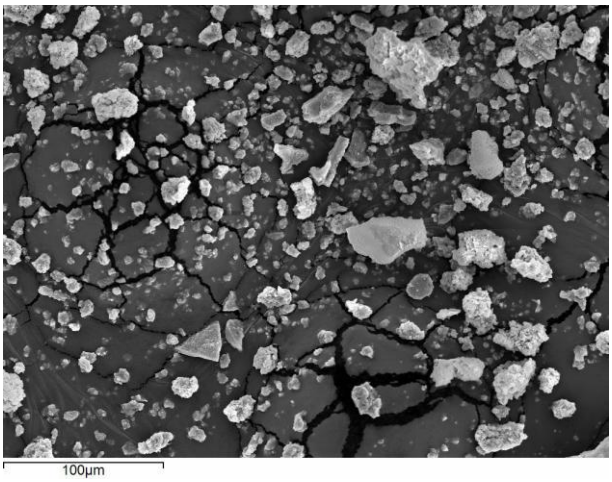


Figura 4.4. Micrografía del polvo precursor con lixiviación 1M – 50°C

Diferentes tamaños de aglomerados están presentes en las muestras, donde se pueden identificar claramente dos tipos de partículas (ver figura 4.5), aglomerados con caras lisas y otros con morfología rugosa.

Análisis semicuantitativo por MEB revela una diferencia pequeña en el contenido de metales presentes (ver tabla 4.5).

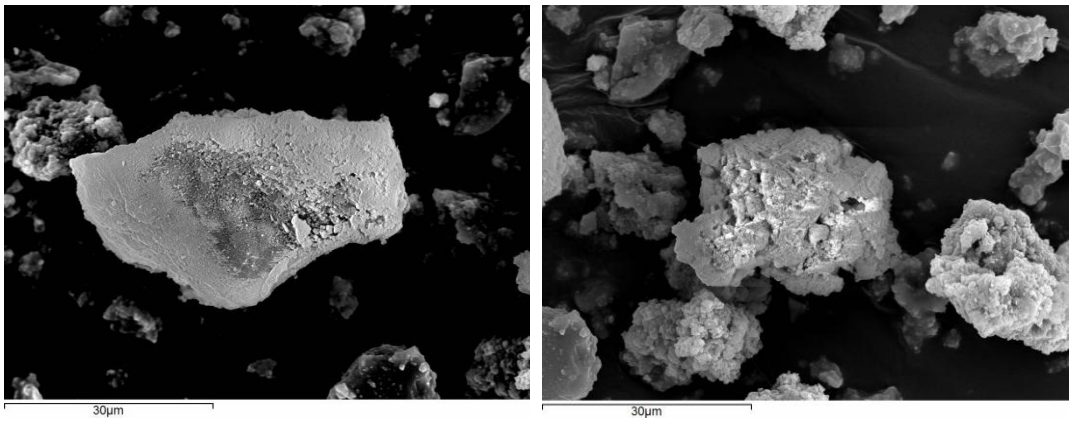


Figura 4.5. Micrografías de la morfología del precursor, a)Partícula lisa, b)Partícula rugosa

Tabla 4.5. Análisis semicuantitativo, 1-a muestra lisa, 1-b muestra rugosa.

Muestra	Relación Fe/Ni/Co/Zn/Mn/La/Ce							Relación Fe/Me	
	Fe	Ni	Co	Zn	Mn	La	Ce	Fe	Me
1-a	1.00	0.80	0.21	0.12	0.09	0.00	0.00	1.00	1.21
1-b	1.00	0.99	0.22	0.10	0.05	0.06	0.06	1.00	1.47

Como se puede observar la relación molar de los metales presentes es muy similar, es decir, la morfología del aglomerado no influye en gran medida a la estequiometria del precursor de la ferrita, la relación molar promedio de Fe/Me es igual a 2.0/2.68.

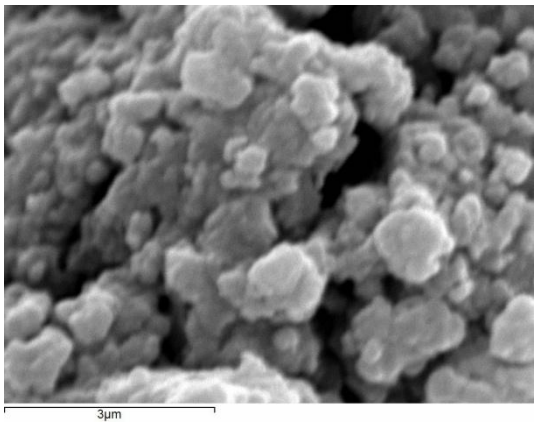


Figura 4.6 Micrografía del precursor de la fase espinel

4.3 CARACTERIZACION DE FERRITAS.

4.3.1 Espectroscopia de Infrarrojo

Como se puede observar en la figura 4.7, se presenta el espectro de infrarrojo del polvo precursor y de las muestras tratadas térmicamente a 700 y 900°C en el rango de 300–4000 cm-1, en donde existen bandas de absorción que desaparecen al incrementar la temperatura de calcinación en las muestras, y otras que aparecen, tal es el caso de la bandas de absorción del rango de 3500-3200 cm^{-1} en donde al calcinar las muestras estas bandas de estiramiento atribuidas a los enlaces del hidróxido desaparecen por completo, otras bandas que desaparecen son las del carbonato en los rangos de 1427-1416 cm^{-1}, mientras en los rangos de 1103-1064 cm^{-1} las bandas atribuidas al sulfato disminuyen. Espectroscopia de infrarrojo muestra dos picos característicos en los rangos de 567-552 cm^{-1} y 364-355 cm^{-1} atribuidos a los cambios de interacción entre el oxigeno y los cationes tetraédrico y octaédrico de la fase espinel, en estos picos se observa que la temperatura incrementa la intensidad de los picos.

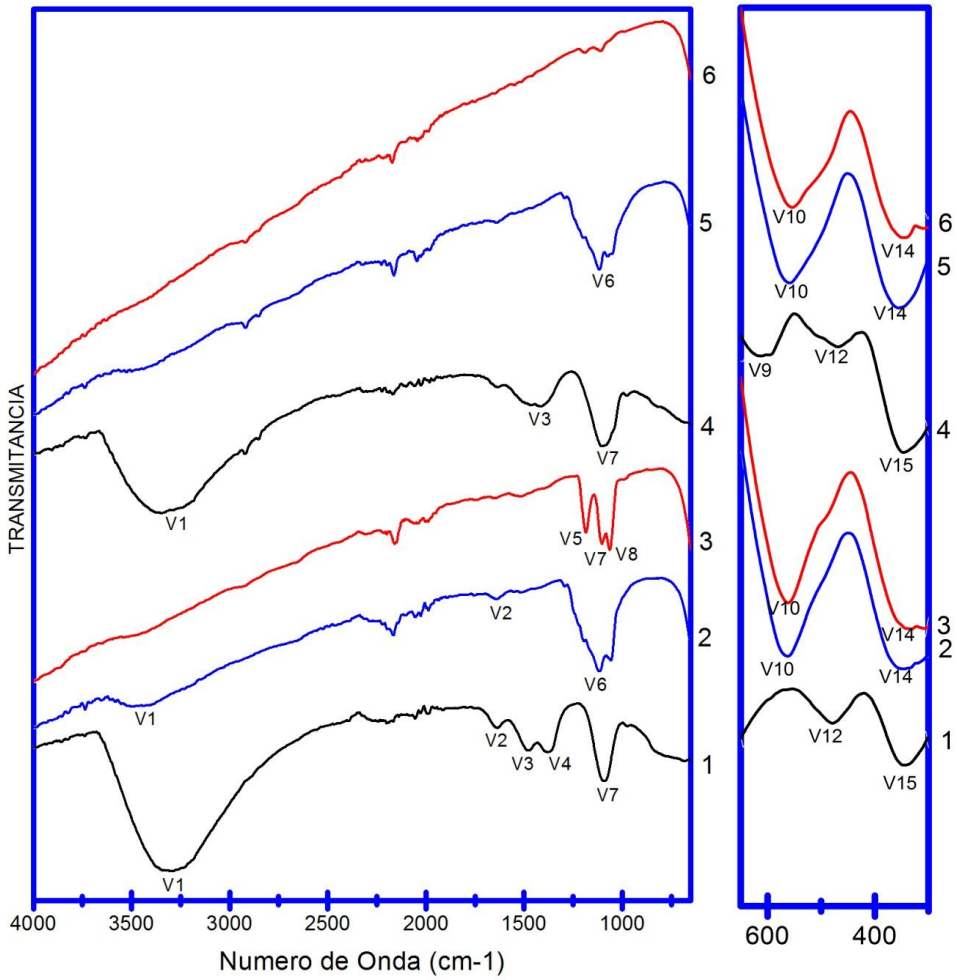


Figura 4.7 espectro de IR de muestras con lixiviación 1M – 50°C. 1)T=25°C - 0 hrs, 2)T=700°C – 0hrs, 3)T=900°C – 0 hrs, 4)T=25°C – 20 hrs, 5)T=700°C – 20 hrs, 6)T=900°C – 20 hrs.

4.3.2 Difracción de Rayos X

En la figura 4.8 se muestran los difractogramas de los polvos calcinados a diferentes temperaturas y con diferente tiempo de añejamiento, en donde se observan los picos correspondientes de los planos (220), (311), (222), (400), (422), (511/333) y (440) confirmando la formación de la fase espinel (JCPDS N°:10-0325) con estructura bien definida. Como se puede apreciar la formación de la fase espinel se forma a cualquier tiempo de añejamiento y a las dos temperaturas de calcinación, sin embrago a 700 °C se observa la formación de la fase

espinel magnética como única fase presente, mientras que los difractogramas de las muestras calcinadas a 900 °C muestran que se obtiene una ferrita con más cristalinidad, ya que se observa los picos más definidos aunque con una segunda fase. Los patrones de difracción revelan que el tiempo de añejamiento no afecta la formación de la fase espinel, ya que los difractogramas de los calcinados son prácticamente los mismos para los tiempos de añejamiento 0 y 20 hrs.

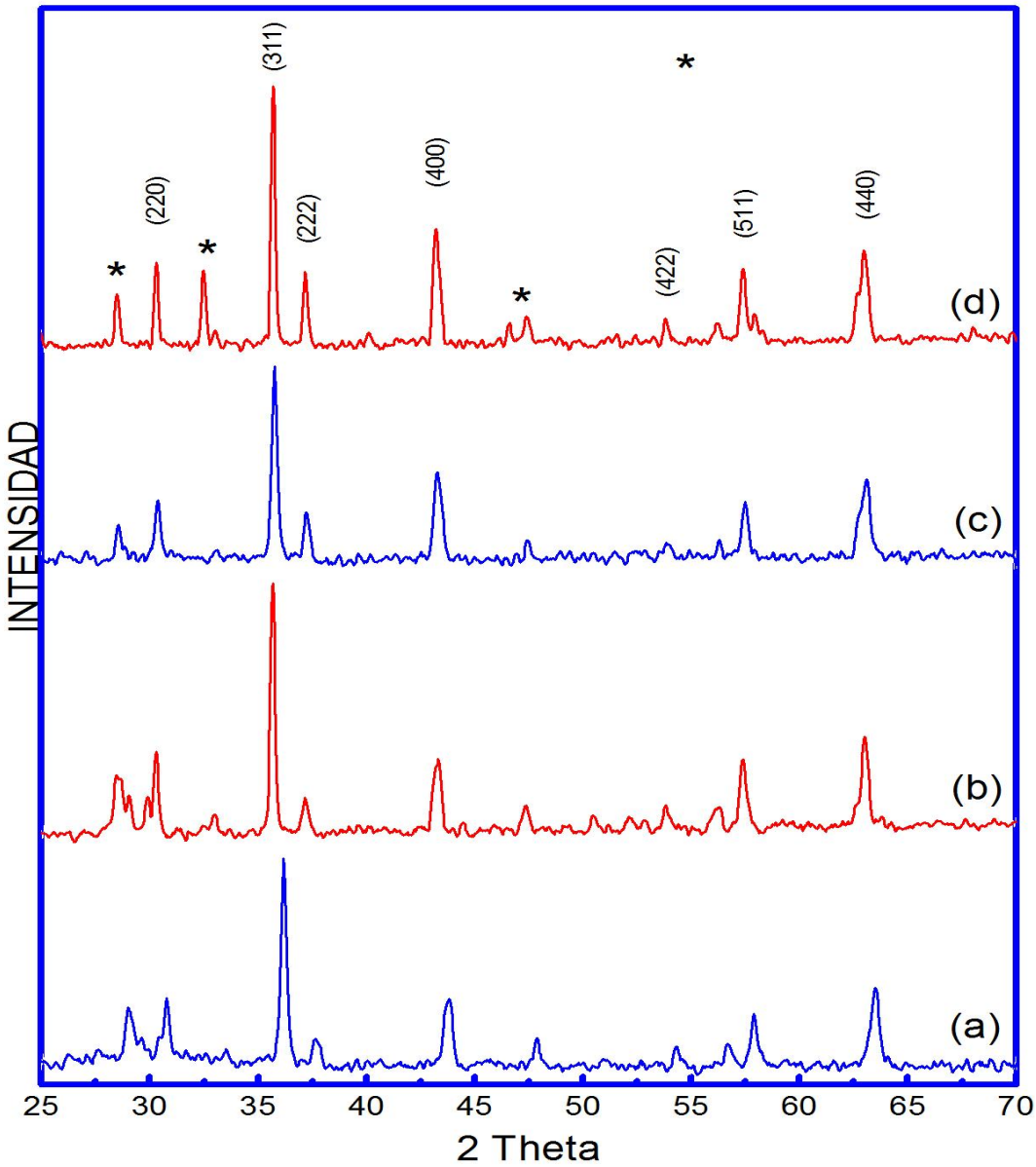


Figura 4.8 Difractogramas de calcinados de la muestra provenientes de la lixiviación 1M – 50°C

4.3.3 Análisis Químico

Como puede observarse en la tabla 4.6, los resultados en análisis químico realizado a las muestras por espectroscopia de absorción atómica en donde se puede apreciar que la relación Fe/Me promedio para estas muestras es igual a 1.03/1.00, en donde el tiempo de añejamiento y la temperatura de calcinación no afectan la estequiometria del polvo precursor ni de la ferrita, la precipitación de los metales es superior a la del Fe debido a su baja concentración agregada, a pesar de que la ferrita no es estequiométrica, como ya se menciono anteriormente, la única fase presente de acuerdo a los patrones de difracción y a los espectros de infrarrojo es la ferrita.

Tabla 4.6 Análisis químico por AA de muestras a condiciones de lixiviación 1M – 50°C

MUESTRA	T (°C)	RELACIÓN Fe/Ni/Co/Zn/Mn					RELACIÓN Fe/Me	
		Fe	Ni	Co	Zn	Mn	Fe	Me
TIEMPO DE AÑEJAMIENTO = 0 hrs								
1	25	1.00	0.64	0.17	0.04	0.10	**1.06**	**1.00**
2	700	1.00	0.60	0.16	0.04	0.10	**1.12**	**1.00**
3	900	1.00	0.61	0.16	0.04	0.10	**1.11**	**1.00**
TIEMPO DE AÑEJAMIENTO = 20 hrs								
4	25	1.00	0.69	0.17	0.04	0.10	**1.00**	**1.00**
5	700	1.00	0.75	0.16	0.05	0.09	**0.95**	**1.00**
6	900	1.00	0.79	0.16	0.05	0.09	**0.92**	**1.00**

A estas mismas muestras también se les analizo por EDS de microscopia electrónica de barrido, los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.7.

Tabla 4.7 Microanálisis Químico por EDS de muestras a condiciones de lixiviación 1M – 50°C

MUESTRA	T (°C)	RELACIÓN Fe/Ni/Co/Zn/Mn/La/Ce							RELACIÓN Fe/Me	
		Fe	Ni	Co	Zn	Mn	La	Ce	Fe	Me
TIEMPO DE AÑEJAMIENTO = 0 hrs										
1	25	1.00	0.8	0.21	0.12	0.09	0.00	0.00	**0.83**	**1.00**
2	700	1.00	0.49	0.17	0.06	0.06	0.06	0.06	**1.11**	**1.00**
3	900	1.00	0.52	0.14	0.07	0.08	0.09	0.09	**1.00**	**1.00**
TIEMPO DE AÑEJAMIENTO = 20 hrs										
4	25	1.00	0.73	0.2	0.09	0.08	0.08	0.06	**1.00**	**1.00**
5	700	1.00	0.56	0.14	0.07	0.07	0.04	0.04	**1.75**	**1.00**
6	900	1.00	0.58	0.17	0.05	0.08	0.16	0.07	**0.50**	**1.00**

El promedio del microanálisis químico por EDS para las mismas muestras de Fe/Me es igual a 1.03/1.00, como puede apreciarse los resultados obtenidos por AA y por EDS son prácticamente los mismos en la relación de los metales precipitados, en donde se observa la presencia de tierras raras, las cuales no pudieron ser cuantificadas por AA debido a su baja concentración (ver figura 4.9).

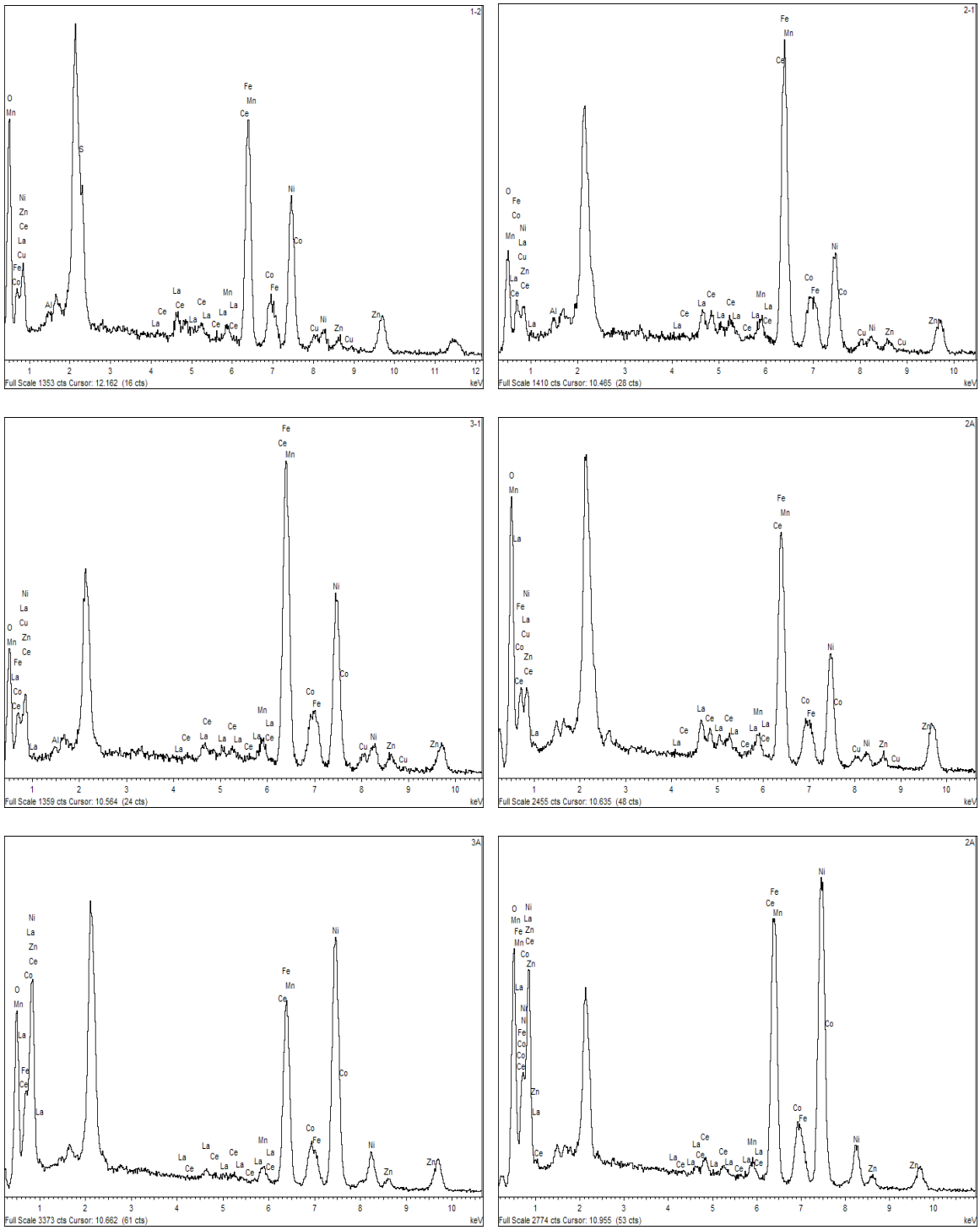


Figura 4.9 Espectros por EDS realizado a muestras con condiciones de lixiviación 1M – 50°C. a)T=25°C – 0hrs, b)T=700°C – 0hrs, c)T=900°C – 0hrs, d)T=25°C – 20hrs, e)T=700°C – 20hrs, f)T=900°C – 20hrs.

4.3.4 Microscopia Electrónica de Barrido

Todas las muestras fueron analizadas por Microscopia Electrónica de barrido, a continuación se muestran las imágenes representativas de las ferritas.

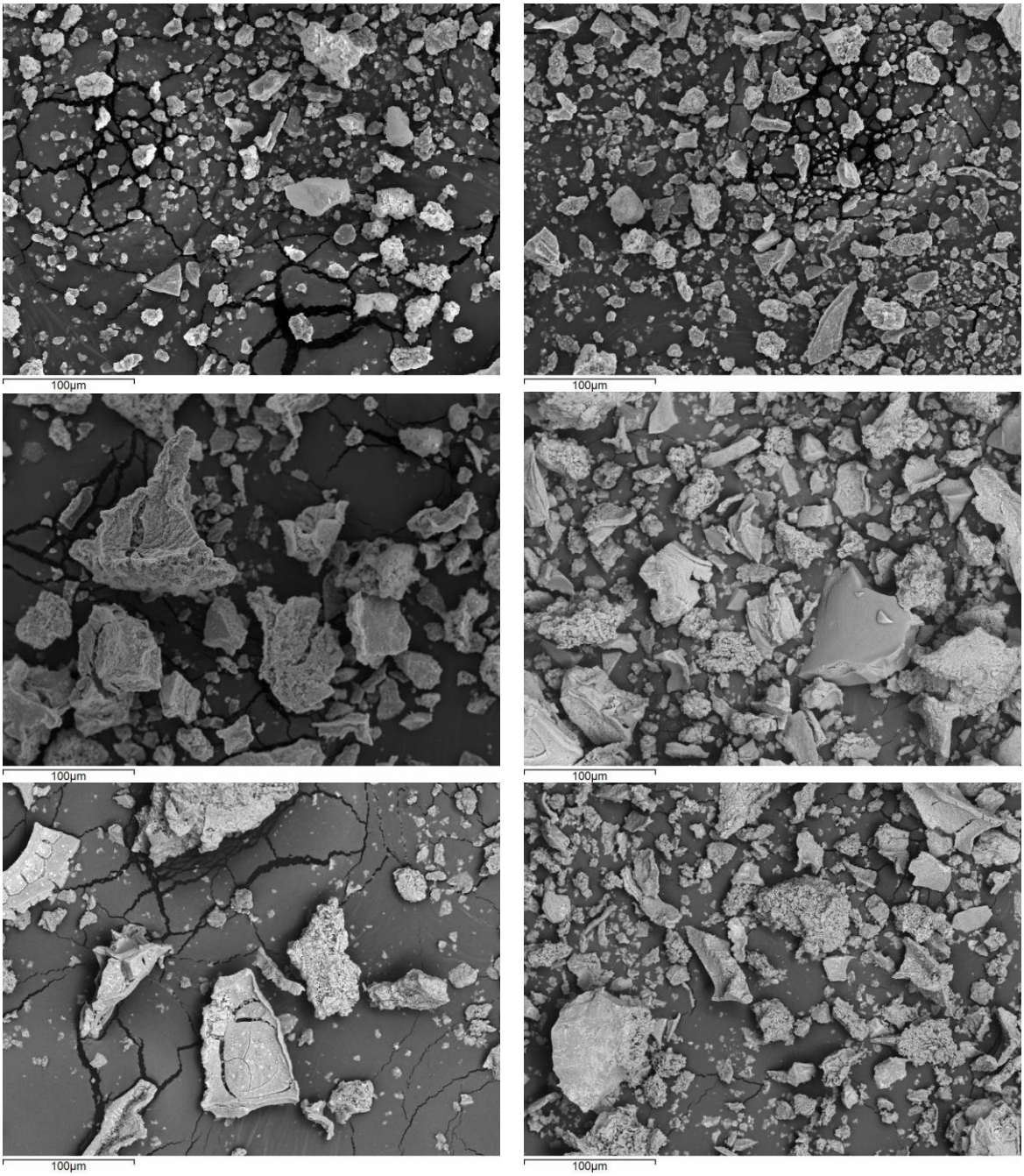


Figura 4.10 Micrografías de la morfología de las muestras a condiciones de lixiviación 1M – 50°C. a)T=25°C – 0hrs, b)T=700°C – 0hrs, c)T=900°C – 0hrs, d)T=25°C – 20hrs, e)T=700°C – 20hrs, f)T=900°C – 20hrs.

Como puede observarse en la figura 4.10 existen diferentes tamaños de aglomerados en la misma muestra, así como diferente morfología (ver figura 4.11), aunque es muy similar estas características entre las muestras.

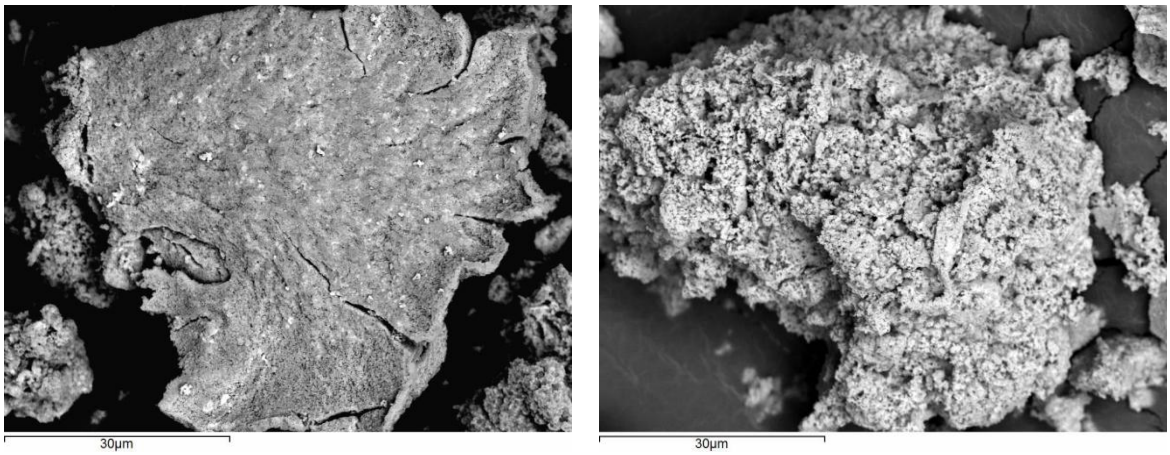


Figura 4.11 Micrografía de la morfología de la ferrita, a)Aglomerado liso, b)Aglomerado rugoso.

De acuerdo a la figura 4.12, el tiempo de añejamiento no afecta la morfología de las muestras, mientras que la temperatura de calcinación afecta en gran medida la morfología y el tamaño de las partículas, las muestras sin tratamiento térmico presentan una morfología irregular con aglomerados y una distribución del tamaño de partícula heterogénea, las muestras calcinadas a 700°C tienen un tamaño promedio de partícula de 140 nm, la morfología de estas muestras sigue siendo irregular con pequeños aglomerados, sin embargo, las muestras tratadas a 900°C presentan un crecimiento en el tamaño de partícula (un promedio de 265 nm) probablemente porque a esta temperatura las muestras comienzan a sinterizarse, también se aprecia que la ferrita posee morfología mas homogénea con partículas mas esféricas, con mas definición y con menos aglomerados que las muestras tratadas a menor temperatura.

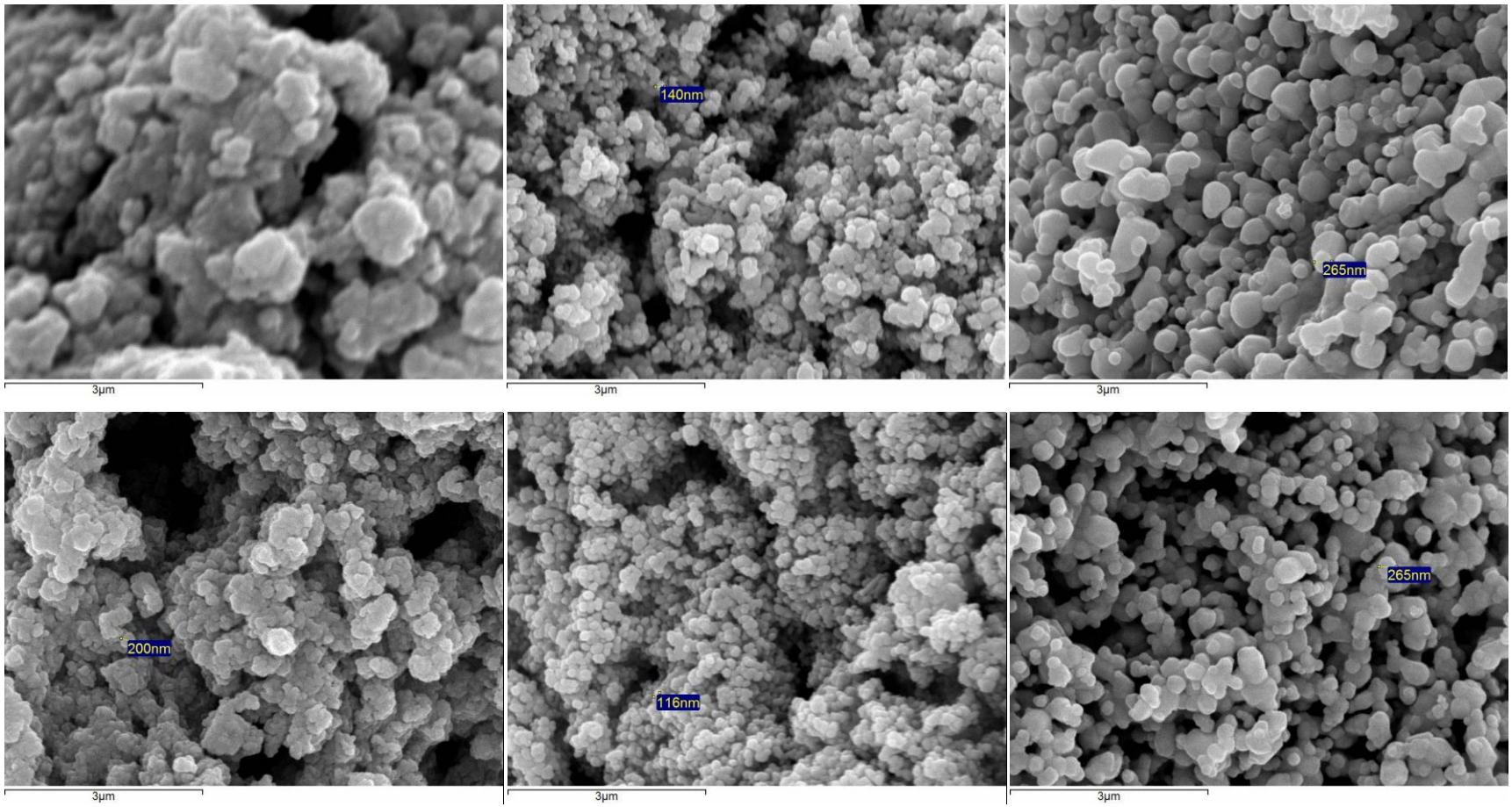


Figura 4.12. Micrografía del tamaño de partícula de las muestras con condiciones de lixiviación 1M – 50°C a)T=25°C – 0hrs, b)T=700°C – 0hrs, c)T=900°C – 0hrs, d)T=25°C – 20hrs, e)T=700°C – 20hrs, f)T=900°C – 20hrs.

4.3.5 Ciclos de Histéresis

Los polvos tratados térmicamente presentaron propiedades magnéticas que fueron determinadas por las curvas magnéticas, los resultados obtenidos se presentan a continuación.

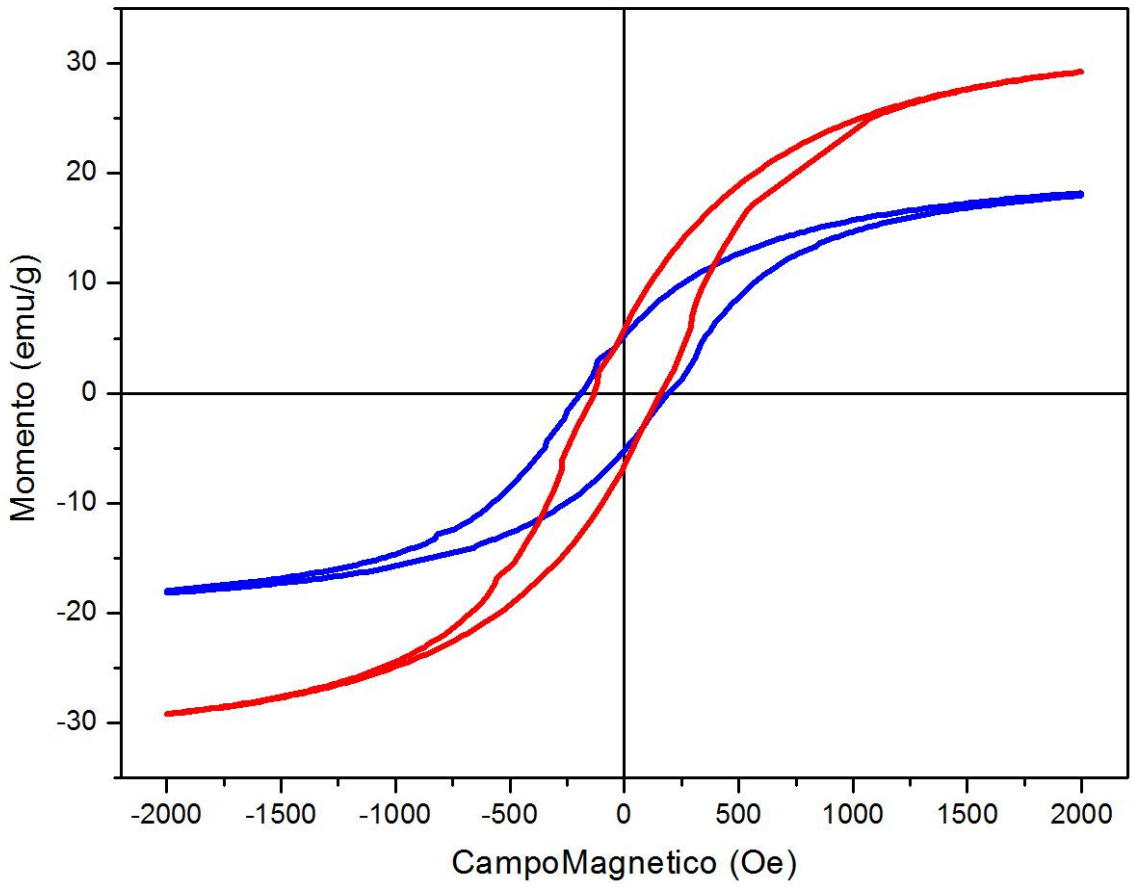


Figura 4.13 Curvas de Histéresis de los calcinados obtenidos de la lixiviación 1M-50°C.

Como puede observarse en la figura 4.13 el incremento de la saturación magnética depende del incremento de la temperatura, ya que las muestras tratadas térmicamente a 900°C presentan una saturación de magnetización de 29.22 emu/g, mientras las calcinadas a 700°C tienen menor saturación magnética (18.18 emu/g), sin embargo, la coercitividad de las muestras decrece al aumentar la temperatura, los polvos tratados térmicamente a 700 y 900 °C poseen 188 y 130 Oe

respectivamente, mientras que la remanencia magnética se mantiene en valores muy similares.

4.3.6 Determinación de la Temperatura de Curie.

Muestras de ferrita base Ni fueron analizadas para la determinación de la temperatura de Curie, los resultados obtenidos se presentan a continuación.

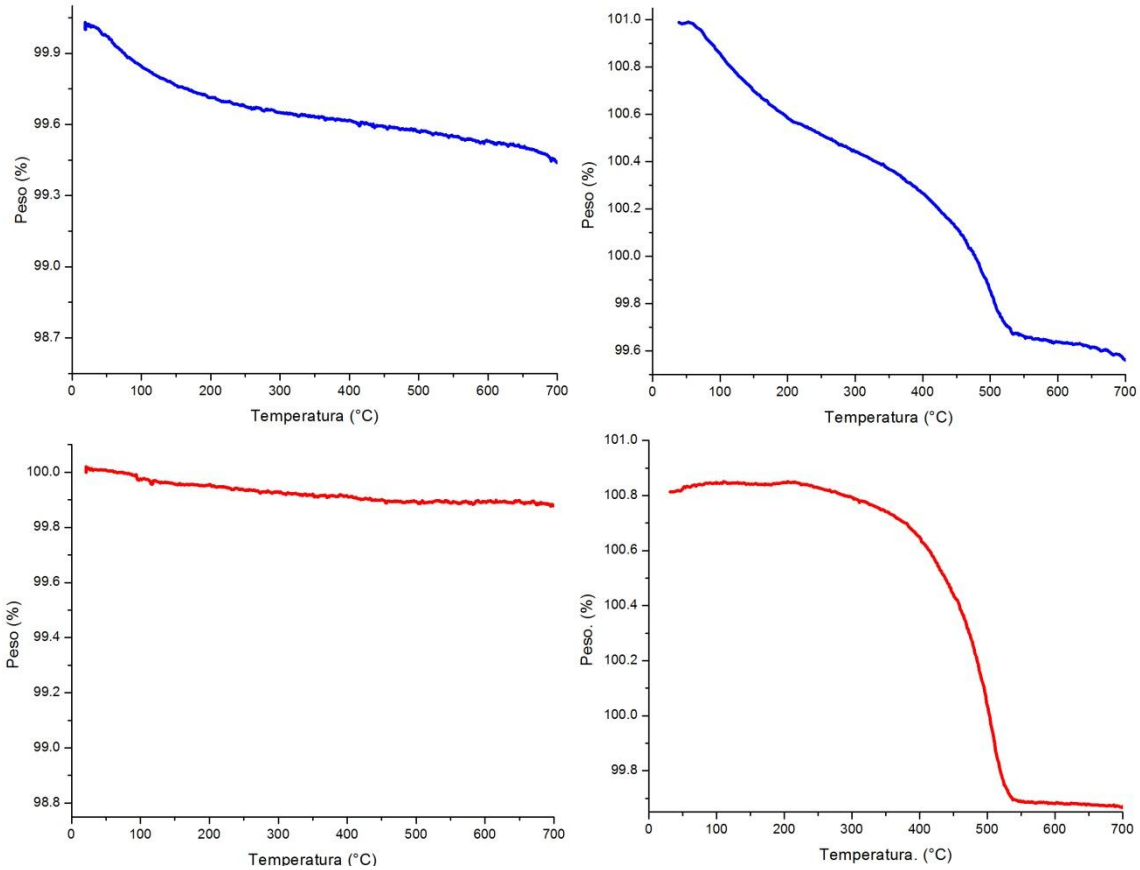


Figura 4.14. Determinación de la Temperatura de Curie. a)T=700°C sin imán, b)T=700°C con imán, c)T=900°C sin imán, d)T=900°C con imán

Como puede observarse en la figura 4.14, las muestras que fueron analizadas sin imán (ver figuras 4.14 a y c) no presentan perdidas de peso considerables, prácticamente se mantienen contantes, mientras que las muestras analizadas con imán (ver figuras 4.14 b y d) presentan perdidas de peso muy marcadas debido a la influencia del imán, ya que

al llegar a la temperatura de Curie, las muestras dejan de ser atraídas por el magneto y por tanto se registra una pérdida de peso en la medición. Como se puede ver en algunas muestras, existe una pendiente que decrece al inicio (cerca de los 100 °C), esto debido a la humedad presente en las muestras.

Para conocer exactamente la Temperatura de Curie de las muestras, se les obtuvo la derivada a los resultados obtenidos para de este modo evaluar la pendiente en la medición de las muestras.

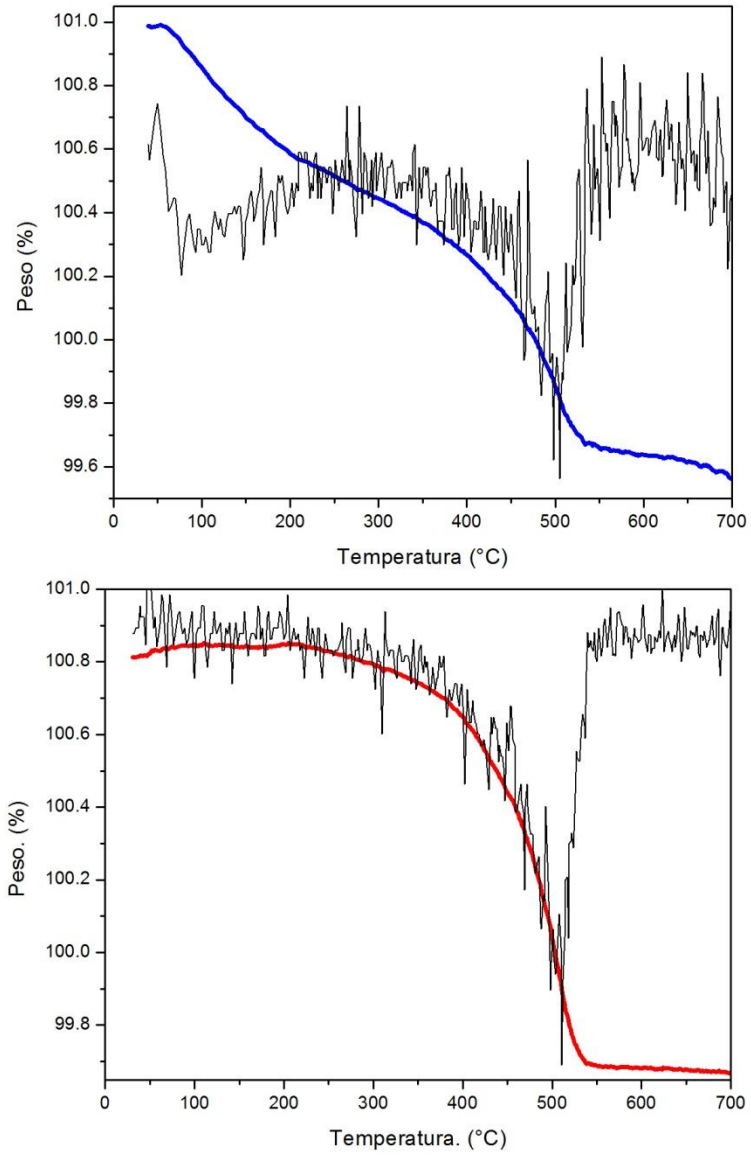


Figura 4.15 Derivadas de las muestras calcinadas a)T=700°C , b)T=900°C

La temperatura de calcinación en las muestras no afecta a la temperatura de Curie, ya que como se puede apreciar en la figura 4.15 la TC es prácticamente la misma para ambas muestras, obteniéndose el valor más crítico de pendiente cercano a los 510°C.

CAPITULO V
CONCLUSIONES

De acuerdo a la metodología realizada y a los Resultados obtenidos de la Síntesis y Caracterización de ferritas base Ni a partir de pilas secundarias Ni/HM mediante precipitación y calcinación, se concluye lo siguiente.

- En contenido metálico en el material electródico de las pilas secundarias Ni/HM es mayor al 50%.
- El porcentaje de extracción con para los metales contenidos en las pilas es prácticamente el mismo a cualquier temperatura de lixiviación (50 y 80°C) y a cualquier concentración de H_2SO_4 (1 y 2M).
- El polvo precursor precipitado es un complejo de sulfatos, hidróxidos y carbonatos.
- El tiempo de añejamiento no afecta las propiedades de la ferrita obtenida.
- A cualquier temperatura de calcinación (700 y 900°C) se obtiene la fase espinel.

- Los calcinados a 900°C poseen mayor saturación magnética que los polvos tratados a 700 °C, con 29.22 emu/g y 18.18 emu/g para 900 y 700°C respectivamente.
- El tamaño de partícula es de 265 nm para la ferrita calcinada a 900°C, mientras que 140 nm para los calcinados a 700°C.
- Es posible obtener ferritas base Ni magnéticas a partir de pilas secundarias de desecho.

Por lo anterior se puede afirmar que:

- Al aumentar la temperatura de calcinación aumenta la saturación magnética del solido calcinado y se crece el tamaño de partícula.

- El tiempo de añejamiento no afecta la precipitación del precursor de la fase espinel.

REFERENCIAS

1. Green, G.T., Global Technology, Preguntas frecuentes sobre pilas y baterías, http://www.greengt.org/Documentos/faq_pilas_baterias.pdf
2. Pérez Nicolás, L., **Obtención de ferritas magnéticas Mn/Zn a partir de pilas alcalinas gastadas**, Tesis en proceso, ESIQIE, IPN, México
3. Instituto Nacional de Ecología, **Desecho de pilas y baterías**, (Pilas primarias secundarias compuestos). http://www2.ine.gob.mx/publicaciones/libros/438/cap5.html
4. **Pilas y Baterías.** http://www.greenpeace.org/mexico/campaigns/t-xicos/pilas-y-baterías
5. Díaz Arias, M.L., **Técnica de la dirección de investigación sobre sustancias químicas y riesgos ecotoxicológicos**, Efectos nocivos. http://www2.ine.gob.mx/publicaciones/libros/438/cap5.html
6. Gavilán García, Arturo, Rojas Bracho, Leonora, Barrera Cordero Juan **Las pilas en México: Un Diagnostico Ambiental**, Instituto Nacional de Ecología.
7. **Recuperación de metales de pilas de desecho Ni-HM**. Horacio Piña Spezia. Febrero 2009. Nivel licenciatura.
8. **Reciclaje** http://www.biodegradable.com.mx/pontelas_pilas.html
9. **Desecho de pilas** http://www.ecopilas.es/consumidores/recopilador.aspx
10. **Disposición final de las pilas y baterías usadas en México**. http://www.ecosonora.org/Disposicion_Final_De_las_pilas.ppt
11. **Recolección de pilas** http://www.sma.df.gob.mx/sma/index.php?opcion=26&id=422
12. Níquel http://www.igme.es/internet/PanoramaMinero/Historico/1994_95/NIQUEL.pdf
13. Sayilgan, E., Kukrer, T., Givelekoglu, G., Ferella, F., Akcil, A., Veglio, F., Kitis, M., **A review of technologies for the recovery of metals from alkaline and zinc-carbon batteries**, Hydrometallurgy 97, (2009) 158-166.
14. Sakultung, S., Pruksathorn, K., Hunsom, M., **Simultaneous recovery of valuable metals from spent mobile phone battery by an acid leaching process**, Korean J. Chem. Eng., 24(2), (2007), 272-277.
15. Nogueira, C.A., Margarido, F., **Leaching behaviour of electrode materials of spent nickel–cadmium batteries in sulphuric acid media**, Hydrometallurgy 72 (2004) 111– 118.
16. Assumpcão Bertuol, D., Moura Bernardes, A., Soares Tenório, J.A., **Spent NiMH batteries—The role of selective precipitation in the recovery of valuable metals**, Journal of Power Sources, 193, (2009), 914–923.
17. Wang, H., Lu, H., **Recovery of nickel and cobalt by pyrometallurgical process of waste from producing program of nickel metal hydride batteries**, TMS 2009 Annual Meeting and exhibition; San Francisco, CA; 16 february 2009; code 77632.

18. Zhao, L., Yang, D., Wen Zhu, N., **Bioleaching of spent Ni–Cd batteries by continuous flow system: Effect of hydraulic retention time and process load**, Journal of Hazardous Materials 160, (2008), 648–654.
19. Li, L., Xu, S., Ju, Z., Wu, F., **Recovery of Ni, Co and rare earths from spent Ni–metal hydride batteries and preparation of spherical $Ni(OH)_2$**, Hydrometallurgy 100 (2009) 41–46.
20. Provazi K., Amaral Campos, B., Romano Espinosa, C.R., Soares Tenório, J.A., **Metal separation from mixed types of batteries using selective precipitation and liquid–liquid extraction techniques**, Waste Management 31 (2011) 59–64.
21. Ramachandra Reddy, B., Neela Priya, D., Ho Park, K., **Separation and recovery of cadmium(II), cobalt(II) and nickel(II) from sulphate leach liquors of spent Ni–Cd batteries using phosphorus based extractants**, Separation and Purification Technology 50 (2006), 161–166.
22. Mayén-Mondragón, R., Ibanez, J. G., Vasquez, R.C., Baeza, A., Oropeza, M.T., **Electrochemical Recovery of Cadmium from Simulated Waste Nickel–Cadmium Battery Solutions**, Water Air Soil Pollut (2008) 194:45–55.
23. Rudnik, E., Nikiel, M., Hydrometallurgical recovery of cadmium and nickel from spent Ni–Cd batteries, Hydrometallurgy 89 (2007) 61–71.
24. Ferella, F., DeMichelis, I., Beolchini, F., Innocenzi, V., Veglio, F., **Extraction of Zinc and Manganese from Alkaline and Zinc-Carbon Spent Batteries by Citric-Sulphuric Acid Solution**, International Journal of Chemical Engineering Volume 2010, Articulo ID 659434, 13 páginas.
25. Kim, T.H., Senanayake, G., Kang, J.G., Sohn, J.S., Rhee, K.I., Lee, S.W., Shin, S.M., **Reductive acid leaching of spent zinc–carbon batteries and oxidative precipitation of Mn–Zn ferrite nanoparticles**, Hydrometallurgy 96 (2009) 154–158.
26. Shin Juang, R., Chien Kao, H., **Extraction separation of Co(II)/Ni(II) from concentrated HCl solutions in rotating disc and hollow-fiber membrane contactors**, Separation and Purification Technology 42 (2005) 65–73.
27. Myung Shin, S., Senanayake, G., soo Sohn, J., gu Kang, J., hyo Yang, D., hyun Kim, T., **Separation of zinc from spent zinc-carbon batteries by selective leaching with sodium hydroxide**, Hydrometallurgy 96 (2009) 349–353.
28. Myung Shin, S., Hyoung Kim, N., Soo Sohn, J., Hyo Yang, D., Han Kim, Y., **Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes**, Hydrometallurgical 79, (2005), 172-181.
29. Senanayake, G., Shin, S.M., Senaputra, A., Winn, A., Pugaev, D., Avraamides, J., Sohn, J.S., Kim, D.J., **Comparative leaching of spent zinc-manganese-carbon batteries using sulfur dioxide in ammoniacal and sulfuric acid solutions**, Hydrometallurgy 105 (2010) 36–41

30. Sayilgan, E., Kukrer, T., Ferella, F., Akcil, A., Veglio, F., Kitis, M., **Reductive leaching of manganese and zinc from spent alkaline and zinc–carbon batteries in acidic media**, Hydrometallurgy 97 (2009) 73–79.
31. Sayilgan, E., Kukrer, T., Yigit, N.O., Civelekoglu, G., Kitis, M., Acidic **leaching and precipitation of zinc and manganese from spent battery powders using various reductants**, Journal of Hazardous Materials 173 (2010) 137–143.
32. Li, J., Li, X., Hu, Q., Wang, Z., Zheng, J., Wu, L., Zhang, L., **Study of extraction and purification of Ni, Co and Mn from spent battery material**, Hydrometallurgy 99 (2009) 7–12.
33. Mauchauffée, S., Meux, E., Schneider, M., **Selective precipitation of cadmium from nickel cadmium sulphate solutions using sodium decanoate**, Separation and Purification Technology 62 (2008) 394–400.
34. Ramachandra Reddy, B., Neela Priya, D., Rao, V., Radhika, P., **Solvent extraction and separation of Cd(II), Ni(II) and Co(II) from chloride leach liquors of spent Ni–Cd batteries using commercial organo-phosphorus extractants**, Hydrometallurgy 77 (2005) 253–261.
35. Narasimhan, B.R.V., Kumar, S. y Narayanan, S., **Synthesis of manganese zinc ferrite using ferrous pickle liquor and pyrolusite ore**, Environmental Chemistry Letters, Artículo en prensa (2010), 1-8.
36. Chaudhari, N.D., Kambale, R.C., Bhosale, D.N., Suryavanshi, S.S. y Sawant, S.R., **Thermal hysteresis and domain states in Ni-Zn ferrites synthesized by oxalate precursor method**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 322/14(2010), 1999-2005.
37. Gadkari, A.B., Shinde, T.J. y Vasambekar, P.N., **Structural and magnetic properties of nanocrystalline Mg-Cd ferrites prepared by oxalate co-precipitation method**, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 21/1(2010), 96-103.
38. Randhawa, B.S., Singh, J., Kaur, H., Kaur, M., **Preparation of nickel ferrite from thermolysis of nickel tris(malonato)ferrate(III) heptahydrate precursor**, Ceramics International 36 (2010) 1993–1996.
39. Wang, Z., Xie, Y., Wang, P., Ma, Y., Jin, S., Liu, X., **Microwave anneal effect on magnetic properties of $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ nano-particles prepared by conventional hydrothermal method**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 323 (2011) 3121–3125.
40. Mathe, V. L., Sheikh, A.D., **Magnetostrictive properties of nanocrystalline Co–Ni ferrites**, Physica B, Articulo en prensa, (2010).
41. T. Naughton, B., Majewski, P., R. Clarke, D**., Magnetic Properties of Nickel–Zinc Ferrite Toroids Prepared from Nanoparticles**, Journal The American Ceramic Society, 90 [11] (2007) 3547–3553.
42. Ping, R., Junxi, Z., Huiyong, D., **Preparation and Microstructure of Spinel Zinc Ferrite ZnFe2O4 by Co-precipitation Method**, *Journal of Wuhan University of Technolotgy-Mater. Sci. Ed.* Dec. 2009, 927.

43. Bhame, S.D., Joy, P.A., **Enhanced magnetostrictive properties of CoFe2O4 synthesized by an autocombustion method**, Sensors and Actuators A 137 (2007) 256–261.
44. Li, Feng, Liu, Junjie, Evans, D.G., Duan, Xue, **Stoichiometric Synthesis of pure MFe2O4 (M=Mg,Co and Ni) Spinel Ferrites from Tailored Layered Double Hydroxide (Hydrotalcite-Like) Precursors**, Journal Chem. Mater. 16 (2004), 1597-1602.
45. Zheng-hui, Yang, Zhu-qing, G., Hong-xu, L.I., Yu-tian, MA, Yu-Fang, Yang, **Synthesis of Ni-Zn ferrite and its microstructure and magnetic properties**, J. Cent. South Univ. Technol. (2006)06−0618−06.
46. Gadkari, A.B., Shinde, T.J., Vasambekar, P.N., **Structural and magnetic properties of nanocrystalline Mg–Cd ferrites prepared by oxalate co-precipitation method**, J Mater Sci: Mater Electron (2010) 21:96–103.
47. Rudraji, B., Tangsali, Satish, H., Keluskar, Ganpat, K,. Naik, Budkuley, J.S., **Effect of sintering conditions on resistivity of nanoparticle Mn–Zn ferrite prepared by nitrilotriacetate precursor method**, J Mater Sci (2007) 42:878–882.
48. Hankare, P.P., Kamble, P.D., Kadam, M.R., Rane, K.S., Vasambekar, P.N., **Effect of sintering temperature on the properties of Cu–Co ferrites prepared by oxalate precipitation method**, Materials Letters 61 (2007) 2769–2771.
49. Zhao, Hongxiao, Zheng, Z., Wai Wong, K., Wang, Shumin, Huang, Baojun, Li, Dapeng, **Fabrication and electrochemical performance of nickel ferrite nanoparticles as anode material in lithium ion batteries**, Electrochemistry Communications 9 (2007) 2606–2610.
50. Bucko, Mirosław M., Haberko, Krzysztof, **Hydrothermal synthesis of nickel ferrite powders, their properties and sintering**, Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 723–727.
51. Chand, Prem, **Magnetic properties of ferrites synthesized by low temperature technique**, Hyperfine Interact (2008) 184:195–200.
52. Millot, N., Le Gallet, S., Aymes, D., Bernard, F., Grin, Y., **Spark plasma sintering of cobalt ferrite nanopowders prepared by coprecipitation and hydrothermal synthesis**, Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 921–926.
53. Pant Sarangi, Prita, Vadera, S.R., Patra, M.K., Ghosh, N.N., **Synthesis and characterization of pure single phase Ni-Zn ferrite nanopowders by oxalate based precursor method**, Powder technology, Articulo en prensa (2010)
54. Ishaque, M., Islam, M.U., Azhar Khan, M., Rahman, I.Z., Genson, A., Hampshire, S**., Structural, electrical and dielectric proprieties of yttrium substituted nickel ferrites**, Physica B 405, (2010) 1532-1540.
55. Varalaxmi, N., Siva kumar, K.V., **High permeability and stress insensitivity of MgCuZn–NiCuZn ferrite composites for microinductor applications**, J Mater Sci: Mater Electron DOI 10.1007/s10854-010-0177-9.

56. Patil, D.R., Chougule, B.K., **Effect of copper substitution on electrical and magnetic properties of $NiFe_2O_4$ ferrite**, Materials Chemistry and Physics 117 (2009) 35–40.
57. Samee Fawzi, Abdul, Sheikh, A.D., Mathe, V.L., **Multiferroic properties of Ni ferrite—PLZT composites**, Physica B 405 (2010) 340–344.
58. Samy, A.M., The **Influence of the Preparation Conditions on Initial Permeability of $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{2\_xRx}O_4$**, JMEPEG, Articulo en prensa, (2011).
59. Ibrahim, E.M.M., **The effect of sintering time and temperature on the electrical properties ofMnZn ferrites**, Appl. Phys. A 89, 203–208 (2007).
60. Rafferty, A., Prescott, T., Brabazon, D., **Sintering behaviour of cobalt ferrite ceramic**, Ceramics International 34 (2008) 15–21.
61. El Sayed, E.E., **Rare-earth substitution effect on the quality of Mg–Ti ferrite**, Ceramics International 33 (2007) 413–418.
62. Akhter, S., Hakim, M.A., **Magnetic properties of cadmium substituted lithium ferrites**, Materials Chemistry and Physics 120 (2010) 399–403.
63. Elzain, M., Widatallah, H., Gismelseed, A., Bouziane, K., Yousif, A., Al Rawas, A., Al-Omari, I., Sellai, A., **Magnetic and Mössbauer study of $Mg_{0.9}Mn_{0.1}Cr_xFe_{2-x}O_4$ ferrites**, Hyperfine Interact (2006) 168:1151–1157.
64. Zaki, H.M., Dawoud, H.A**., Far-infrared spectra for copper–zinc mixed ferrites**, Physica B 405 (2010) 4476–4479.
65. Manjurul Haque, M., Huq, M., Hakim, M.A., **Densification, magnetic and dielectric behaviour of Cu-substituted Mg–Zn ferrites**, Materials Chemistry and Physics 112 (2008) 580–586.
66. Prieto García, F., Rivera Martínez, E., Méndez Marzo, M.A. y Gordillo Martínez, A., **Caracterización de ferritas de Níquel obtenidas mediante mecanosíntesis**, Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 28/2(2008), 111-120.
67. Prieto García, F., Sánchez de Jesús, F., Méndez Marzo, M.A., García Barrera, G. y Gordillo Martínez, A., **Caracterización de ferritas ternarias de Manganeso por mecanosíntesis**, Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 59/1(2007), 125-132.
68. Botta, P.M., Bercoff, P.G., Aglietti, E.F., Bertorello, H.R. y Porto, J.M.L., **Preparación y caracterización de ferritas MnZn a partir de mezclas de $ZnFe_2O_4$ y $MnFe_2O_4$**, Memorias en Simposio Materia (2003), 1042-1045.
69. Botta, P.M., Bercoff, P.G., Aglietti, E.F., Bertorello, H.R. y Porto J.M.L., **Two alternative synthesis routes for MnZn ferrites using mechanochemical treatments**, Ceramics International, 32/8(2006), 857-863.
70. Yan, Wenxun, Li, Qiang, Zhong, Haisheng, Zhong, Z., **Characterization and low-temperature sintering of $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ nano-powders**

prepared by refluxing method, Powder Technology 192 (2009) 23–26.
71. Azizi, A., Sadrnezhaad, S.K**., Effects of annealing on phase evolution, microstructure and magnetic properties of mechanically synthesized nickel-ferrite**, Ceramics International 36 (2010) 2241–2245.
72. Peng, Zhijian, Fu, Xiuli, Ge, Huilin, Fu, Zhiqiang, Wang, Chengbiao, Oi, Longhao, Miao, Hezhuo**, Effect of Pr^{3+} doping on magnetic and dielectric properties of Ni–Zn ferrites by ''one-step synthesis''**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 323 (2011) 2513–2518.
73. Akther Hossain, A.K.M., Biswas, T.S., Yanagida, Takeshi, Tanaka, Hidekazu, Tabata, Hitoshi, Kawai, Tomoji**, Investigation of structural and magnetic properties of polycrystalline $Ni_{0.50}Zn_{0.50-x}Mg_xFe_2O_4$ spinel ferrites**, Materials Chemistry and Physics 120 (2010) 461–467.
74. Akther Hossain, A.K.M., Biswas, T.S., Mahmud, S.T., Yanagida, Takeshi, Tanaka, Hidekazu, Kawai, Tomoji, **Influence of Mg and Cr substitution on structural and magnetic properties of polycrystalline $Ni_{0.50}Zn_{0.50-x-y}Mg_xCr_yFe_2O_4$**, Materials Chemistry and Physics 113 (2009) 172–178.
75. Ounnunkad, S., Winotai, P., Phanichphant, S., **Cation distribution and magnetic behavior of Mg1−*x*Zn*x*Fe2O4 ceramics monitored by M¨ossbauer spectroscopy**, J Electroceram (2006) 16:363–368.
76. Bawa Waje, S., Hashim, Mansor, Wan Yusoff, W.D., Abbas, Zulkifly, **X-ray diffraction studies on crystallite size evolution of CoFe2O4 nanoparticles prepared using mechanical alloying and sintering**, Applied Surface Science 256 (2010) 3122–3127.
77. Zaspalis, Vassilios, Tsakaloudi, Vassiliki**, Influence of Compaction and Granulation Processes on the Properties of Soft Magnetic Ceramics**, *J. Am. Ceram. Soc.,* 87 [5] 824–829 (2004).
78. Kong, L.B., Li, Z.W., Lin, G.Q., Gan, Y.B**., Magneto-Dielectric Properties of Mg–Cu–Co Ferrite Ceramics: I. Densification Behavior and Microstructure Development**, J. Am. Ceram. Soc., 90 [10] 3106–3112 (2007).
79. Kong, L.B., Li, Z.W., Lin, G.Q., Gan, Y.B., **Magneto-Dielectric Properties of Mg–Cu–Co Ferrite Ceramics: II. Electrical, Dielectric, and Magnetic Properties**, J. Am. Ceram. Soc., 90 [7] 2104–2112 (2007).
80. Stefanescu, Mircea, Stoia, Marcela**, Obtaining of $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$ nanoparticles at low temperature starting from metallic nitrates and polyols**, J Therm Anal Calorim, (2010) 99:459-464
81. Sharma, Seema, Verma, Kavita, Chaubey, Umesh, Singh, Vidyanand, Mehta, B.R., **Influence of Zn substitution on structural, microstructural and dielectric properties of nanocrystalline nickel ferrites**, Materials Science and Engineering B 167 (2010) 187–192.
82. Hu, J., Yan, M., Zhang, W.Y., **Effect of calcination on the magnetic permeability of $(Ni_{0.21}Zn_{0.58}Cu_{0.23})Fe_{1.95}O_4$ ferrite prepared using the sol–gel self-propagated technique**, Materials Chemistry and Physics 98 (2006) 459–462.

83. Shen, Xiangqian, Zhou, Zhi, Song, Fuzhan, **Synthesis and magnetic properties of nanocomposite $Ni_{1-x}Fe_2O_4$-$BaTiO_3$ fibers by organic gel-thermal decomposition process**, J sol-gel Sci Technol (2010) 53:405-411.
84. Zahi, S., **Nickel–zinc ferrite fabricated by sol–gel route and application in high-temperature superconducting magnetic energy storage for voltage sag solving**, Materials and Design 31 (2010) 1848–1853.
85. Zahi, Souilah, Hashim, Mansor, Daud, A.R., **Preparation of Ni–Zn–Cu ferrite particles by sol–gel technique**, Materials Letters 60 (2006) 2803–2806.
86. He, Xinhua, Zhang, Zhide, Ling, Zhiyuan, **Sintering behavior and electromagnetic properties of Fe-deficient NiZn ferrites**, Ceramics International 34 (2008) 1409–1412.
87. Gang Hou, Jun, Fang Qu, Yuan, Bing Ma, Wei, Chi Sun, Qing**, Effect of CuO–Bi2O3 on low temperature sintered MnZn-ferrite by sol–gel auto-combustion method**, J Sol-Gel Sci Technol (2007) 44:15–20.
88. Waqas, H., Qureshi, A.H., **Low temperature sintering study of nanosized Mn–Zn ferrites synthesized by sol–gel auto combustion process**, J Therm Anal Calorim (2010) 100:529–535.
89. Azadmanjiri, J., **Preparation of Mn–Zn ferrite nanoparticles from chemical sol–gel combustion method and the magnetic properties after sintering**, Journal of Non-Crystalline Solids 353 (2007) 4170–4173.
90. Atassi, Y., Tally, M., **Low Sintering Temperature of Mg-Cu-Zn Ferrite Prepared by the Citrate Precursor Method**, *Journal of the Iranian Chemical Society,* Vol. 3, No. 3, September 2006, pp. 242-246.
91. Bhasker Reddy, P. Vijaya, Ramesh, B., Gopal Reddy, Ch**., Electrical conductivity and dielectric properties of zinc substituted lithium ferrites prepared by sol–gel method**, Physica B 405 (2010) 1852–1856.
92. Sun, Chang, Sun, Kangning, **Preparation and characterization of magnesium-substituted LiZn ferrites by a sol–gel method**, Physica B 391 (2007) 335–338.
93. L. Mane, Maheshkumar, Dhage, Vinod N., R. Sundar, K. Ranganathan, Oak, S.M., Shengule, D.R., Jadhav, K.M., **Effects of Nd:YAG laser irradiation on structural, morphological, cation distribution and magnetic properties of nanocrystalline CoFe2O4**, Applied Surface Science 257 (2011) 8511– 8517.
94. Toksha, B.G., Shirsath, Sagar E., Patange, S.M., Jadhav, K.M., **Structural investigations and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles prepared by sol–gel auto combustion method**, Solid State Communications 147 (2008) 479–483.
95. Ogasawara, T., Tavares, T.M., Marins, S.S., **Thermodynamic interpretation of the manganese–zinc ferrite synthesis by calcination of a powder mixture**, Materials Letters 61 (2007) 5063–5066.

96. Ting, T.H., Yu, R.P., Jau, Y.N., **Synthesis and microwave absorption characteristics of polyaniline/NiZn ferrite composites in 2–40GHz**, Materials Chemistry and Physics 126 (2011) 364–368.
97. El-Sayed, Ahmed M., A. Hamzawy, Esmat M., **Structure and Magnetic Properties of Nickel–Zinc Ferrite Nanoparticles Prepared by Glass Crystallization Method**, Monatshefte f€ur Chemie 137, 1119–1125 (2006).
98. Penchal Reddy, M., Balakrishnaiah, G., Madhuri, W., Venkata Ramana, M., Ramamanohar Reddy, N., Siva Kumar, K.V., Murthy, V.R.K., Ramakrishna Reddy, R., **Structural, magnetic and electrical properties of NiCuZn ferrites prepared by microwave sintering method suitable for MLCI applications**, Journal of Physics and Chemistry of Solids 71 (2010) 1373–1380.
99. Abe, Kazutomo, Kitahara, Naoto, Higuchi, Mikio, Takahashi, Junichi, **Permittivity Change of NiZn Ferrite–BaTiO*3* Composites with Fe Content**, Japanese Journal of Applied Physics 48 (2009) 09KC04.
100. Vital, A., Angermann, A., Dittmann, A., Graule, T., Topfer, J., **Highly sinter-active (Mg–Cu)–Zn ferrite nanoparticles prepared by flame spray synthesis**, Acta Materialia 55 (2007) 1955–1964.
101. Sivakumar, Manickam, Takami, Tsuyoshi, Ikuta, Hiroshi, Atsuya Towata, Kyuichi Yasui, Toru Tuziuti, Teruyuki Kozuka, Dipten Bhattacharya, Yasuo Iida**, Fabrication of Zinc Ferrite Nanocrystals by Sonochemical Emulsification and Evaporation: Observation of Magnetization and Its Relaxation at Low Temperature**, *J. Phys. Chem. B* 2006, *110,* 15234-15243.
102. Gama, L., Diniz, A.P., Costa, A.C.F.M., Rezende, S.M., Azevedo, A., Cornejo, D.R., **Magnetic properties of nanocrystalline Ni–Zn ferrites doped with samarium**, Physica B 384 (2006) 97–99.
103. Roy, P.K., Bera, J**., Effect of Mg substitution on electromagnetic properties of $(Ni_{0.25}Cu_{0.20}Zn_{0.55})Fe_2O_4$ Ferrite prepared by auto combustion method**, Department of Ceramic Engineering, National Institute of Technology, Rourkela-769008, INDIA.
104. Beji, Z., Smiri, l.s., Vaulay, M.-J., Herbst, F., Ammar, S., Fiévet, F. **Nanocrystalline $Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ films prepared by spray deposition from polyol-mediated sol: Microstuctural and magnetic characterization**, Thin Solid Films 518 (2010) 2592-2598.
105. Surzhikov, A.P., Pritulov, A.M., Lysenko, E.N., Sokolovskiy, A.N., Vlasov, V.A. y Vasendina, E.A., **Calorimetric investigation of radiation-thermal synthesized lithium pentaferrite**, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Artículo en prensa (2010), 1-3.
106. Randhawa, B.S., Kaur, S. y Bassi, P.S., **Mössbauer studies on thermal decomposition of some alkali tris (malonato) ferrate (III) tetrahydrates**, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 214/6(1996), 469-478.
107. Jalaly, M., Enayati, M.H., Kameli, P., Karimzadeh, F., **Effect of composition on structural and magnetic properties of**

nanocrystalline ball milled $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferrite, Physica B 405, (2010) 507-512.
108. Zhenfa, Zi, Lei, Hechang, Zhu, Xiangde, Wang, Bo, Zhang, Shoubao, Zhu, Xuebin, **Influence of annealing temperature on surface morphology and magnetic properties of $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ ferrite thin films**, Material Science and Engineering B 167 (2010) 70-73.
109. Mallapur, M.M., Chougule, B.K., **Synthesis characterization and magnetic properties of nanocrystalline Ni-Zn-Co ferrites**, Materials letters 64, (2010) 231-234.
110. Pandit, A.A., More, S.S., Dorik, R.G., Jadhav, K.M., **Structural and magnetic properties of $Co_{1+Y}Sn_YFe_{2-2Y-x}Cr_xO_4$ ferrite system**, Indian Academy of Sciences, (2003) Vol 26, N° 5, 517-521.
111. Batoo, K.M., Kumar, S., Lee, C.G., Alimuddin, **Finite size effect and influence of temperature on electrical properties of nanocrystalline Ni-Cd ferrites**, Journal, (2009), 1072-1078
112. Sakellari, D., Frangis, N, Polychroniadis, E.K., **A self.organized nanostructure induced by phase separation in NiCuZn-ferrites**, Physica E, (2010), 1777-1780
113. López Espi, P.L., Microondas Tema 3: Dispositivos de microondas con ferritas. http://agamenon.tsc.uah.es/Asignaturas/it/caf/apuntes/Ferritas.pdf
114. Ferritas Suaves http://www.acme.com.my
115. Ferritas Suaves http://www.elmac.co.uk
116. Ferritas Suaves http://www.mag-inc.com/ferrites/ferrite.as
117. Electronics http://www.allelectronics.com/cgi-bin
118. http://www.epcos.com/web/generator
119. Mouser Electronics http://www.mouser.com
120. Rosales, M.I., **Propiedades Magnéticas de Ferritas Suaves en Función de la Frecuencia**, Tesis F. Q., UNAM, México (1997).
121. Taylor, A.T.J., Reczek Esteven, T. y Rossen, A., **Soft Ferrite Processing**, Boletín Americano de la Sociedad de Cerámicos, (1995), 91-94.
122. **Síntesis de $(Mn,Zn)Fe_2O_4$ mediante precipitación y calcinación para su aplicación en el tratamiento de pilas alcalinas agotadas**. Iván Reguera Pérez, Alberto Espinosa Gómez. Junio 2010. Nivel licenciatura.