

SÍNTESIS DE FERRITAS DE Pb, Cd y Mn VÍA HIDROQUÍMICA: INCIDENCIA DEL ANIÓN Y EL FLUJO DE AIRE

FERRITE SYNTHESIS OF Pb, Cd AND Mn HYDROCHEMICAL ROUTE: EFFECT OF ANION AND THE FLOW OF AIR

ELIAZAR AQUINO TORRES

Dra., Centro de Investigaciones Químicas. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca, Hidalgo. México, eliazar_aquino@yahoo.com.mx

FRANCISCO PRIETO GARCÍA

Dr, Centro de Investigaciones Químicas. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Pachuca, Hidalgo. México, prietog@uaeh.edu.mx

CARLOS A. GALÁN VIDAL

Dr, Centro de Investigaciones Químicas. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Pachuca, Hidalgo. México, cagalan@uaeh.edu.mx

JOSÉ A. RODRÍGUEZ ÁVILA

Dr, Centro de Investigaciones Químicas. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Pachuca, Hidalgo. México, jarodriguez@uaeh.edu.mx

ENRIQUE BARRADO ESTEBAN

Dr. Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias. Valladolid, España. ebarrado@qa.uva.es

Recibido para revisar Febrero 27 de 2012, aceptado Abril 2 de 2013, versión final Abril 11 de 2013

RESUMEN: No se conocen estudios de los efectos de las sales usadas en las síntesis sobre la estequiometría final de las ferritas de tipo $M_xFe^{II}_{(1-x)}Fe^{III}O_4$ vía hidroquímica. Realizar la síntesis de ferritas de Pb, Cd y Mn en relación 15:1 Fe^{2+}/M^{2+} variando condiciones del flujo de aire y utilizando nitratos de Pb, Cd y Mn y cloruros de Cd y Mn, ha sido el objetivo del trabajo. Se partió de soluciones de nitratos [$Pb(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ y $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] y cloruros [$CdCl_2 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ y $MnCl_2 \cdot 4H_2O$]. Las estequiometrías conseguidas fueron las mismas ($Pb_{0.04}Fe_{2.96}O_4$, $Cd_{0.06}Fe_{2.94}O_4$, $Mn_{0.12}Fe_{2.88}O_4$) no encontrando dependencia del anión de partida. En las ferritas base ion nitrato, se mostró una tendencia de disminución de Fe^{2+} , con el aumento del flujo de aire. Para las de cadmio y manganeso sintetizadas a partir de cloruro, se observó una disminución mayor de Fe^{2+} que en las obtenidas a partir de nitratos; probablemente debido a la presencia de Cl^- que en medio básico pasa a ClO^- y éstos dan lugar a la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} catalizada por los propios iones Fe^{2+} , Fe^{3+} y Mn^{2+} . Para la ferrita de cadmio se determinaron contenidos de Fe^{2+} mayores a los encontrados en las ferritas de manganeso; posiblemente no se oxidó todo el Fe^{2+} por menor concentración de cloruros (0.018M) que en la de manganeso (0.036M).

PALABRAS CLAVE: ferritas; iones ferrosos; nitratos, cloruros, hipoclorito

ABSTRACT: Studies are not known the effects of the salts used in the syntheses on the final stoichiometry of ferrites of type $M_xFe^{II}_{(1-x)}Fe^{III}O_4$ hydrochemical way. To realise the ferrite synthesis of Pb, Cd and Mn in relation Fe^{2+}/M^{2+} 15:1 being varied conditions of the air flow and using nitrates of Pb, Cd and Mn and chlorides of Cd and Mn, has been the objective of this work. The secured stoichiometries were the same ($Pb_{0.04}Fe_{2.96}O_4$, $Cd_{0.06}Fe_{2.94}O_4$, $Mn_{0.12}Fe_{2.88}O_4$) not finding dependency of the anion to begin with. On ferrites it bases ion nitrate, was a tendency of diminution of Fe^{2+} , with the increase of the air flow. For those of synthesized cadmium and manganese from chloride, a greater diminution of Fe^{2+} than in the obtained ones from nitrates was observed; probably due to the presence of Cl^- that in the middle basic happens to ClO^- and these they give rise to the potential oxidation Fe^{2+} to Fe^{3+} catalyzed by the own ions participant Fe^{2+} , Fe^{3+} and Mn^{2+} in the synthesis. For the cadmium ferrite smaller contents of Fe^{2+} to the found ones in cadmium ferrites were determined from nitrates; possibly all the Fe^{2+} by smaller chloride concentration did not oxidize (0.018M) that in the one of manganese (0.036M) and only incidence the catalytic ion effect Fe^{2+} and Fe^{3+} .

KEY WORDS: ferrites; ferrous ions; nitrate, chlorides, hypochlorite

1. INTRODUCCIÓN

Las ferritas se obtienen mediante diferentes procesos tales como el cerámico, vía sol-gel, coprecipitación,

entre otros [1]. La elección del método de síntesis depende de las características deseadas y adecuadas del sólido para su aplicación. Muchos estudios han estado dirigidos hacia la obtención de ferritas con diversas

propiedades físicas y químicas, por ejemplo altas propiedades magnéticas, alta cristalinidad y elevada área superficial. La ruta de síntesis (en particular la razón $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), tiene un rol importante en las propiedades finales de las ferritas [2].

Existe una amplia variedad de factores que pueden ser ajustados en su obtención, por ejemplo para la preparación de nanopartículas de óxidos de hierro con características deseables (tamaño, características magnéticas o propiedades de superficie); se ha demostrado que ajustando parámetros como el pH, fuerza iónica, temperatura, naturaleza de las sales (percloratos, cloruros y nitratos) o la concentración de radio $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ se pueden obtener partículas de tamaño entre 2 a 17 nm [3]. En este mismo sentido, Ayyappan y col. [4] estudiaron el efecto del tiempo de digestión sobre el tamaño, distribución y propiedades magnéticas de la ferrita de CoFe_2O_4 sintetizada por el método de coprecipitación y descubrieron que el

tamaño de partícula disminuía de 14 a 19 nm conforme la digestión (pH 1.5, temperatura 90°C y agitación 1000 rpm) aumentaba de 1 a 120 min. Por lo que sugirieron que 1 min de digestión es suficiente para obtener nanopartículas de CoFe_2O_4 con la pureza y estequiometría correcta [4]. Sin embargo no se conocen estudios acerca de los efectos de las sales usadas en el proceso de síntesis en la estequiometría final de las ferritas de tipo $\text{M}_x\text{Fe}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4$ sintetizadas por vía hidroquímica. Realizar la síntesis de ferritas de Pb, Cd y Mn en relación 15:1 $\text{Fe}^{2+}/\text{M}^{2+}$ vía hidroquímica variando las condiciones del flujo de aire y utilizando como reactivos nitratos de Pb, Cd y Mn y cloruros de Cd y Mn, ha sido el objetivo de este trabajo.

2. METODOLOGÍA

Se sintetizaron por separado ferritas de Pb, Cd y Mn bajo la metodología reportada y optimizada en trabajos previos [5-7] y que se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Condiciones optimizadas para la síntesis de ferritas metálicas

Relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{M}^{2+}$	Temperatura en $^\circ\text{C}$	Velocidad de agitación rpm	Tiempo en min	Flujo de aire L/min	pH
15:1	60	530	60	0.3; 0.5; 0.7	10±0.2

Nota: M^{2+} , es el metal en estudio (Pb^{2+} , Cd^{2+} y/o Mn^{2+})

Se prepararon muestras sintéticas partiendo de sales de los metales en forma de nitratos [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] y cloruros [$\text{CdCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ y $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]. Las disoluciones fueron preparadas a concentración de 1000 mg/L del ion metálico. Se realizaron los cálculos necesarios para obtener las cantidades requeridas de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para obtener la relación molar 15:1 $\text{Fe}^{2+}/\text{M}^{2+}$ en cada caso.

El procedimiento de síntesis se llevó a cabo en un reactor de 500 mL conectado a un termostato, se adicionaron 250 mL de la solución de Me^{2+} en forma de NO_3^- o Cl^- , de se introdujo a la solución un electrodo combinado (vidrio-Calomell) y un sensor de temperatura. La solución se agitó y se mantuvo a 60°C , posteriormente se adicionaron la cantidades de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, luego de su disolución, se agregaron unas gotas de solución de NaOH 2M y se puso en contacto un flujo de aire, se continuó agregando la solución básica hasta ajustar el pH a 10.0 ± 0.2 durante una hora.

Transcurrido el tiempo de reacción, la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente, posteriormente se filtró a vacío. El sólido se lavó con abundante agua destilada para eliminar los excesos de NaOH y el Na_2SO_4 que se forman. Posteriormente se secó a 100°C en una estufa por 2h. El resto del agua depurada se neutralizó con HCl hasta un pH entre 6-7.5; quedando dispuesta para su vertido.

Se pesaron 0.1g de muestra de cada ferrita, se disolvieron en 5 mL de HCl y se aforaron a 50 mL. De esta solución primaria se tomaron 5mL y se aforaron a 100 mL para ser analizadas Espectroscopía de Emisión Atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP). Para el análisis se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer Óptima 3000. Por otro lado, se llevó a cabo la determinación de Fe^{2+} por el método fotocolorimétrico de la 1-10-fenantrolina por espectrofotometría UV-VIS a 510 nm en un equipo Perkin Elmer Instruments Lambda 40 UV/Vis Spectrometer. Se prepararon

estándares de Fe^{2+} en concentración hasta 0.5 mg. Para las determinaciones se tomaron 5mL de la solución primaria se le agregaron 15 mL de H_2O , 5mL de solución buffer de acetato de amonio/ácido acético ($\text{pH}=4.2$), 5 mL de solución 1-10-fenantrolina (5×10^{-3} M) y 1 mL de HCl concentrado y posteriormente se aforaron a 50 mL.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la tabla 2 se muestran los porcentajes de Fe (total), Fe^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} y Mn^{2+} contenidos en cada ferrita obtenidas a partir de nitratos y a flujos de 0.3, 0.5 y 0.7 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ y calculados según se ha reportado [5-8]. Conociendo el porcentaje de cada elemento en las ferritas de Pb, Cd y Mn se determinó la estequiometría de las mismas, observándose la misma estequiometría para las tres ferritas de cada metal (con base al contenido de Fe total). Sin embargo se observó que varían en el contenido de Fe^{2+} , esto debido a las condiciones de flujo de aire; a mayor flujo de aire existe menor cantidad de Fe^{2+} , ya que la oxidación parcial a

Fe^{3+} durante el proceso de síntesis se ve incrementada a mayor cantidad de oxígeno. La cantidad de metal incorporado (Pb, Cd y Mn) es igual en las tres ferritas de cada metal para las tres condiciones de flujo de aire, es decir, no se aprecian variaciones significativas.

En la figura 1 se muestra como el contenido de Fe^{2+} disminuye conforme el flujo de aire aumenta. Se puede notar que en la ferrita de plomo en un flujo de aire de 0.3 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ tiene mayor contenido de Fe^{2+} en comparación a la de cadmio y está a su vez tiene mayor Fe^{2+} que la de manganeso, la misma tendencia es observada en 0.5 y 0.7 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Esto indica que el manganeso sustituye con mayor facilidad el Fe^{2+} en la ferrita, debido a su tamaño de radio iónico que es menor en comparación a los tamaños de los iones cadmio y plomo y es a su vez similar al del Fe^{2+} . Los sitios que ocupan estos iones metálicos son los octaédricos, es decir sustituyen a los iones Fe^{2+} que ocupan estas posiciones en la espinela inversa lo que concuerda con lo reportado en las bibliografías consultadas [9].

Tabla 2. Condiciones de flujo de aire de las síntesis de ferritas de Cd y Mn utilizando cloruros

Ferrita	Flujo de aire en $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	% Metal (m/m)	%m/m Fe^{2+}	%m/m Fe_{total}	%m/m Fe^{3+}	Fracción Me^{2+}	Fórmula
Pb	0.7	4.11 (0.023)	20.17 (0.098)	68.73 (0.494)	48.56 (0.296)	0.04	$\text{Pb}_{0.04}\text{Fe}_{2.96}\text{O}_4$
	0.5	4.06 (0.015)	21.20 (0.339)	69.06 (0.055)	47.86 (0.197)	0.04	$\text{Pb}_{0.04}\text{Fe}_{2.96}\text{O}_4$
	0.3	3.97 (0.015)	22.79 (0.191)	69.17 (0.067)	46.38 (0.129)	0.04	$\text{Pb}_{0.04}\text{Fe}_{2.96}\text{O}_4$
Cd	0.7	6.03 (0.010)	19.95 (0.041)	68.97 (0.244)	49.02 (0.143)	0.06	$\text{Cd}_{0.06}\text{Fe}_{2.94}\text{O}_4$
	0.5	5.85 (0.003)	19.93 (0.011)	69.13 (0.304)	49.20 (0.158)	0.06	$\text{Cd}_{0.06}\text{Fe}_{2.94}\text{O}_4$
	0.3	5.85 (0.011)	20.94 (0.074)	69.12 (0.057)	48.18 (0.066)	0.06	$\text{Cd}_{0.06}\text{Fe}_{2.94}\text{O}_5$
Mn	0.7	12.09(0.000)	19.08 (0.012)	68.85 (0.026)	49.77 (0.019)	0.12	$\text{Mn}_{0.12}\text{Fe}_{2.88}\text{O}_4$
	0.5	11.85(0.000)	19.46 (0.053)	68.34 (0.095)	48.88 (0.074)	0.12	$\text{Mn}_{0.12}\text{Fe}_{2.88}\text{O}_4$
	0.3	11.86(0.000)	20.33 (0.044)	68.76 (0.269)	48.43 (0.157)	0.12	$\text{Mn}_{0.12}\text{Fe}_{2.88}\text{O}_5$

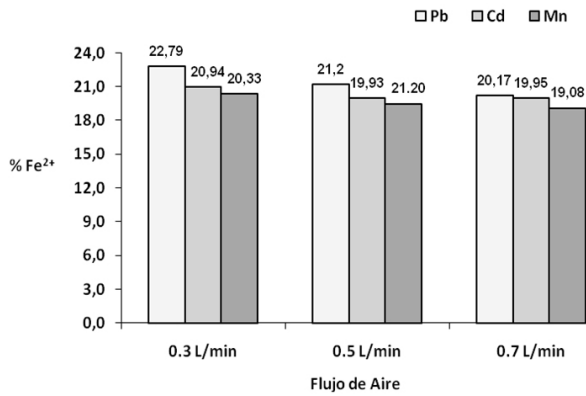


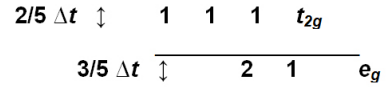
Figura 1. %Fe²⁺ en las ferritas de Pb, Cd y Mn (a partir de nitratos) a 0.3, 0.5 y 0.7 LPM.

Esto es explicado aplicando la teoría de estabilización del campo cristalino y el desdoblamiento energético de los orbitales “d” (Δ) en un campo octaédrico o tetraédrico y calculando las energías de estabilización de los respectivos campos cristalinos (EECC). Se puede observar en la figura 2, los cálculos para el ion Fe²⁺, el cual no muestra preferencia por ninguna de las posiciones antes indicadas, resultando que la energía requerida para su estabilización en cualquier campo cristalino es la misma, EECC = 2/5 Δ₀. Para el Mn²⁺ (3d⁵) por su parte, se requiere menor energía (EECC = 0 Δ₀) para su estabilización en un campo cristalino octaédrico. De manera similar sucede para los iones Cd²⁺ (4d¹⁰) y Pb²⁺ (5d¹⁰). Esto permite atribuir que en efecto la orientación preferencial de estos iones, es hacia el octaedro [10-11], de donde es sustituido el

Fe²⁺. En la figura 3 se presenta el contenido de Fe³⁺ con respecto al flujo de aire en las ferritas sintetizadas.

Para Fe²⁺ (3d⁶)

Campo Tetraédrico



$$\begin{aligned} EECC &= 3(3/5) \Delta t - 3(2/5) \Delta t \\ EECC &= 3/5 \Delta t \approx 2/5 \Delta_0 \end{aligned}$$

Campo Octaédrico

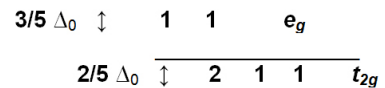


Figura 2. Estabilidad del campo cristalino para Fe²⁺.

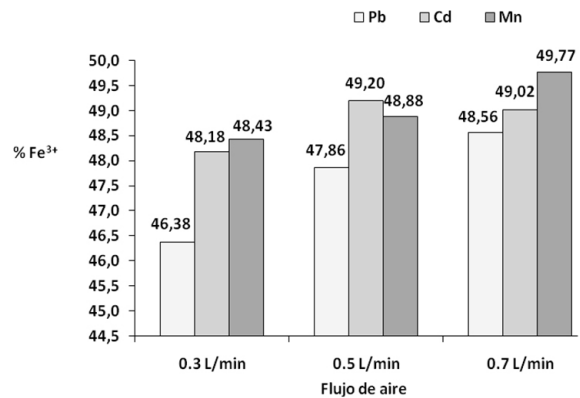


Figura 3. % Fe³⁺ en las ferritas de Pb, Cd y Mn (a partir de nitratos) a 0.3, 0.5 y 0.7 LPM.

Tabla 3. Condiciones de flujo de aire de las síntesis de ferritas de Cd y Mn utilizando cloruros.

Ferrita	Flujo de aire en L.min ⁻¹	% Metal (m/m)	%m/m Fe ²⁺	%m/m Fe _{total}	%m/m Fe ³⁺	Fracción Me ²⁺	Fórmula
Cd	0.7	5.94(0.075)	18.38(0.010)	68.93 (0.248)	50.55 (0.129)	0.06	Cd _{0.06} Fe _{2.94} O ₄
	0.5	5.85(0.003)	13.47(0.117)	69.13 (0.304)	55.66 (0.211)	0.06	Cd _{0.06} Fe _{2.94} O ₅
	0.3	5.85(0.011)	17.49(2.264)	69.12 (0.057)	51.63 (1.161)	0.06	Cd _{0.06} Fe _{2.94} O ₆
Mn	0.7	12.09 (0.000)	<LD	68.81 (0.129)	68.81 (0.129)	0.12	Mn _{0.12} Fe _{2.88} O ₄
	0.5	11.85 (0.000)	<LD	68.36 (0.095)	68.36 (0.095)	0.12	Mn _{0.12} Fe _{2.88} O ₅
	0.3	11.85 (0.000)	<LD	68.77 (0.213)	68.77 (0.213)	0.12	Mn _{0.12} Fe _{2.88} O ₆

Para las ferritas sintetizadas a partir de las sales de cloruro de Cd^{2+} o Mn^{2+} , se exponen los valores obtenidos en la tabla 3. El % de Cd y Mn incorporado en estas ferritas es similar al incorporado en las ferritas que se obtuvieron por sales de nitrato. Presentan la misma composición estequiométrica, pero el contenido de Fe^{2+} es distinto. En la ferrita de cadmio se observa que el contenido de este metal es ligeramente menor y no disminuye en cuanto aumenta el flujo de aire (figura 4). En la ferrita de manganeso el Fe^{2+} es menor al límite de detección (LD), es decir todo el Fe^{2+} se oxidó a Fe^{3+} .

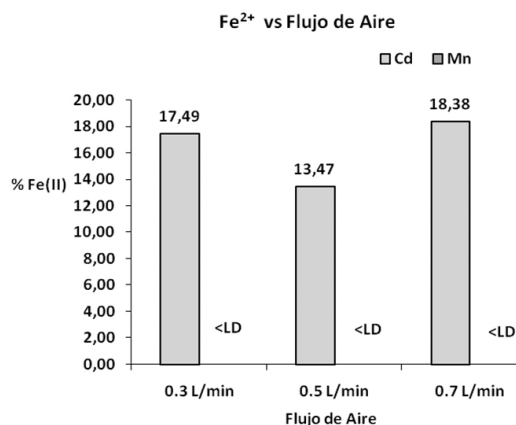
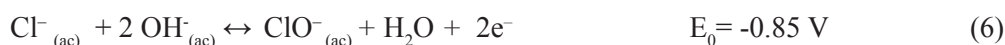
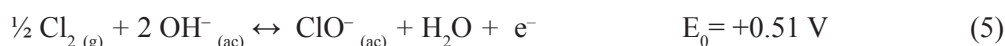
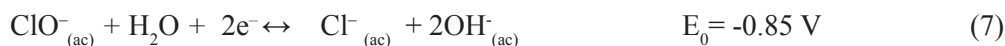


Figura 4. % Fe^{2+} en las ferritas de Cd y Mn (a partir de cloruros) a 0.3, 0.5 y 0.7 LPM.

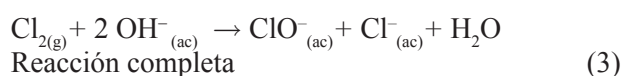
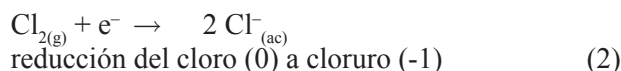
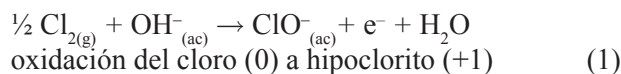


Puede considerarse que la formación de ClO^- es catalizada por la propia presencia de los iones Fe^{2+} (los cuales son agregados durante la síntesis de las ferritas) y esto coincide con lo señalado por Brown y Salle [13]. La ecuación (6) en forma invertida regenera los iones cloruros iniciales tras la reducción



De la reacción anterior (9) se puede entender que el ión Fe^{2+} que fue sustituido por el ión Me^{2+} (Cd^{2+} y Mn^{2+} en este caso) durante la formación de la ferrita, es oxidado

La ausencia de Fe^{2+} en la ferrita de manganeso a partir de cloruros probablemente se deba a que el Cl_2 así como los otros halógenos puede oxidarse y reducirse a sí mismo en medio básico, en lo que se conoce como el fenómeno de *dismutación*. La ecuación (1) es dependiente del pH, en tanto que la ecuación (2) no lo es, resultando el proceso total en la ecuación (3) [12].



Al analizar la ecuación (2) en el sentido de la oxidación de iones Cl^- (ecuación 4), es factible explicar que en Potenciales redox Cl^- a Cl_2 en medio fuertemente básico ($\text{pH}=10.00 \pm 0.20$) se formen pequeñas cantidades de Cl_2 que queden disueltas en el medio acuoso y que a su vez se oxidan rápidamente a ion hipoclorito (ecuación 5) dando una reacción total de oxidación de iones cloruro en medio básico hasta iones hipoclorito (ecuación 6):

de los iones hipoclorito (ecuación 7) a expensa de la oxidación de los iones Fe^{2+} (ecuación 8). La ecuación (9) representa el proceso total que permite explicar las bajas concentraciones de Fe^{2+} en la formación de ferritas de metales al partir de sales en forma de cloruros en función de la espontaneidad [14]:

a ión Fe^{3+} y con ello se reduce la potencial formación de magnetita (Fe_3O_4) y predeciblemente dando lugar a la formación de gohetita (FeOOH). Según el diagrama

de Pourbaix para las especies de cloro (figuras 5 y 6, según concentración de Cl^- en la ferrita de Cd^{2+} y Mn^{2+} , respectivamente) se puede apreciar la potencialidad del equilibrio representado en la ecuación (6) [15]. En combinación con el diagrama de Pourbaix para las especies de hierro de la figura 7 se puede entender la ecuación 9.

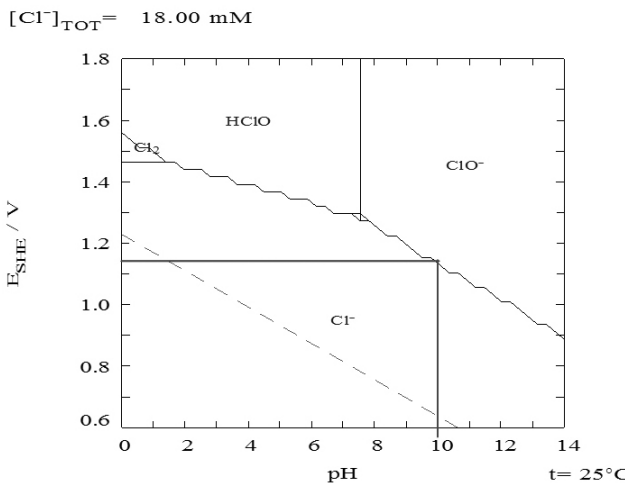


Figura 5. Diagrama de Pourbaix para especies de cloro considerando una $[\text{Cl}^-]_{\text{TOT}} = 18.00 \text{ mM}$ a $T = 25^\circ\text{C}$ para la ferrita de cadmio (cloruros).

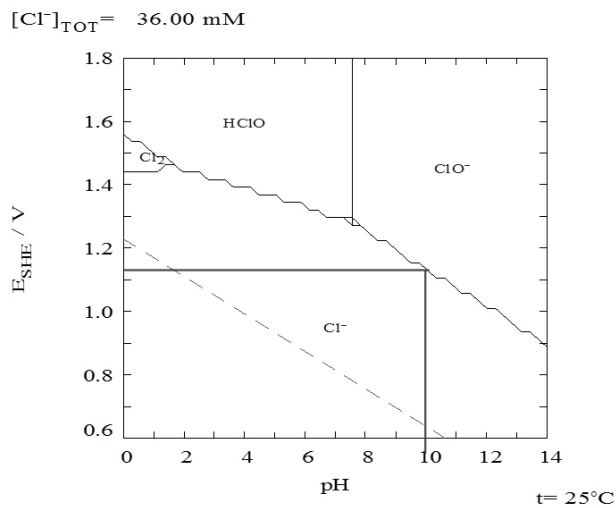


Figura 6. Diagrama de Pourbaix para especies de cloro considerando una $[\text{Cl}^-]_{\text{TOT}} = 36.00 \text{ mM}$ a $T = 25^\circ\text{C}$ para la ferrita de manganeso (cloruros).

Es posible que para el caso de la ferrita de manganeso, el ion Mn^{2+} actuó inicialmente como catalizador junto al ion férrico formado [16-17], lo que explicaría que cinéticamente ocurra la ecuación (4) a mayor velocidad debido a la formación de Cl_2 disponible, por tanto a

mayor concentración de ClO^- (ecuación 5) y mayor potencialidad de oxidación de los iones Fe^{2+} a Fe^{3+} . Esto podría explicar una probable formación de una ferrita de manganeso de tipo $\text{Mn}_x\text{Fe}^{(\text{III})}_{3-x}\text{O}_4$; es decir en ausencia de Fe^{2+} .

Finalmente podemos observar en la figura 8 los contenidos de Fe^{3+} en las ferritas de cadmio y manganeso a los diferentes flujos de aire. Para la ferrita de cadmio el % Fe^{3+} varía significativamente sin seguir una tendencia clara. Por otro lado, la ferrita de manganeso el % Fe^{3+} es prácticamente igual al Fe_{total} determinado por ICP.

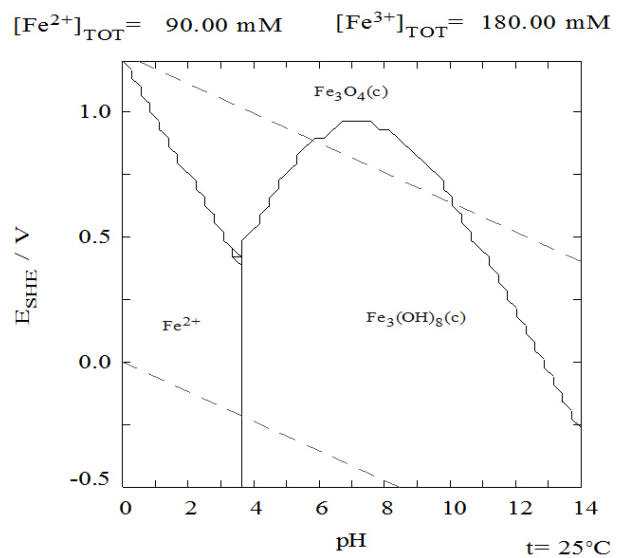


Figura 7. Diagrama de Pourbaix para especies de cloro considerando $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{TOT}} = 90 \text{ mM}$ y $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{TOT}} = 180 \text{ mM}$ a $T = 25^\circ\text{C}$ para la ferrita de cadmio y manganeso (cloruros).

4. CONCLUSIONES

Se sintetizaron ferritas de plomo cadmio y manganeso para evaluar la incidencia de los aniones nitrato y cloruro bajo condiciones optimizadas previamente, sin embargo se variaron las condiciones de flujo de aire y el anión en la sal de partida. En las ferritas de plomo, cadmio y manganeso del ion nitrato, se mostró una tendencia de disminución de Fe^{2+} , con el aumento del flujo de aire de 0.3 a 0.7 LPM. Para las ferritas de cadmio y manganeso sintetizadas a partir de las sales de cloruro, se observó una disminución mayor de Fe^{2+} que en las ferritas obtenidas a partir de nitratos. Probablemente debido a la presencia de cloruros que en medio básico pueden convertirse a ClO^- y éste de

lugar a la oxidación potencial Fe^{2+} a Fe^{3+} catalizada por los propios iones Fe^{2+} , Fe^{3+} y Mn^{2+} participantes en la síntesis. Para la ferrita de cadmio se determinaron contenidos de Fe^{2+} menores a los encontrados en las ferritas de cadmio a partir de nitratos, posiblemente no se oxidó todo el Fe^{2+} ya que había una menor concentración de cloruros (0.018M) que en la ferrita de manganeso (0.036M) y sólo se considera el efecto catalítico de iones Fe^{2+} y Fe^{3+} (ausentes en este caso los iones Mn^{2+}). Se puede concluir que el cambio de las soluciones de nitrato a cloruro de cadmio y manganeso en la síntesis de ferritas metálicas de tipo $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ por vía hidroquímica, tiene un efecto en la disminución de Fe^{2+} mayor que en las ferritas obtenidas por sales de nitrato. Este hecho fue más notable en la ferrita de manganeso, en la cual se observó que prácticamente todo el Fe^{2+} se oxidó a Fe^{3+} .

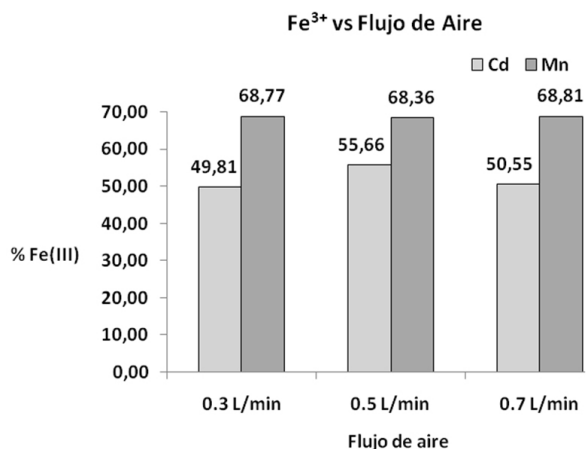


Figura 8. % Fe^{3+} en las ferritas de Cd y Mn (a partir de cloruros) a 0.3, 0.5 y 0.7 LPM.

REFERENCIAS

- [1] Morán, E., Blesa, M. C., Medina, M. E., Tornero, J. D., Menéndez, N. and Amador, U., Nonstoichiometric Spinel Ferrites Obtained from $\alpha\text{-NaFeO}_2$ via Molten Media Reactions, *Inorg. Chem.*, 41(23), pp 5961–5967, 2002.
- [2] Sivakumar, M., Takami, T., Ikuta, H., Towata, A., Yasui, K., Tuziuti, T., Kozuka, T., Bhattacharya, D. and Lida, Y., Fabrication of Zinc Ferrite Nanocrystals by Sonochemical Emulsification and Evaporation: Observation of Magnetization and Its Relaxation at Low Temperature, *J. Phys. Chem. B.*, 110(31), pp. 15234-15243, 2006.
- [3] Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Elst, L.V. and Muller, R. N., Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications, *Chem. Rev.*, 108(6), pp. 2064-2110, 2008.
- [4] Ayyappan, S., Philip, J. and Raj, B., Effect of Digestion Time on Size and Magnetic Properties of Spinel CoFe_2O_4 Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.*, 113(2), pp. 590-596, 2009.
- [5] Prieto, F., Rodríguez, J. A., Castañeda, A. y Barrado, E., Síntesis hidrotermal de ferritas de plata. Una opción para depurar aguas residuales y recuperar plata en la industria minera. *Rev. LatinAm. Met. Mat.*, 22(2), pp. 26-37, 2002.
- [6] Prieto, F., Sánchez, F., Méndez, M. A., García, G. y Gordillo, A. J., Obtención y caracterización de ferritas de manganeso por mecanosíntesis. *Boletín de la Sociedad Geológica de México*, 59(1), pp.125-132, 2007.
- [7] Barrera, G., Prieto, F., Méndez, M. A., Bolarín, A. M. y Sánchez, F., Obtención por vía hidroquímica de ferritas de manganeso, *Revista Lat Amer de Met y Mat. Venezuela*, 27(2), pp. 95-105, 2007.
- [8] Prieto, F., Gordillo, A. J., Rivera, E. y Méndez, M. A., Evaluación de ferritas de Níquel y Manganeso obtenidas por mecanosíntesis. *Revista DyNA, Revista de la Facultad de Minas. Universidad Nacional de Colombia*, 158, pp. 55-68, 2009.
- [9] Li, F., Liu, J., Evans, D. G. and Duan, X., Stoichiometric Synthesis of Pure MFe_2O_4 (M= Mg, Co, and Ni) Spinel Ferrites from Tailored Layered Double Hydroxide (Hydrotalcite-Like) Precursors, *Chem. Mater.*, 16 (8), pp. 1597-1602, 2004.
- [10] Rohrer, G. S. Structure bonding in crystalline materials, Cambridge University Press, 2001, p. 306.
- [11] Silberberg, M. S. Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change. New York: Mc Graw Hill Company, 1028-1034, 2006.
- [12] <http://www.oaq.uba.ar/Labescuela/Exp-10.htm>, (consultada el 25-03-2009)
- [13] Brown, Glenn; Sallee, Eugene M., Química cuantitativa, Editorial Reverte, p. 322, 1977.
- [14] Alonso, M. G., Arnaud, M. R. y Rojas, R., Higiene y Sanidad Ambiental, 4: pp. 98-105, 2004.
- [15] Schweitzer, G. K. and Pesterfield, L. L., The aqueous chemistry of the elements, Oxford University Press Inc. 2010

[16] Herranz, T., Rojas, S., Ojeda, M., Prez-Alonso, F. J. P. Terreros, K., Pirola, J. L. and Fierro, G., Fe–Mn Mixed Oxides Prepared by Microemulsion, *Chem. Mater.*, 18(9), 2364-2375, 2006.

[17] Wu, Z., B. Jiang, Y., Liu, H. and Wang, R., Jin, Study of Manganese/Titania-Based Catalysts for Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃, *Environ. Sci. Technol.*, 41(16), pp. 5812-5817, 2007.